



**TERMODINÂMICA E O USO EFICIENTE DE RECURSOS:
ANÁLISE EXERGÉTICA DE UMA BIORREFINARIA DE CANA-DE-
AÇÚCAR.**

Rubéria da Silva Caminha de Menezes

Orientador: Armando A. Caldeira Pires

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO-2015

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PUBLICAÇÃO: ENM.TD-33/2015**

**TERMODINÂMICA E O USO EFICIENTE DE RECURSOS: ANÁLISE
EXERGÉTICA DE UMA BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR.**

RUBÉRIA DA SILVA CAMINHA DE MENEZES

TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DO PRÉ-REQUISITO NECESSÁRIO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA
EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR:



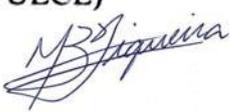
Prof. Armando Caldeira Pires, Dr. (ENM-UnB)
(ORIENTADOR)



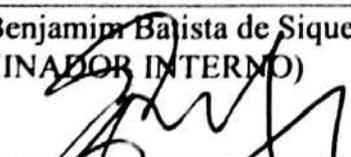
Andréa Cristina dos Santos, Dr^a. (ENP-UnB)
(EXAMINADORA EXTERNA)



Lutero Carmo de Lima, Dr. (FIS-UECE)
(EXAMINADOR EXTERNO)



Mário Benjamin Batista de Siqueira, Dr. (ENM-UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)



Taygoara Belarmino de Oliveira, Dr. (ENM-UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

BRASÍLIA/DF, 04 DE DEZEMBRO DE 2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

St S. CAMINHA DE MENEZES, RUBÉRIA
TERMODINÂMICA E O USO EFICIENTE DE RECURSOS:
ANÁLISE EXERGÉTICA DE UMA BIORREFINARIA DE CANA-DE
AÇÚCAR. / RUBÉRIA S. CAMINHA DE MENEZES; orientador
ARMANDO AZEVEDO CALDEIRA PIRES. -- Brasília, 2015.
105 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Ciências Mecânicas)
-- Universidade de Brasília, 2015.

1. USINA SUCROALCOOLEIRA. 2. BIORREFINARIA
SUCROALCOOLEIRA. 3. EXERGIA. 4. POLIGERAÇÃO. I.
AZEVEDO CALDEIRA PIRES, ARMANDO, orient. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MENEZES, R.S.C. (2015). *Termodinâmica e o uso eficiente de recursos: análise exergética de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar*. Publicação ENM.TD-33/2015. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, 105p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Rubéria da Silva Caminha de Menezes.

TÍTULO: Termodinâmica e o uso eficiente de recursos: análise exergética de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar.

GRAU: Doutora

ANO: 2015

É concedida à Universidade Brasília permissão para reproduzir cópia desta tese de doutorado, para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Rubéria da Silva Caminha de Menezes

ruberiacaminha@yahoo.com.br

À Maria do Livramento da Silva Caminha de Menezes (in memoriam)

&

Francisco Rubens Caminha de Menezes (in memoriam)

Meus pais, porque o suor de seus rostos não foi em vão!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por me dar forças e alegria para viver cada dia.

Ao meu pai, Francisco Rubens Caminha de Menezes (*in memoriam*), por ter me ensinado a ser simples e ter me mostrado desde cedo o valor da educação.

À minha mãe, Maria do Livramento da Silva Caminha de Menezes (*in memoriam*), por ter me ensinado a ser forte e a superar os desafios de cada dia com determinação, coragem e sempre com um sorriso nos lábios, a ter objetivos e a lutar por eles.

À minha filha, Mabelle Caminha Marques, por ser toda minha razão de viver e por ser a fonte de energia inesgotável que move minha vida.

À minha irmã, Olga Rubênia da Silva Caminha de Menezes, pela ajuda na melhoria da qualidade deste texto, por me ajudar a superar as dificuldades e por caminhar sempre ao meu lado.

Agradeço ao professor Armando Caldeira Pires não só por ter sido um excelente orientador, mas principalmente por ser extremamente humano. Por ter sido compreensivo, paciente e por ter confiado em mim. Esta lição eu levarei sempre comigo.

Aos demais professores do Departamento de Ciências Mecânicas- UnB, com quem tive oportunidade de aprender.

Ao colega, Marcelo Carvalho Brasil de Souza, com quem compartilhei um pouco do meu conhecimento, pela ajuda na confecção das figuras deste trabalho e aos demais colegas pelos minutos de descontração em meio às horas de concentração.

Aos professores membros da banca examinadora deste trabalho, pela disponibilidade e pela ajuda na melhoria do mesmo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço a mim mesma por não ter abandonado este objetivo em meio às dificuldades que apareceram.

RESUMO

Termodinâmica e o uso eficiente de recursos: análise exergética de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar.

A Termodinâmica pode ser utilizada para analisar a sustentabilidade de sistemas da Ecologia Industrial com relação ao consumo de recursos. Este trabalho visa caracterizar como a ferramenta exergia opera para tal finalidade. O conceito de biorrefinaria visa substituir as refinarias de petróleo através da redução da intensidade de combustíveis fósseis em diferentes áreas de produção. O estudo de caso confrontou a tecnologia de uma Usina Sucroalcooleira Tradicional que produz açúcar, álcool e eletricidade com três cenários de Biorrefinarias Sucroalcooleiras, que além dos produtos tradicionais produzem bio-óleo, biogás, biofertilizantes, ácido levulínico, ácido fórmico e algas secas a fim de responder qual tecnologia é mais eficiente na utilização dos recursos de biomassa. Esta comparação torna-se importante, pois, à medida que novos processos industriais são incorporados mais recursos são consumidos, mais resíduos e emissões podem vir a ser lançadas no ambiente. Uma análise econômica dos produtos também foi realizada. A eficiência exergética total da Usina Tradicional foi de 43,5%. Nas simulações da mesma usina como uma biorrefinaria, as eficiências exergéticas obtidas foram de 82%, 82% e 81%, respectivamente, para o primeiro, o segundo e o terceiro cenário. O setor onde há produção de ácido levulínico e ácido fórmico foi identificado como o maior destruidor de exergia, com eficiência de apenas 15%. Economicamente, o segundo cenário é o mais vantajoso.

Palavras-chave: Usina Sucroalcooleira. Biorrefinaria Sucroalcooleira. Exergia. Poligeração.

ABSTRACT

Thermodynamics and the efficient use of resources: Exergy analysis of a sugarcane biorefinery.

Thermodynamics can be used to examine the sustainability of the industrial ecology systems regarding to resource consumption. This work aims to characterize as exergy tool operates for this purpose. The biorefinery concept aims to replace petroleum refineries by reducing the intensity of fossil fuels in different areas of production. This case study confronted the technology of Traditional Sugarcane-Alcohol Plant that produces sugar, ethanol and electricity with three scenarios of Sugarcane-Alcohol Biorefineries, which in addition to traditional products produce bio-oil, biogas, bio-fertilizer, levulinic acid, formic acid and dried algae in order to answer which technology is more efficient in the use of biomass resources. This comparison is important because, as new industrial processes are incorporated more resources are consumed, more waste and emissions might be released into the environment and more entropy might be generated. An economic analysis of products was also performed. The exergy efficiency of the traditional power plant was 43,5%. In the simulations of the same plant as a biorefinery, the exergetic efficiencies obtained were 82%, 82% and 81%, respectively, for the first, second and third scenario. The sector where there is production of levulinic acid and formic acid was identified as the most destructive of exergy, with only 15% of efficiency. Economically, the second scenario was more advantageous.

Keywords: Sugarcane-alcohol power plant. Sugarcane-alcohol biorefinery. Exergy. Polygeneration.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 TERMODINÂMICA E A ECOLOGIA INDUSTRIAL	2
1.1.1 CONSUMO DE RECURSOS	2
1.1.2 EXERGIA E ANÁLISE EXERGÉTICA	4
1.2 TERMODINÂMICA E A SUSTENTABILIDADE.....	5
1.2.1 MÉTRICA BASEADA EM ENTROPIA.....	7
1.3 TERMODINÂMICA E A AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS.....	7
1.4 BIORREFINARIA	9
1.4.1 BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR	10
1.5 OBJETIVOS.....	11
1.6 METODOLOGIA	12
1.7 ESTRUTURA DA TESE	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 EXERGIA E CONTABILIZAÇÃO DE RECURSOS.....	14
2.2 EXERGIA E SUSTENTABILIDADE.....	16
2.3 EXERGIA E AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA	18
2.4 BIORREFINARIAS.....	18
2.4.1 BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR	20
2.5 ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA A BIOCMBUSTÍVEIS E BIORREFINARIAS.....	21
3. MODELAGEM TECNOLÓGICA.....	23

3.1 CARACTERIZAÇÃO DE UMA BIORREFINARIA SUCROALCOOLEIRA	23
3.1.1 BIOPRODUTOS.....	24
3.1.2 COMBUSTÍVEIS DE PRIMEIRA GERAÇÃO	24
3.1.3 COMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO.....	25
3.1.4 COMBUSTÍVEIS DE TERCEIRA GERAÇÃO	25
3.2 DESCRIÇÃO DE UMA USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL.....	26
3.2.1 SETOR 1 DA USINA TRADICIONAL	27
3.2.2 SETOR 2 DA USINA TRADICIONAL	28
3.3 DESCRIÇÃO DE UMA BIORREFINARIA SUCROALCOOLEIRA.....	28
3.3.1 SETOR 1 DA BIORREFINARIA: PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SORGO SACARINO.....	32
3.3.2 SETOR 2 DA BIORREFINARIA: TRANSPORTES.....	32
3.3.3 SETOR 3 DA BIORREFINARIA: DA RECEPÇÃO À FÁBRICA DE ETANOL E AÇÚCAR....	34
3.3.4 SETOR 4 DA BIORREFINARIA: USINA TERMELÉTRICA.....	34
3.3.5 SETOR 5 DA BIORREFINARIA: UNIDADE DE TRATAMENTO DOS VAPORES DE COMBUSTÃO.....	35
3.3.6 SETOR 6 DA BIORREFINARIA: BIODIGESTOR ANAERÓBICO	37
3.3.7 SETOR 7 DA BIORREFINARIA: PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR ALGAS	38
3.3.8 SETOR 8 DA BIORREFINARIA: SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES DO BAGAÇO	41
3.3.9 SETOR 9 DA BIORREFINARIA: TRANSFORMAÇÃO DA HEMICELULOSE	44
3.3.10 SETOR 10 DA BIORREFINARIA: TRANSFORMAÇÃO DA CELULOSE	45
3.3.11 SETOR 11 DA BIORREFINARIA: TRANSFORMAÇÃO DA LIGNINA.....	48
3.3.12 SETOR 12 DA BIORREFINARIA: ESTUFA HIDROPÔNICA.....	49
3.4 ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA ÀS USINAS SUCROALCOOLEIRAS	49
3.4.1 EXERGIA DE UMA SUBSTÂNCIA DE PROCESSO INDUSTRIAL.....	50
3.4.2 EXERGIA QUÍMICA.....	51
3.4.3 EXERGIA FÍSICA DA BIOMASSA.....	52
3.4.4 BALANÇO EXERGÉTICO.....	52

3.4.5 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA.....	53
3.4.6 BALANÇO EXERGÉTICO DE UMA USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL	54
3.4.7 BALANÇO EXERGÉTICO DE UMA BIORREFINARIA SUCROALCOOLEIRA	56
4. ESTUDO DE CASO	59
4.1 DESCRIÇÃO DA USINA JALLES MACHADO	59
4.1.1 DESCRIÇÃO DO SETOR A	59
4.1.2 DESCRIÇÃO DO SETOR B.....	61
4.2 ANÁLISE EXERGÉTICA DA USINA JALLES MACHADO S/A.....	63
4.2.1 SETOR A.....	63
4.2.2 SETOR B	63
4.3 ANÁLISE EXERGÉTICA DA USINA JALLES MACHADO COMO UMA BIORREFINARIA	64
4.3.1 BIO 1.....	64
4.3.2 BIO 2.....	65
4.3.3 BIO 3.....	65
4.3.4 DIVISÃO DOS SETORES	65
4.4 ANÁLISE COMPARATIVA	74
4.4.1 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA INTEGRADA.....	78
4.4.2 EMISSÃO TOTAL DE CO ₂	79
4.4.3 USO E PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	80
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	83
APÊNDICE A: EXERGIA QUÍMICA DO BIO-ÓLEO E DAS ALGAS SECAS	85
APÊNDICE B: ESTIMATIVA DA EXERGIA FÍSICA DE RECURSOS EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO.	88
APÊNDICE C: ANÁLISE DAS RECEITAS DOS PRODUTOS.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fluxo exergético e fluxo energético.	5
Figura 2: Número de artigos sobre exergia e meio ambiente por número de artigos sobre energia por ano.....	17
Figura 3: Esquema de conversão de biomassa em uma biorrefinaria.	23
Figura 4: Fluxograma de produtos em uma usina sucroalcooleira tradicional.....	27
Figura 5: Exemplo de fluxograma de produtos e processos em uma biorrefinaria sucroalcooleira.	31
Figura 6: Esquema de transformação de microalga em biocombustíveis.	40
Figura 7: Esquema de extração de lignina e celulose do bagaço da cana-de-açúcar	44
Figura 8: Processo de hidrólise ácida catalítica da hemicelulose.....	45
Figura 9: Esquema de reação da hidrólise ácida da celulose para ácido levulínico.	46
Figura 10: Derivados potencialmente interessantes do ácido levulínico.	47
Figura 11: Fluxograma GaBi da fase industrial do processo produtivo da Usina Jalles Machado.....	62
Figura 12: Fluxos exergéticos integrados da Usina Jalles Machado.....	64
Figura 13: Principais fluxos exergéticos do Setor A de BIO-1, 2 e 3.	66
Figura 14: Eficiência exergética de Usinas Termelétricas.	68
Figura 15: Comparação entre emissões da Termelétrica Tradicional e das Biorrefinarias.	69
Figura 16: Principais fluxos exergéticos do Setor C de BIO-1, 2 e 3.	70
Figura 17: Principais fluxos exergéticos do Setor D de BIO 2 e 3.	71
Figura 18: Principais fluxos exergéticos do Setor E de BIO-1 e BIO-2.	72
Figura 19: Principais fluxos exergéticos do Setor F de BIO-1 e BIO-2.....	73
Figura 20: Fluxos exergéticos integrados de BIO-1.....	75
Figura 21: Fluxos exergéticos integrados de BIO-2.....	76
Figura 22: Fluxos exergéticos integrados de BIO-3.....	77
Figura 23: Eficiência exergética de produtos e irreversibilidades.	78
Figura 24: Eficiência exergética (%) do setor industrial de diversos países.	79
Figura 25: Emissões totais de CO ₂	80
Figura 26: Demanda por energia elétrica.	81
Figura 27: Consumo de eletricidade por setor.	81
Figura 28: Análise econômica integrada dos setores.	95
Figura 29: Receita dos produtos da Jalles Machado e dos cenários de Biorrefinaria.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composições mais comuns do transporte de cana-de-açúcar.	33
Tabela 2: Exergia química dos materiais utilizados.....	51
Tabela 3: Comparação entre os principais fluxos exergéticos do Setor B.	67
Tabela 4: Dados utilizados no cálculo da exergia química do Bio-Óleo.	86
Tabela 5: Dados utilizados no cálculo da exergia química das Algas Secas.....	87
Tabela 6: Produtividade, produção e receita do etanol anidro, etanol hidratado e do açúcar. .	91
Tabela 7: Produtividade, produção e receitas da Alga Chrorella Seca para os cenários avaliados.	92
Tabela 8: Produtividade, produção e receitas do Bio-óleo para os cenários avaliados.....	92
Tabela 9: Produtividade, produção e receitas do Biogás para os cenários avaliados.....	92
Tabela 10: Produtividade, produção e receitas do Biofertilizante para os cenários avaliados.	93
Tabela 11: Produtividade, produção e receitas da Hemicelulose Solubilizada para os cenários avaliados.	93
Tabela 12: Produtividade, produção e receitas do Ácido Levulínico para os cenários avaliados.	94
Tabela 13: Produtividade, produção e receitas do Ácido Fórmico para os cenários avaliados.	94

LISTA DE SÍMBOLOS

C_p	Calor específico
Ex	Exergia
$Ex_{\acute{a}c,f\acute{o}rm.}$	Exergia do ácido fórmico
$Ex_{\acute{a}c,levul.}$	Exergia do ácido levulínico
$Ex_{hemicelulose}$	Exergia da hemicelulose
Ex_{CO_2}	Exergia do dióxido de carbono
$Ex_{açúcar}$	Exergia do açúcar
$Ex_{bagaço}$	Exergia do bagaço da cana-de-açúcar
Ex_{cana}	Exergia da cana-de-açúcar
$Ex_{celulose}$	Exergia da celulose
Ex_{cin}	Exergia cinética
$Ex_{cond.}$	Exergia do vapor condensado
$Ex_{elet.}$	Exergia da eletricidade
Ex_{entra}	Exergia dos fluxos de entrada
Ex_{etanol}	Exergia do etanol
Ex_{fis}	Exergia física
Ex_{fleg}	Exergia da flegmaça
$Ex_{lignina}$	Exergia da lignina
Ex_{pot}	Exergia potencial
Ex_{prod}	Exergia dos produtos
Ex_{qui}	Exergia química
Ex_{res}	Exergia dos resíduos
Ex_{sorgo}	Exergia do sorgo
Ex_{vapor}	Exergia do vapor d'água
$Ex_{vinhaça}$	Exergia da vinhaça
I	Irreversibilidades
P	Pressão
P_0	Pressão inicial
T	Temperatura
T_0	Temperatura inicial

x_i	Fração de massa
η	Eficiência energética
ψ	Eficiência exergetica

LISTA DE ABREVIATURAS

DQO	Demanda Química por Oxigênio
EI	Ecologia Industrial
PLT	Primeira Lei da Termodinâmica
SLT	Segunda Lei da Termodinâmica

1. INTRODUÇÃO

Sociedades modernas e industrializadas extraem, gastam e expõem uma quantidade massiva de recursos naturais. Embora tal consumo tenha criado um alto nível de riqueza material para alguns, muitas das crises ambientais regionais e globais que combatemos atualmente estão fortemente relacionadas com as altas taxas antropogênicas de depleção de recursos.

Os sistemas industriais são responsáveis por grande parte do consumo e subsequente depleção de recursos materiais e energéticos. Utilizar uma métrica capaz de prever os impactos ambientais do uso dos recursos em tais sistemas pode levar a sociedade a desenvolver padrões de produção e consumo mais sustentáveis e assim evitar crises ambientais futuras.

Este trabalho está interessado em caracterizar como a Termodinâmica pode ser utilizada para avaliar a sustentabilidade ambiental do consumo de recursos em processos industriais. Assim, através de um estudo piloto, este trabalho irá confrontar uma antiga tecnologia (Usina Sucroalcooleira Tradicional) com novas tecnologias (Biorrefinarias Sucroalcooleiras) a fim de responder qual é mais eficiente no consumo dos recursos de biomassa. É também interesse deste trabalho descobrir as margens máximas de melhorias da utilização de recursos para uma dada tarefa, independentemente da tecnologia utilizada para realizá-la.

Destaca-se que até o momento a sustentabilidade ambiental de um modelo de biorrefinaria de cana-de-açúcar com ênfase na Ecologia Industrial que contemple produção de eletricidade, biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração, bem como, bioprodutos não foi estudada sob a ótica da análise exérgica. Também não foram encontrados na literatura estudos sobre a eficiência exérgica de processos de transformação de bagaço da cana-de-açúcar em bioprodutos. Isto faz deste trabalho um diferencial.

1.1 TERMODINÂMICA E A ECOLOGIA INDUSTRIAL

Esforços para reduzir o esgotamento de recursos e movimentos em direção a padrões de uso mais sustentáveis tem se intensificado devido ao campo de estudo chamado Ecologia Industrial (EI).

A Ecologia Industrial apresenta-se como uma área de estudo que considera em conjunto a atividade industrial e o meio ambiente. Ela contempla a prevenção da poluição reduzindo o consumo de matérias-primas, água, energia e a devolução de resíduos para o ambiente. Ela enfatiza processos integrados da produção, onde os resíduos gerados em um processo sirvam de matéria-prima em outro, ou mesmo, sejam utilizados como subprodutos em outra indústria ou processo. Portanto, considera a reciclagem externa dentre as últimas opções.

O sistema de interesse da EI envolve a interação entre processos ecológicos, econômicos, industriais e sociais, por isso, ela é de natureza altamente interdisciplinar. A Termodinâmica pode ser utilizada para analisar estes sistemas, desde que seja definido claramente o sistema sobre estudo, e desde que os focos principais sejam os materiais e as transformações de energia (BAKSHI; GUTOWSKI; SEKULIC, 2011).

Embora tal abordagem não possa capturar todos os aspectos multidisciplinares do problema, pode fornecer uma visão sobre os aspectos que têm a ver com consumo e transformação de recursos. Muitos outros aspectos, os quais envolvem valores humanos e sociais, bem como, preferências sociais podem também se beneficiar dos resultados da análise termodinâmica, embora, ela não possa capturar tais aspectos por si própria.

1.1.1 CONSUMO DE RECURSOS

O termo consumo é ambíguo e é objeto de vários tipos de interpretações. Um economista define consumo como um produto ou um serviço utilitário. Um ambientalista o define como um processo de destruição dos recursos naturais. Um físico o define como um processo que aumenta a entropia de uma substância. Nenhuma das interpretações é mais precisa do que as demais. Cada uma delas corresponde a um fenômeno e, portanto, tem relevância em um contexto apropriado.

Para promover uma descrição mais aprimorada dos processos físicos subjacentes ao ciclo sustentável de recursos, será utilizada neste trabalho a interpretação física de consumo que é baseada nos princípios termodinâmicos (como exergia removida). O termo recurso englobará qualquer forma de matéria ou energia.

Para definir consumo apropriadamente, dois fenômenos básicos independentes a todo processo de consumo deve ser quantificado. O primeiro simplesmente define a quantidade (taxa de vazão) de material passando por um processo de consumo. Para definir consumo completamente, a extensão da degradação do recurso, isto é, a medida na qual um processo de consumo remove a qualidade do recurso, deve ser considerada. Este aspecto do consumo é crítico porque define o quanto um recurso consumido teria que ser aprimorado antes de ser reutilizado a um dado nível de qualidade.

Para prosseguir na compreensão do papel da Termodinâmica como instrumento de avaliação de um sistema da Ecologia Industrial, há de se entender a relação entre o consumo e o esgotamento (depleção) de recursos.

As leis de conservação da massa e da energia garantem que nada da massa ou da energia de um recurso foi ou será perdido no sentido termodinâmico. Mas, para desenvolver a interpretação termodinâmica de depleção de um recurso, que pode estar diretamente relacionado com um processo de consumo exergético é necessário olhar além de tais leis, pois, o termo depleção será utilizado aqui para descrever um fenômeno da Segunda Lei da Termodinâmica resultante das perdas irreversíveis de exergia.

O consumo nunca contribui para o esgotamento total de um recurso renovável tal como vento, nem para o esgotamento total de um recurso de estoque renovável tal como biomassa. Pois, tais recursos são continuamente abastecidos pela transferência da exergia da radiação solar. A radiação solar é considerada uma fonte de exergia que permite que outros recursos sejam indefinidamente renovados, pois, a exergia solar não se esgotará em uma escala de tempo relevante. Como o consumo sempre causa perdas exergéticas, somente o consumo de recursos de estoque de exergia não renováveis, tais como, combustíveis fósseis, contribui para o esgotamento dos mesmos (CONNELLY; KOSHLAND, 2001).

1.1.2 EXERGIA E ANÁLISE EXERGÉTICA

Dentro do contexto de utilização da Termodinâmica para análise de sistemas da EI, a análise exergética surge como uma ferramenta unificada e efetiva para avaliar processos tecnológicos.

Inicialmente foi estabelecida a ideia de que há algo chamado “disponibilidade de energia” de um sistema. Isto é exatamente o que o nome implica, o total de energia que está disponível para realizar algum trabalho útil ou tem algum outro efeito útil. O nome “energia disponível” tem sido substituído pelo termo exergia que vem da palavra grega *ex* e *ergon* que significam *proveniente de* e *trabalho*, respectivamente.

Tecnicamente, a exergia é definida como a quantidade máxima de trabalho que pode ser extraída de um sistema até o mesmo entrar em equilíbrio com um ambiente de referência. Assume-se que o ambiente de referência é infinito, em equilíbrio, e inclui todos os outros sistemas. Tipicamente, o ambiente é especificado através dos estados iniciais de temperatura, pressão e composição química (DINCER; ROSEN, 2007).

Diferente da massa e da energia, a exergia não se conserva, pois ela pode ser destruída. Quando o sistema interage com a vizinhança para realizar alguma tarefa útil, ele utilizará ou transferirá parte de sua exergia. Se o processo for reversível e ideal, a mudança de exergia de um sistema será exatamente igual à quantidade de exergia utilizada para realizar a tarefa. Entretanto, processos reais não são ideais e em sistemas reais a mudança de exergia será maior do que a exergia efetivamente utilizada para realizar a tarefa. Esta diferença representa a destruição da exergia. Esta perda é real e irrecuperável. Ela representa a destruição do potencial de realizar trabalho. A exergia perdida é sempre positiva para sistemas reais e é proporcional a outro conceito, a entropia gerada.

Todo consumo de recursos causa perdas de exergia e, conseqüentemente causa a perda de utilidade ou de valor dos recursos. Assim ambos os conceitos, *exergia perdida* e *entropia gerada*, podem ser utilizados para medir a destruição de um recurso termodinâmico.

O método de análise exergética supera as limitações da PLT, pois, o conceito de exergia é baseado tanto na Primeira quanto na Segunda Lei da Termodinâmica (SLT). A análise exergética claramente indica a localização da degradação da energia em um processo

e pode, portanto, levar a melhoria da operação ou da tecnologia. A análise pode também quantificar a qualidade do calor em um fluxo de resíduos.

A análise baseada na exergia pode dizer o quanto um processo é eficiente através da distinção do que é perdido e do que é ganho. Por outro lado, a análise da PLT é baseada nas leis de conservação da massa e da energia. A Primeira Lei pode nos dizer os requisitos necessários para que a transferência de energia efetue determinadas alterações, mas não pode nos dizer completamente sobre a eficiência destas mudanças (BAKSHI *et al.*, 2011). Estes conceitos estão ilustrados na Figura 1.

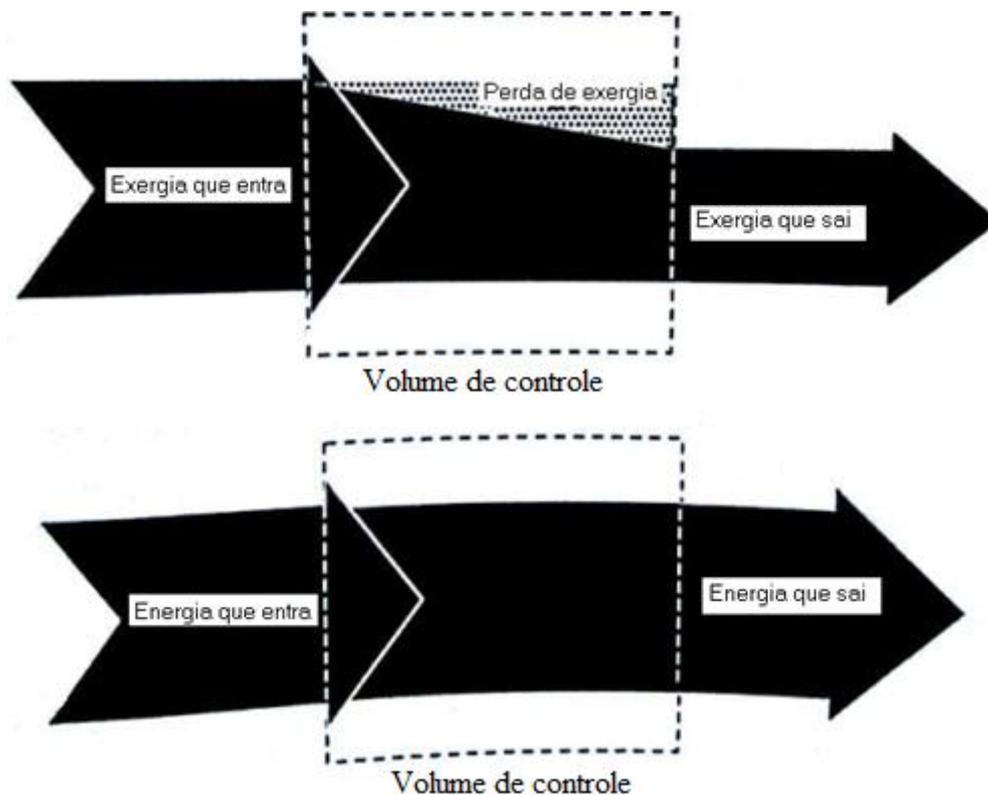


Figura 1: Fluxo exergético e fluxo energético.

Fonte: Bakshi *et al.*, 2011 (Adaptado).

1.2 TERMODINÂMICA E A SUSTENTABILIDADE

A pergunta que se quer responder aqui é como a Termodinâmica, especialmente a exergia, pode oferecer uma relevante e rigorosa métrica para a avaliação de uma tecnologia no contexto de promover novas e transformadoras tecnologias para o desenvolvimento sustentável.

Discussões sobre o desenvolvimento sustentável podem começar com uma rigorosa definição sobre o que é sustentabilidade no contexto da utilização dos recursos naturais, humanos e manufaturados. O próximo passo para a implementação de tal definição pode ser a seleção de métricas para mensurar a distância que um dado sistema está da sustentabilidade definida.

Em muitas disciplinas as definições de sustentabilidade são apenas qualitativas e como consequência, diversos conjuntos de métrica têm sido introduzidos sem nenhum consenso entre os proponentes. Entretanto, é possível alguém argumentar que um único critério não pode definir o estado de sustentabilidade dos mais variados e complexos sistemas. Assim, esforços em duas direções têm sido feitos para tornar a ciência da sustentabilidade mais coerente. A primeira direção visa estabelecer múltiplos conjuntos de métricas menos agregadas. Já a segunda direção, visa estabelecer um único conjunto de métricas altamente agregadas (BOKSHI *et al.*, 2011).

É de interesse deste trabalho, utilizar uma métrica que possa ser capaz de avaliar o nível de desempenho de tecnologias em termos de utilização de recursos, já que, um melhor nível de sustentabilidade pode estar relacionado com uma tecnologia que utiliza menos recursos.

A mudança de sustentabilidade é definida como a evolução do estado de sustentabilidade de um sistema bem definido. O estado de sustentabilidade é caracterizado pela capacidade do sistema e do ambiente de restaurarem seus respectivos estados originais quando modificados por uma interação (passando por uma mudança de estado de sustentabilidade com analogia à reversibilidade dentro de um contexto termodinâmico). Em Termodinâmica, um estado pode ser alterado causando ou não efeitos sobre o ambiente. O processo associado é reversível se o sistema e o ambiente voltarem para seus respectivos estados iniciais. A irreversibilidade do processo (o quanto o sistema considerado se desvia do seu estado inicial e do estado inicial do meio ambiente) não é necessariamente uma métrica de sustentabilidade, mas pode ser postulado como uma métrica relacionada. A saber, irreversibilidade está relacionada com o grau de perfeição da evolução de um sistema enquanto está sendo afetado pelo uso de recursos. Claro que o grau de perfeição no domínio da sustentabilidade pode não ser o mesmo do domínio da Termodinâmica. Entretanto, na Termodinâmica sabe-se que determinando a geração de entropia ou a uma entidade derivada (como destruição da exergia) através dos balanços de massa, energia e entropia pode conduzir à métrica que pode estar relacionada com a eficiência do uso dos recursos. A análise das

irreversibilidades tem sido utilizada por longo período para analisar processos individuais e complexas mudanças de estado de sistemas técnicos. A formulação da eficiência do uso dos recursos pode ser incorporado ao estudo da sustentabilidade para enriquecê-lo com métricas adicionais focadas em objetivos interdisciplinares (BAKSHI *et al.*, 2011).

1.2.1 MÉTRICA BASEADA EM ENTROPIA

Esta discussão será restrita a sistemas físicos que fazem parte da esfera tecnológica e que interagem com a esfera ecológica através dos fluxos de recursos e produtos (taxas de energia e massa), bem como, interações de efluentes e resíduos (massa e energia).

Qualquer subsistema identificado muda de estado em ambos os domínios (da Termodinâmica e da Sustentabilidade) e executa, no contexto do uso de recursos, uma determinada eficiência de conversão de energia de acordo com o nível de tecnologia implementada. Este desempenho deve estar de acordo com as leis de conservação de massa, energia e entropia (o último caso inclui mudanças de entropia, fluxos de entropia transversalmente à fronteira do sistema e entropia gerada). Em outras palavras, tal sistema muda seu estado termodinâmico. Esta mudança pode acontecer simultaneamente à mudança no estado de sustentabilidade. A entropia gerada, ou seja, os “resíduos” necessários para fechar o balanço de entropia, pode ser utilizada como uma métrica para indicar o nível de imperfeição de um sistema (BAKSHI *et al.*, 2011).

1.3 TERMODINÂMICA E A AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

Ayres *et al.* (1998) sugeriram que a exergia contida em um resíduo pode ser interpretada como o potencial para causar danos através das reações descontroladas com o meio ambiente. Essa associação não é sem fundamentos. Compostos de alta exergia, por definição, estão longe do equilíbrio com o ambiente vizinho e por esta razão tem um grande potencial para conduzir processos que irão alterar as características físicas e as funções dos recursos no ambiente.

Como discutido anteriormente, perdas de exergia acompanham todos os processos reais de transformação de recursos. Como a biosfera da Terra é composta por recursos

materiais que estão sujeitas à segunda lei, a perda de exergia especialmente de recursos não renováveis deve, portanto, alterar a forma e o caráter de nosso meio ambiente. Em outras palavras, destruição de exergia causa mudanças ambientais. Estas mudanças podem ser imediatas e óbvias como no caso do desflorestamento ou pode ser lenta e em longo prazo como no caso da destruição da camada de ozônio e aquecimento global.

De modo geral, prevenir a destruição da exergia é evitar futuras crises ambientais causadas pelo esgotamento de recursos nos atuais ecossistemas industriais imaturos. Essa lógica para o desenvolvimento de sistemas industriais mais sustentáveis baseados na EI é inerentemente um preventivo, não em razão de uma crise específica atual.

Porém, não é raro ver políticas ambientais antecipatórias sendo criadas em muitos países a fim de evitar crises previamente anunciadas. Considere alguns exemplos. Em resposta à constatação de que a produção e subsequente libertação de CFCs no ambiente causa a destruição da camada de ozônio, a cooperação internacional foi conduzida ao Protocolo de Montreal onde a redução das emissões de CFCs ficou acordada. Em resposta às chuvas ácidas e poluição urbana, esforços foram feitos para reduzir as emissões de SO₂ das usinas de energia movidas a carvão, bem como, para reduzir as emissões de NO_x e de hidrocarbonetos em motores combustão interna. Em resposta à crescente evidência de que o aumento das concentrações de CO₂ e outros gases causadores de efeito estufa na atmosfera levarão à mudança climática global, esforços internacionais estão sendo feitos para reduzir as emissões de tais gases. Estes esforços são necessários e benéficos, mas em cada caso surgiu em resposta a uma eminente crise específica.

A motivação para o desenvolvimento de sistemas industriais termodinamicamente maduros não decorre de uma preocupação ambiental isolada, mas de uma lógica mais sistêmica para a conservação de recursos com base em uma constatação de que as perdas exérgicas levam a mudanças ambientais de consequência imprevisível a curto e longo prazo. A partir desta perspectiva, problemas ambientais específicos são vistos menos como crises isoladas em torno da qual devemos organizar respostas isoladas e mais como um indicativo dos padrões de uso dos recursos atuais (CONNELLY; KOSHLAND, 2001).

1.4 BIORREFINARIA

Entende-se que a substituição dos combustíveis de estoque exergético não renovável utilizados na produção de produtos químicos, materiais e sistemas de conversão de energia por combustíveis de estoque exergético renovável pode ajudar a evitar crises de caráter ambiental, pois evitaria a depleção dos recursos não renováveis, assim como, ajudar a evitar crises de caráter econômico, pois a dependência que as atuais indústrias têm em relação aos combustíveis fósseis pode resultar em aumento dos preços de ingredientes alimentícios e de comida animal uma vez que os combustíveis fósseis são um dos principais materiais da agricultura moderna (PARAJULI *et al.*, 2015).

Em meio a tais preocupações, a produção de biocombustíveis vem ganhando espaço em várias regiões econômicas, que vão desde os países em desenvolvimento até economias mais desenvolvidas.

O conceito de biorrefinaria visa substituir as refinarias de petróleo através da redução da intensidade de combustíveis fósseis em diferentes áreas de produção.

A substituição de produtos à base de combustível fósseis é possível se os produtos alternativos (por exemplo, bioquímicos, combustíveis de transporte e combustíveis para a geração de calor e eletricidade) de biorrefinarias estiverem disponíveis no mercado (PARAJULI *et al.*, 2015).

Apesar da importância socioeconômica da transformação de indústrias convencionais em biorrefinarias, a questão ambiental deve ser cuidadosamente avaliada a fim de que se encontrem tecnologias maduras e ambientalmente amigáveis, pois, para entregar produtos à sociedade, a esfera tecnológica extrai recursos da esfera ecológica, diminuindo deste modo os recursos disponíveis para as próximas gerações. Além disso, as emissões da esfera tecnológica e da sociedade são enviadas de volta para a esfera ecológica causando sérios problemas ambientais. Por estas razões, é importante que tecnologias sustentáveis sejam desenvolvidas a fim de que a interminável entrega de produtos à sociedade aconteça com os menores impactos ao meio ambiente (BAKSHI *et al.*, 2011).

Uma biorrefinaria geralmente é construída através da incorporação de novos estágios industriais aos estágios já existentes em uma usina tradicional. O desempenho destes subsistemas pode ser descrita em termos termodinâmicos através da formulação de balanços

de massa, energia e entropia. Em cada estágio, o subsistema interage com o ambiente e cada novo processo inevitavelmente envolve perdas intrínsecas que são devidas às saídas de processos irreversíveis, conseqüentemente gerando entropia e um fluxo de materiais desperdiçados e perdas de exergia. Desta forma, faz-se necessário avaliar se biorrefinarias são mais eficientes no consumo de recursos do que usinas tradicionais, pois, um melhor nível de sustentabilidade está relacionado com uma tecnologia que consome menos recursos.

1.4.1 BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR

O Brasil detém várias indústrias com alto domínio tecnológico tais como, as indústrias da soja, do papel e da celulose, da cana-de-açúcar, entre outras. Além disto, existem no país mais de 200 espécies vegetais que produzem óleo em frutos e grãos, com diferentes potencialidades e adaptações naturais a condições edafoclimáticas, que podem ser usadas para produção de biocombustíveis ou outros fins de maior valor agregado. Os desafios para o desenvolvimento das biorrefinarias no Brasil passam pelos gargalos técnico-científicos, processamento industrial e integração com cadeias produtivas regionalizadas (EMBRAPA, 2011).

Dentre as indústrias brasileiras, a da cana-de-açúcar é uma das mais importantes para a economia do Brasil devido sua alta eficiência e competitividade, pois, o país além de ser o maior produtor de cana é também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol. Há três tipos de usinas: fábricas de açúcar, destilarias de etanol e usinas integradas de produção de etanol e açúcar. Nos anos recentes a eletricidade se tornou um novo produto destas usinas, através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como combustível para sistemas de cogeração (ENSINAS *et al.*, 2009). Atualmente praticamente todas as indústrias de cana-de-açúcar no Brasil são autossuficientes em energia térmica, mecânica e elétrica durante a temporada de moagem.

Observa-se potencial para que as indústrias de cana-de-açúcar diversifiquem seus bioprodutos e biocombustíveis e tornem-se biorrefinarias através do melhor aproveitamento de resíduos, tais como palha, bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça, bem como, através da inserção de novas tecnologias.

Neste trabalho serão abordados problemas relacionados ao consumo de recursos em biorrefinarias de cana-de-açúcar quando comparado ao consumo dos mesmos em uma usina de cana-de-açúcar tradicional, à transformação destes recursos e à destruição dos mesmos. Claramente os recursos são consumidos para haja a entrega de produtos à sociedade e possam estabelecer e manter a vida, aumentar os ganhos econômicos e fornecer aos nossos descendentes.

1.5 OBJETIVOS

Baseado nas ideias acima expostas, este trabalho tem como objetivo geral caracterizar como o arcabouço conceitual da Termodinâmica, através da ferramenta da exergia, pode ser utilizado para avaliação de sustentabilidade de processos industriais.

O objetivo específico do estudo é responder, por meio de análise exérgica, se biorrefinarias sucroalcooleiras são mais eficientes no uso dos recursos de biomassa (através de processos não convencionais de uso da mesma, tanto na produção de bioprodutos e bioenergia como na segurança energética e, conseqüentemente, sustentabilidade) do que uma usina sucroalcooleira tradicional.

Para atingir tais objetivos avaliaremos:

- Se o aumento do número de processos industriais influencia na eficiência exérgica total e no crescimento de impactos ambientais.
- Se processos integrados da produção, onde os resíduos gerados em um processo são matéria-prima em outro contribuem para a redução das emissões de compostos nocivos ao meio ambiente.

As atividades a serem desenvolvidas são:

- Propor um modelo de biorrefinaria sucroalcooleira relacionado com o conceito de Ecologia Industrial.
- Caracterizar o balanço exérgico em uma Usina Sucroalcooleira Tradicional.
- Caracterizar o balanço exérgico de Biorrefinarias Sucroalcooleiras.
- Realizar análise da eficiência exérgica dos processos tecnológicos com relação à sua sustentabilidade ambiental.

1.6 METODOLOGIA

Do ponto de vista dos objetivos, esta pesquisa é de natureza exploratória onde os problemas serão abordados de maneira quantitativa. Assim, os procedimentos técnicos envolverão:

- Levantamento bibliográfico.
- Levantamento de dados nos documentos fornecidos pela empresa Jalles Machado S/A.
- Estudo de Caso.

O estudo de caso será realizado através das seguintes etapas:

- 1) Definição do limite do sistema de uma Usina Sucroalcooleira Tradicional, bem como, de uma Biorrefinaria Sucroalcooleira.
- 2) Definição dos modelos tecnológicos desagregados em unidades de processo.
- 3) Coleta e cálculo dos fluxos mássicos, energéticos e exergeticos.
- 4) Análise comparativa dos modelos Tradicional e Biorrefinarias.

As tabelas disponíveis nos Apêndices de Szargut *et al.* (1988) serão utilizadas para determinar a exergia química de muitos componentes utilizados neste trabalho. Outros dados de exergia química serão retirados de Bosch *et al.* (2012), Palácios-Bereche *et al.* (2013), Kamate e Gangavati (2009), Lythcke-Jorgensen *et al.* (2014), Ometo e Roma (2010).

1.7 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está estruturada em cinco capítulos principais, conforme a descrição a seguir:

Capítulo 1- Introdução: Apresenta os aspectos que motivaram o trabalho, tais como, a Termodinâmica como uma métrica capaz de avaliar tanto processos da Ecologia Industrial quanto impactos ao ambiente natural, bem como, a importância das biorrefinarias para produção mais sustentável de recursos e ainda, o potencial para transformar as atuais usinas de cana-de-açúcar brasileiras em biorrefinarias. Apresenta também os objetivos geral e específico, as ferramentas utilizadas, bem como, a estrutura geral da tese.

Capítulo 2- Análise bibliográfica: Apresenta a base conceitual necessária para o desenvolvimento do estudo. Especificamente, o conceito de exergia como ferramenta termodinâmica para contabilidade de recursos, como métrica para o desenvolvimento sustentável e sua relação com análise do ciclo de vida de materiais. Apresenta rotas tecnológicas e matérias-primas viáveis para transformação em biorrefinaria, entre elas a cana-de-açúcar. Finalmente, mostra os atuais avanços da aplicação da análise exergética em biocombustíveis e biorrefinarias.

Capítulo 3- Modelagem tecnológica: Os conceitos de biorrefinaria e balanço exergético são aprofundados. Uma biorrefinaria sucroalcooleira é caracterizada e comparada com uma usina sucroalcooleira tradicional. Os modelos matemáticos que estruturam o balanço exergético e a eficiência exergética dos setores que compõem uma “Usina Sucroalcooleira Tradicional” e uma “Biorrefinaria Sucroalcooleira” são apresentados.

Capítulo 4- Estudo de caso: Estuda-se o modelo tecnológico da Usina Jalles Machado S/A, bem como, os parâmetros necessários para transformá-la em uma Biorrefinaria Sucroalcooleira. Analisa o desempenho atual da Usina Jalles Machado S/A apresentando os resultados obtidos a partir do balanço exergético das etapas da cadeia produtiva consideradas, bem como, os resultados obtidos para três cenários onde a usina é tratada como biorrefinaria.

Capítulo 5- Conclusões e recomendações: Apresenta as conclusões do estudo e oferece sugestão para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EXERGIA E CONTABILIZAÇÃO DE RECURSOS

As noções relacionadas à energia disponível foram formalmente introduzidas nos últimos anos do século XIX e com avanços na primeira metade do século XX. Apesar das reservas com relação ao seu uso, tais noções nunca foram *teoricamente* controversas. As cautelas foram no domínio de interpretações sobre o conceito de exergia. Entretanto, tal conceito inevitavelmente promove um “*híbrido*” entre uma quase propriedade de sistema que depende dos parâmetros e propriedades de estado da vizinhança, o que faz impossível considerar rigorosamente esta quantidade como uma verdadeira propriedade do sistema – a menos que as propriedades da vizinhança sejam declaradas fixas (mas continuam baseadas em uma seleção por convenção) (BAKSHI *et al.*, 2011).

Diferente da energia, a exergia não se conserva. Ela é destruída em todos os processos reais. Esta destruição da disponibilidade de um recurso de energia é expressa em unidades de energia e é diretamente proporcional à entropia gerada manifestada dentro do sistema considerado.

Consequentemente, o conceito de exergia foi marginalizado até a crise energética de 1970. O potencial que este conceito tem em refletir a qualidade de uma interação de energia e habilidade de um sistema de utilizar o que era chamado de *energia disponível* foi imediatamente recuperado, mas a sua utilidade só atraiu atenção mais ampla a partir da segunda metade da década de 1980.

Desde então um grande número de ferramentas termodinâmicas vem sendo desenvolvidas, das quais grande número é baseado em geração de entropia e exergia.

Na década de 1970, Keenan *et al.* (1974), Bosnjakovic (1979) e outros físicos e engenheiros desenvolveram e aplicaram o conceito de exergia.

Em 1977, Wall delineou as ideias básicas requeridas para incorporar o conceito termodinâmico da exergia na contabilização de recursos naturais. Neste trabalho, o uso da energia e dos recursos materiais na sociedade foi tratado em termos de exergia e foi proposto o método de análise exérgica para calcular o total de exergia utilizada em produtos e serviços.

Szargut (1978) sugeriu que o “índice de consumo cumulativo”, isto é, as perdas de exergia de recursos depositados (*deposit resources*) fossem redefinidas como um índice de custo ecológico. Dez anos após, o mesmo autor publicou um livro sobre a exergia de processos térmicos, químicos e metalúrgicos, o qual se tornou uma importante referência para trabalhos posteriores. Nos apêndices deste livro, a exergia química de diversos materiais está tabelada (SZARGUT, 1988).

Em 1988, Wall aplicou o conceito de exergia a processos industriais em uma fábrica de celulose e papel e em uma fábrica de aço e laminação para mostrar a importância do uso da análise exérgica em processos industriais e para desenvolver as convenções e normas dentro do campo. Na década posterior, o autor descreveu a conversão dos recursos de energia e de materiais das sociedades japonesa (WALL, 1990), italiana (WALL; SCIUBBA, 1994) e sueca (WALL, 1997) em termos de exergia.

Conelly e Koshland (1997) mostraram que a exergia removida fornece uma uniforme medida específica de consumo que utiliza os princípios da primeira e da segunda lei para contabilizar as transferências e as perdas irreversíveis de qualidade dos recursos.

Três anos após, Connelly e Koshland (2001a) definiram consumo como um processo de remoção de exergia com a finalidade de avaliar a evolução dos ecossistemas industriais através de uma interpretação termodinâmica. Os mesmos autores expressaram a taxa de depleção dos recursos como o produto entre o consumo e o número de depleção (um indicador não dimensional de depleção por unidade de consumo) (CONNELLY; KOSHLAND, 2001b).

Apesar dos esforços dos pesquisadores, acima mencionados, para relacionar e demonstrar como a Termodinâmica se relaciona com o consumo de recursos, ainda havia cautelas sobre o uso do conceito exergia como instrumento de avaliação de processos industriais no início da década de 2000.

Rosen (2002) ressaltou que as preocupações sobre o uso deste conceito são barreiras que devem ser superadas a fim de aumentar a adoção do mesmo nas indústrias. ‘O uso de exergia pode beneficiar não só a indústria, mas também a sociedade (por exemplo, através de um meio ambiente mais limpo). Estes benefícios são muito grandes para serem ignorados’. Um dos tópicos da lista de ações sugeridas pelo autor para o enfrentamento de tais barreiras

são projetos de demonstração onde a exergia tenha sido aplicada beneficemente. ‘Nós precisamos de histórias claras e compreensíveis’.

2.2 EXERGIA E SUSTENTABILIDADE.

Desenvolvimento sustentável não é um *slogan*, mas sim um processo rigoroso e minucioso. O que significa que reformas e políticas corajosas são necessárias. A percepção sobre a sustentabilidade precisa ser transformada começando pelas métricas que devem taxar o ambiente (WALL; GONG, 2001b). Abaixo citamos os principais autores que sugeriram e utilizaram a métrica da exergia para avaliação da sustentabilidade ambiental.

Wall (1993) propôs o uso da exergia de emissões como um indicador de efeitos ambientais. Jorgensen e Nielsen (1998) enfatizaram que a exergia pode ser utilizada como um indicador ecológico, já que ela expressa a energia com uma medida embutida de qualidade. Ela mede a parcela de energia que pode realizar trabalho, por exemplo, a energia química na biomassa. E em 1999, Gong mostrou como a exergia poderia ser utilizada como tal indicador.

Rosen e Dincer (1999) apresentaram uma aplicação da análise exérgica da emissão de resíduos. Eles concluíram que a exergia pode ser uma contribuição substancial para a avaliação de problemas ambientais. ‘O conceito de exergia liga de forma bem-sucedida as áreas de energia, meio ambiente e desenvolvimento sustentável’.

Connelly e Koshland (2001) defenderam o uso de resíduos em castata, a recirculação dos recursos, o aumento da eficiência exérgica e o uso de exergia renovável em processos industriais para provocar a redução da liberação de compostos nocivos ao ambiente. O uso de resíduos em castata pode ser entendido como o uso dos resíduos que saem de um ou mais processos para suprir outros processos de igual ou menor exergia. A recirculação significa devolver ao início de um processo algum material que sai no final do mesmo.

Wall e Gong (2001a) introduziram diversas condições e conceitos importantes para o desenvolvimento sustentável, entre eles o conceito de exergia. Apresentaram diferentes formas de exergia presentes na natureza. O conceito de sustentabilidade foi examinado com relação ao fluxo de exergia na Terra. Os autores concluíram que a exergia oferece um melhor entendimento sobre a natureza, bem como, sobre a presente crise ecológica e recomendaram

fortemente a adoção e aplicação deste conceito nas disciplinas de engenharia, ciências ambientais e economia ambiental.

Atendendo a esta recomendação, diversas análises quantitativas da destruição da exergia de sistemas de transformação de energia foram realizadas a fim de avaliar os impactos ambientais dos mesmos e assim poder compará-los com outros sistemas. Com este objetivo, usinas nucleares foram analisadas por Verkhivker e Kosoy (2001); sistemas térmico solar, eólico e geotérmico foram estudados por Koroneos *et al.* (2003); aquecimento solar de água e de ar, geração fotovoltaica, bem como, fogões solar e de biomassa foram contemplados numa revisão de literatura desenvolvida por Park *et al.* (2014).

A Figura 2 mostra a evolução do número de artigos que relacionam exergia com meio ambiente no decorrer dos anos quando comparada ao número de artigos que falam sobre o tema energia de maneira geral.

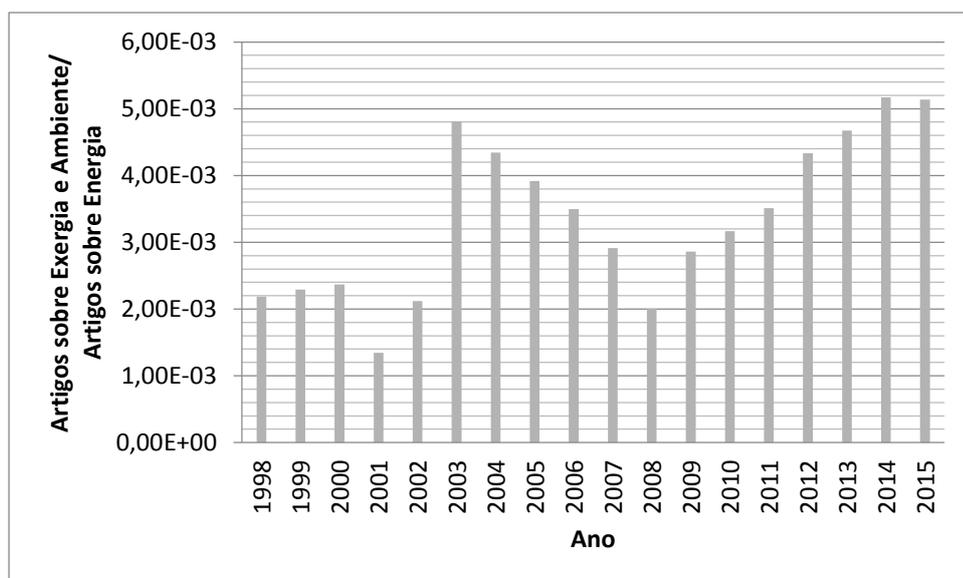


Figura 2: Número de artigos sobre exergia e meio ambiente por número de artigos sobre energia por ano.

Fonte: Science Direct, 2015.

Assim, a técnica de análise exergética tem sido utilizada como ferramenta unificada e efetiva para avaliar a eficiência de processos globais, pois, é capaz de localizar perdas termodinâmicas e identificar suas causas e seus impactos ao ambiente natural (OJEDA *et al.* 2011b).

2.3 EXERGIA E AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA

A aplicabilidade da exergia como uma medida na caracterização de recursos de uma ACV foi discutida por Finnveden e Ostlund (1997). As principais vantagens e os avanços tecnológicos e econômicos que o uso integrado das duas ferramentas pode proporcionar foram apontados por Ayres *et al.* (1998).

Gong e Wall (2001b) apresentaram e aplicaram o método da análise exérgica do ciclo de vida a fim de avaliar os valores e as limitações deste conceito como um indicador ecológico. Este método foi testado em diferentes rotas de tratamento de resíduos de madeira por Cornelissen e Hirs (2002) que concluiu que o mesmo pode ser usado para determinar o consumo dos recursos naturais, bem como, para calcular depleção de tais recursos.

Outros métodos foram definidos e aplicados com a finalidade de relacionar o conceito de exergia com ACV, entre eles destacam-se o método *Cumulative Exergy Demand* (CExD) desenvolvida por Bosch *et al.* (2007) e o método *Cumulative Exergy Extration from the Natural Environment* (CEENE) desenvolvida por Dewulf *et al.* (2007), capaz de utilizar todos os tipos de recursos e quantificá-los em uma única escala.

A partir da junção de tais métodos, alguns trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de estudar o ciclo de vida de moinhos de cana-de-açúcar sob o enfoque da análise exérgica e assim identificar e quantificar os aspectos de maior impacto ambiental, destacam-se os trabalhos de Contreras *et al.* (2009), Ometto e Roma (2010) e Moya *et al.* (2013).

2.4 BIORREFINARIAS

Uma das fontes que tem potencial para atender aos desafios da sustentabilidade é a biomassa, que aparenta ser uma alternativa viável frente aos recursos fósseis para a produção de combustíveis de transportes e de produtos químicos, já que é um dos materiais mais ricos em carbono disponível no planeta. (EMBRAPA, 2013). Em decorrência, tem sido proposto um complexo fabril similar ao de uma refinaria de petróleo e que vem sendo chamado de “biorrefinaria” que surge como uma oportunidade de obter os mesmos produtos gerados a partir do petróleo, só que utilizando matérias-primas renováveis, o que permite reduzir os impactos decorrentes do efeito estufa (CAMPANHOLA; ARAÚJO, 2012).

De acordo com Rodrigues (2011), a biomassa é formada por carboidratos, lignina, proteínas, gorduras e numa menor extensão, por várias outras substâncias, tais como vitaminas, terpenos, carotenoides, alcaloides, pigmentos e flavorizantes. O objetivo de uma biorrefinaria é transformar estes materiais abundantes em produtos úteis através de uma combinação de tecnologias e processos.

A conversão termoquímica de biomassa é uma rota tecnológica que funciona em temperaturas elevadas. O uso de calor é a sua principal característica. A agroindústria brasileira utiliza exaustivamente os processos termoquímicos, sendo que, os seus principais exemplos são a queima de biomassa como casca de arroz, bagaço de cana e cavacos de madeira para gerar eletricidade e calor (cogeração) e a carbonização de lenha para produzir carvão vegetal, importante fonte de energia e bio redutor para a indústria siderúrgica. Há ainda outros processos, tais como, a gaseificação e a pirólise rápida de biomassa residual que possibilita a produção de biocombustíveis como bio-óleo, diesel e gasolina sintéticos, via síntese de Fischer-Tropsch, além de fertilizantes como ureia e fertilizantes de liberação lenta. Em todos esses casos existem diferentes graus de inovação tecnológica e processos produtivos (EMBRAPA, 2013).

Neste contexto, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de identificar rotas tecnológicas viáveis para a incorporação em biorrefinarias.

Um destes estudos trata do uso de CO₂ para produção de algas e subsequente transformação destas em biocombustíveis. As microalgas utilizam a energia solar para converter o CO₂ em carboidratos, lipídios e proteínas, com maior eficiência do uso do terreno do que as plantas terrestres (JORQUERA *et al.*, 2010). De acordo com Suali e Sarbatly (2012) quando as microalgas são cultivadas na presença de 6-8% de CO₂, o rendimento de biomassa é 0,376 g/l/d, enquanto que na presença de 9-10% de concentração de CO₂ resulta em uma mais baixa produtividade (0,15 g/l/d).

A conversão de microalgas em biocombustíveis foi estudada em uma revisão de literatura por Suali e Sarbatly (2012). As mesmas foram avaliadas para a extração de lipídios e produção de metano em uma biorrefinaria por Hernández *et al.* (2014) e para a produção de calor através da combustão por Lima Medeiros *et al.* (2014). Foram associadas com mamona para produção de poliol, etileno-glicol, ácido ômega-3, biodiesel, metanol, calor e eletricidade por Moncada *et al.* (2015).

Várias outras matérias primas estão sendo avaliadas para incorporação em biorrefinarias, tais como, feijão fava para produção de etanol e rações concentradas em proteínas, bem como, combustível briquete (KARLSSON *et al.*, 2015); comida cozida e comida crua dos resíduos sólidos urbanos para a geração simultânea de biogás, biofertilizante e uma mistura de ácidos graxos voláteis (BEGUM *et al.*, 2015); a árvore cânhamo industrial para a produção de etanol celulósico e ácido succínico (KUGLARZ *et al.*, 2015).

Uma discussão sobre os aspectos da sustentabilidade de uma biorrefinaria com enfoque em cadeias de abastecimento de biomassa, processamento de matéria prima e metodologias de avaliação de sustentabilidade foi realizada por Parajuli *et al.* (2015). De acordo com os autores, biomassa com maior concentração de celulose e hemicelulose comparada com lignina é mais indicada para produção de bioetanol, pois a da celulose é mais biodegradável do que a da lignina.

2.4.1 BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Usinas de cana-de-açúcar têm potencial para produzir uma vasta gama de bioprodutos e biocombustíveis através do aproveitamento mais eficiente dos resíduos e das emissões, tais como bagaço, vinhaça e CO₂. Neste contexto, o desafio é desenvolver tecnologias maduras e ambientalmente amigáveis para que a transformação das mesmas em biorrefinarias aconteça de maneira sustentável.

Pesquisas substanciais estão sendo desenvolvidas em todo o mundo a fim de identificar rotas atrativas para a conversão química da biomassa lignocelulósica, incluindo o bagaço da cana-de-açúcar, em intermediários funcionais ou plataformas químicas.

Estudos de rotas de tecnológicas para o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar e posterior transformação deste em biocombustíveis e bioprodutos de maior valor agregado foram realizados por Stefanidis *et al.* (2014), Girisuta *et al.* (2013), Monavari *et al.* (2011), Abdel-Rahman *et al.* (2011), Laopaiboon *et al.* (2010), Mesa *et al.* (2010), Rodriguez-Chong *et al.* (2004), Lavarack *et al.* (2002), entre outros.

A vinhaça, que é o resíduo pastoso e malcheiroso que sobra após a destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado na produção do etanol, é outro resíduo das usinas de cana-de-

açúcar que pode ser aproveitado para a produção de bioprodutos e bioenergia. Para cada litro de álcool produzido, 12 litros de vinhaça são deixados como resíduo.

Estudos sobre o aproveitamento da vinhaça da cana-de-açúcar formam desenvolvidos por Ferraz Júnior *et al.* (2015) para a produção de bio-hidrogênio; por Akran *et al.* (2015) como combustível de um combustor de leito fluidizado; por Moraes *et al.* (2014) para produção de biogás em um biodigestor anaeróbico; por Sydney *et al.* (2014) para a produção de bio-hidrogênio e ácidos graxos voláteis.

2.5 ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA A BIOCOMBUSTÍVEIS E BIORREFINARIAS

A análise exergética além de ser utilizada para a avaliação da sustentabilidade ambiental é geralmente utilizada em processos de poligeração como uma base comum de comparação de vários produtos.

Ela foi aplicada como instrumento de avaliação ambiental de um gaseificador de bagaço da cana-de-açúcar (PELEGRINI; OLIVEIRA JR., 2007); à transertificação de óleo de cozinha (TALENS *et al.*, 2007); à combustão do bagaço para geração de vapor em uma usina sucroalcooleira (KAMATE; GANGAVATI, 2009) e (ENSINAS *et al.*, 2009).

O conceito de exergia vem sendo amplamente utilizado no estudo de rotas de produção de biocombustíveis de segunda geração. A análise da eficiência exergética foi aplicada para comparar diferentes processos de produção de etanol de segunda geração e de metil éster da palma (TAN; LEE; MOHAMED 2010); de etanol de segunda geração do bagaço da cana-de-açúcar (OJEDA *et al.*, 2011a) e (OJEDA *et al.*, 2011b); de biodiesel de óleo de cozinha com biodiesel de semente de colza (PEIRÓ *et al.*, 2012); de biodiesel e etanol da banana e de seus resíduos com o óleo de palma (VALÁSQUEZ-ARREDONDO *et al.*, 2012); de etanol do trigo e de seus resíduos (BOSCH *et al.*, 2012).

A análise exergética foi também aplicada à produção de biocombustíveis de terceira geração. Peralta-Ruiz (2013) classificou três alternativas de extração de óleo de microalga em processo de larga escala.

Recentemente, alguns trabalhos têm integrado a produção de combustíveis de primeira geração com a produção de combustíveis de segunda geração e utilizado a análise exergética como ferramenta para prever o desempenho. Neste sentido, a hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar integrada a um processo tradicional e a produção de biogás como produto adicional foi analisada por Palácios-Bereche *et al.* (2013); a produção integrada de etanol lignocelulósico em uma usina que combina produção de calor e eletricidade foi estudada por Lythcke-Jorgensen *et al.* (2014) e a sustentabilidade termo-ambiental de uma biorrefinaria de óleo de palma foi estudada por Ofori-Boateng e Lee (2014).

Observa-se, através do exposto acima, que o conceito de biorrefinaria de cana-de-açúcar, com relação à produção integrada de combustíveis de primeira e segunda geração, vem sendo desenvolvido e avaliado pela ótica da exergia.

O presente trabalho pretende ajudar a enriquecer a literatura apontando alternativas para a transformação de uma usina de cana-de-açúcar em uma biorrefinaria. Assim, este estudo contemplará não só produção de eletricidade e biocombustíveis de primeira e segunda geração, mas também combustível de terceira geração e bioprodutos. Observa-se que estudos sobre a eficiência exergética de um modelo de biorrefinaria de cana-de-açúcar tão amplo como o proposto aqui, não foram encontrados na literatura.

3. MODELAGEM TECNOLÓGICA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DE UMA BIORREFINARIA SUCROALCOOLEIRA

Biorrefinarias consistem em unidades industriais onde há produção simultânea de combustíveis, calor, eletricidade e diversos materiais. São mais efetivas do que bioindústrias tradicionais, pois, minimizam as perdas e dão outros fins aos resíduos e coprodutos indesejáveis. Estes processos de poli geração utilizam produtos que poderiam ser inutilizados para aumentar a energia total de saída de um processo e assim, teoricamente, aumentar a eficiência exérgica (BOSCH *et al.*; 2012). Por exemplo, uma biorrefinaria de cana-de-açúcar pode utilizar o bagaço, a vinhaça e o CO₂ que seriam desperdiçados na indústria tradicional para produzir eletricidade, biocombustíveis e bioprodutos.

A Figura 3 mostra as rotas tecnológicas de conversão de biomassa em uma biorrefinaria.

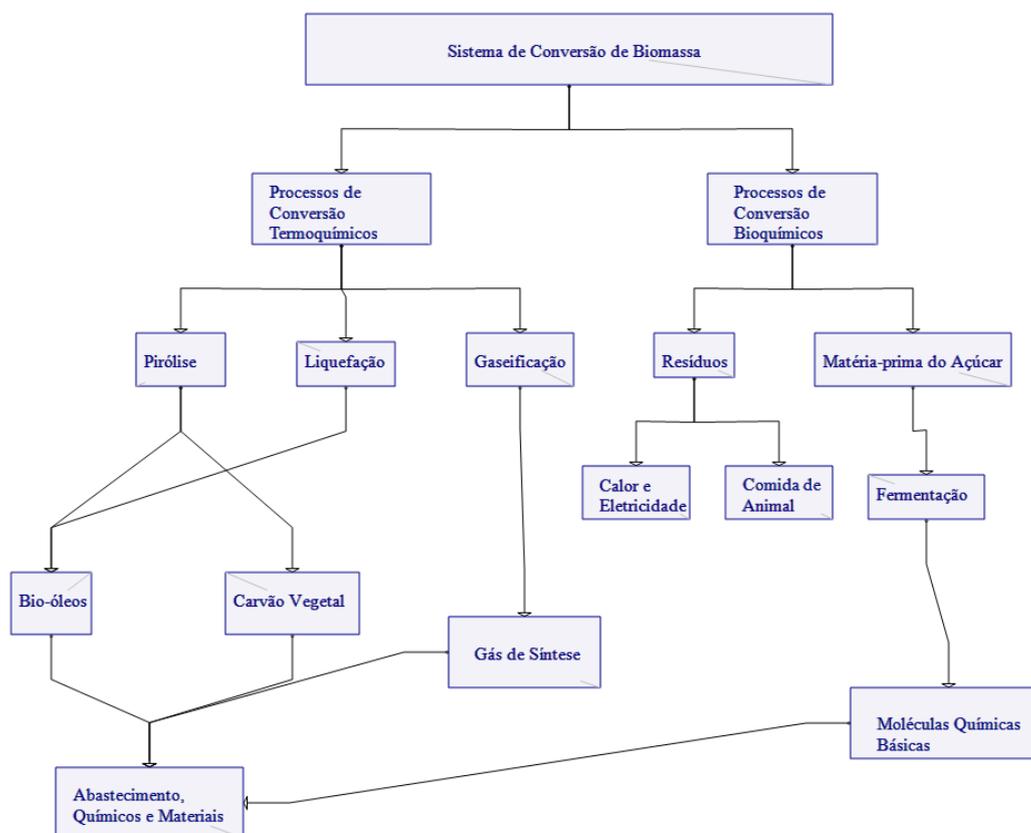


Figura 3: Esquema de conversão de biomassa em uma biorrefinaria.

Fonte: Química, 2010.

3.1.1 BIOPRODUTOS

Em escala de valorização econômica os produtos químicos desenvolvidos a partir da biomassa são os que possuem maior potencial em agregar valor a uma cadeia produtiva agroenergética, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como: petroquímicos, farmacêutico, automotivo, construção, agronegócio, cosméticos, etc. Biocombustíveis e materiais estão em segundo patamar de valorização, seguidos por energia e insumos químicos, como fertilizantes e defensivos agrícolas (EMBRAPA, 2012).

Uma biorrefinaria pode converter biomassa em duas categorias de produtos. A primeira categoria é a de combustíveis e pode ser dividida em combustíveis gasosos (biogás, singás, hidrogênio, biometano), sólidos (péletes, lignina, carvão) e líquidos (bioetanol, biodiesel, biocombustíveis-FT, bio-óleo). A segunda categoria é a de produtos químicos e materiais, podendo ser dividida em produtos químicos (produtos de alta tonelagem, da química fina e blocos de construção sintéticos), ácidos orgânicos (lático, succínico, propiônico, itacônico e outros derivados de açúcar), polímeros e resinas (plásticos derivados de amido, polietileno, polipropileno, polibutadieno, resinas fenólicas, resinas furânicas), biomateriais (derivados da madeira, polpa, papel, celulose), alimentos e ração animal, fertilizantes, cosméticos e fragrâncias (RODRIGUES, 2011).

Atualmente, os combustíveis baseados em biomassa usados em transportes, ou seja, biocombustíveis, são identificados como biocombustíveis de primeira e de segunda geração.

3.1.2 COMBUSTÍVEIS DE PRIMEIRA GERAÇÃO

Os combustíveis de primeira geração são produzidos a partir de açúcar, amido, óleo vegetal ou gordura animal usando tecnologias convencionais. As fontes básicas são frequentemente sementes e grãos, tais como trigo, milho e soja.

Os combustíveis de primeira geração mais comuns são bioetanol, biodiesel e biogás derivado de amido. O bioetanol é obtido de fontes de biomassa tais como cana-de-açúcar, beterraba doce, milho, trigo e mandioca. O biodiesel é produzido a partir de cereais tais como girassol, soja, canola e também a partir de óleo de palma e resíduos de óleos comestíveis.

As vantagens destes combustíveis são o elevado conteúdo de açúcar e de lipídeos das matérias-primas, e à sua fácil conversão em biocombustível. Entretanto, por serem produzidos a partir de matérias-primas usadas também como alimentos, para humanos e animais, estes biocombustíveis geram questionamentos éticos, políticos e ambientais (RODRIGUES, 2011).

3.1.3 COMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO

Para contornar as inquietações, acima mencionadas, causadas pelos combustíveis de primeira geração, a produção de biocombustíveis de segunda geração, isto é, gerados a partir de resíduos, rejeitos ou de produtos não comestíveis, pelo menos para os humanos. Entre tais produtos estão incluídas as utilizações de materiais lignocelulósicos, tais como resíduos agrícolas, florestais e industriais.

Os combustíveis de segunda geração vêm ganhando crescente interesse nos anos recentes como uma possível alternativa mais verde do que os combustíveis fósseis. Entretanto, a maioria dos processos e tecnologias para os biocombustíveis de segunda geração a partir de resíduos de biomassa ainda está num estágio pré-comercial, mas podem entrar no mercado num futuro próximo.

Com o desenvolvimento de combustíveis de segunda geração, espera-se que o uso de biomassa em complexos da biorrefinaria assegure um benefício ambiental adicional e dê maior segurança energética, graças à coprodução tanto de bioenergia como de produtos químicos mais valiosos (RODRIGUES, 2011).

3.1.4 COMBUSTÍVEIS DE TERCEIRA GERAÇÃO

Os combustíveis de terceira geração são derivados de microrganismos como levedura, fungos e microalgas. Alguns destes micróbios podem biosintetizar e acumular larga quantidade de lipídios e/ou açúcares. Fungos como *Trichosporon fermentans* tem sido estudados devido à produção de óleo e preparação de biodiesel, entretanto, o recurso mais atraente para a produção de combustível de terceira geração são as microalgas. Elas foram recentemente redescobertas como promissoras candidatas para aplicações biotecnológicas e eficientes sistemas de produção de energia (PERALTA-RUIZ, 2013).

O objeto de estudo deste trabalho é uma biorrefinaria sucroalcooleira. A fim de que se compreenda os mecanismos e processos envolvidos é necessário que uma prévia compreensão de uma usina sucroalcooleira tradicional.

3.2 DESCRIÇÃO DE UMA USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL

Uma usina canavieira produz tradicionalmente três produtos: o açúcar do caldo de cana; o bioetanol pela fermentação do caldo; e a eletricidade, queimando o bagaço em usinas termelétricas. Há, entretanto, emissões, principalmente CO₂ devido à combustão do bagaço e formação de resíduos, tais como: torta de filtro, pé-de-cuba que são direcionados à compostagem, e grande quantidade de vinhaça que é lançada no campo a fim de fertilizá-lo.

A Figura 4 mostra os principais fluxos de uma usina de cana-de-açúcar tradicional. Este e os demais fluxogramas deste trabalho foram gerados no programa computacional *e!Sankey pro*.

A configuração industrial mais adotada no Brasil pode ser dividida em: unidade industrial de recepção, preparo e extração do caldo; tratamento do caldo; fermentação; destilação e desidratação; fábrica de açúcar e cogeração de energia. A usina foi agrupada em dois setores, são eles:

Setor 1 tradicional: Incorpora a recepção da cana-de-açúcar, preparo e extração do caldo, fermentação, destilação e desidratação do caldo, fábrica de açúcar e fábrica de etanol.

Setor 2 tradicional: Usina termelétrica.

A fim de facilitar a compreensão sobre os processos envolvidos em uma unidade sucroalcooleira tradicional, uma breve explanação sobre estes setores será realizada abaixo.

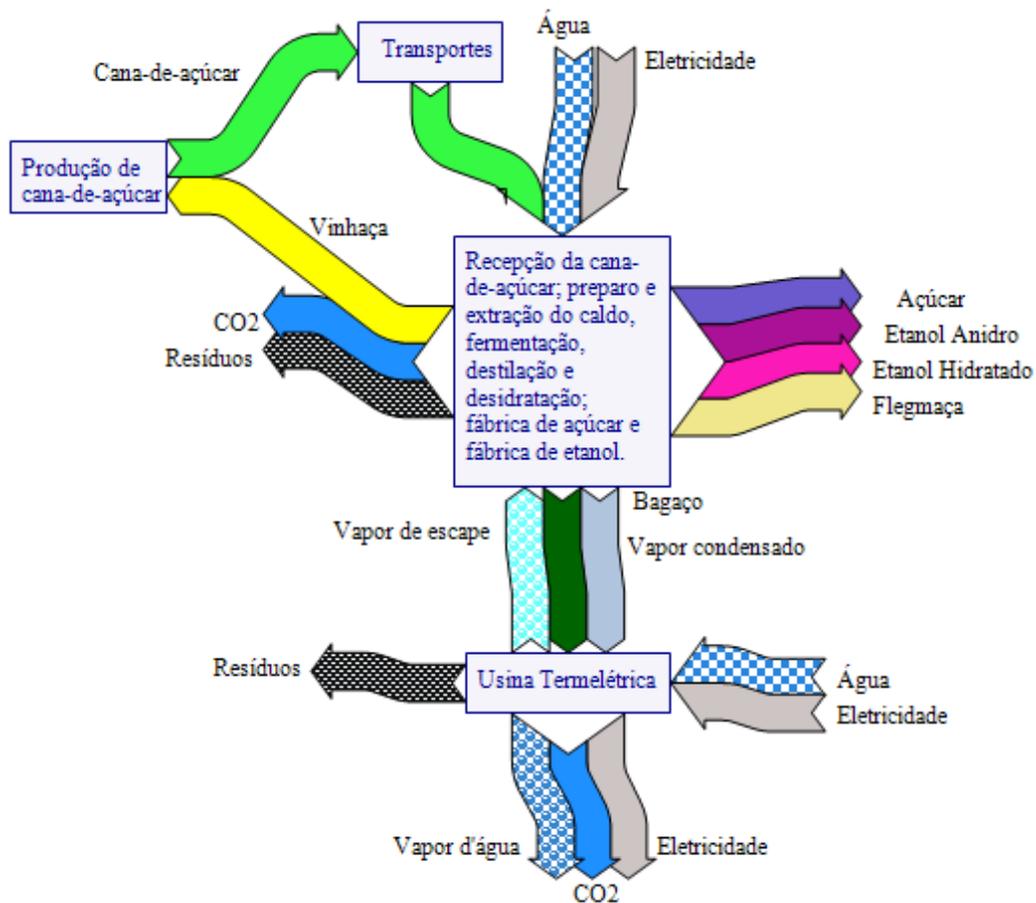


Figura 4: Fluxograma de produtos em uma usina sucroalcooleira tradicional

3.2.1 SETOR 1 DA USINA TRADICIONAL

A unidade de recepção, preparo e extração do caldo é responsável pelo condicionamento da cana por meio da limpeza e abertura das células para que a extração do caldo seja eficiente, visando minimizar a perda de açúcares e reduzir a umidade final do bagaço (VILELA, 2013).

Após sair da fase de extração, o caldo de cana é tratado para remoção de impurezas dissolvidas e materiais insolúveis existentes em sua composição para que possua qualidade adequada para seu processamento subsequente. Após esta etapa, o caldo clarificado é dividido em duas partes, sendo a primeira parte destinada à produção de açúcar e a segunda à produção de etanol.

Na fábrica de açúcar, o processo de evaporação é o primeiro estágio pelo qual passa o caldo clarificado. Nesta etapa há eliminação da água e produção dos cristais de açúcar. Este

processo é o principal consumidor de vapor de escape das turbinas de uma usina sucroalcooleira. É responsável pela “produção” do vapor vegetal utilizado nos mais diversos processos de aquecimento do processo produtivo (tratamento do caldo, cozimento, destilação, dentre outros) (PELEGRINI, 2009). O xarope proveniente da evaporação passa por flutuadores, para a retirada de outras impurezas, seguindo posteriormente para a etapa de cozimento. O cozimento dá origem a uma mistura de cristais envolvidos em mel que é submetida a uma centrifugação e os cristais de açúcar separados, secados e armazenados. O mel proveniente da massa de menor pureza denominado de melaço ou mel final é enviado para a destilaria para a produção de etanol (PIACENTE, 2010).

Na unidade de produção de etanol, a segunda parte do caldo clarificado é misturada ao mel final proveniente da fabricação de açúcar, formando o mosto. Este é então misturado a leveduras (fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*) e fermentado por um período de 8 a 12 horas, dando origem ao vinho. Então, o vinho é enviado a centrífugas para a recuperação da levedura e posteriormente à unidade de destilação. Na destilaria o vinho é separado em etanol e água através da diferença entre os pontos de ebulição (78,4 °C e 100 °C, respectivamente). Uma mistura hidroalcoólica (álcool e água) com teor alcoólico mínimo de 92,6° GL, que corresponde a etanol hidratado, pode ser estocado como produto final ou pode ser enviado para a coluna de desidratação para obtenção de etanol anidro (VILELA, 2013).

3.2.2 SETOR 2 DA USINA TRADICIONAL

O sistema de cogeração de energia, em síntese, utiliza o calor liberado pela combustão do bagaço nas caldeiras para produzir vapor de alta pressão, utilizado em turbinas a vapor para geração de energia elétrica e acionamentos mecânicos. O vapor de escape, a baixa pressão (2,5 bar), é encaminhado para o setor 1 da usina a fim de suprir a demanda por energia térmica.

3.3 DESCRIÇÃO DE UMA BIORREFINARIA SUCROALCOOLEIRA

Uma biorrefinaria sucroalcooleira é similar a uma usina sucroalcooleira tradicional no que diz respeito à produção de açúcar através do caldo de cana, à produção do bioetanol pela fermentação do caldo e a produção de eletricidade através da combustão de biomassa.

Entretanto, em uma biorrefinaria sucroalcooleira há inserção de novas rotas tecnológicas com a finalidade de aumentar a eficiência do processo através do aproveitamento do potencial energético das emissões e dos resíduos, bem como, diversificar a produção de bioprodutos e biocombustíveis. A Figura 5 ilustra um exemplo de produtos e processos em uma biorrefinaria sucroalcooleira.

Neste exemplo de biorrefinaria, o sorgo sacarino é utilizado como uma alternativa para o aumento da produção de etanol e subsequente aumento de produtividade da usina como um todo, bem como, para a redução do tempo de retorno do investimento em tecnologia e maquinário.

O bagaço, que na usina tradicional é queimado para a produção de calor e eletricidade, passa por processos de separação de seus componentes e dá origem a três produtos: lignina, celulose e hemicelulose. A hemicelulose, a celulose e uma fração da lignina são transformadas em produtos químicos. Outra fração da lignina é enviada para a usina termelétrica onde será queimada.

A vinhaça, que na usina tradicional é usada como fertilizante, mas em longo prazo agride o solo é encaminhada para um biodigestor anaeróbico. No biodigestor há produção de biogás que é usado como combustível no setor de transportes e um fertilizante menos agressivo ao solo do que a vinhaça.

O CO₂ proveniente da fermentação, que na usina tradicional é lançado na atmosfera, é direcionado a um tanque de produção de algas. As algas passam por processos de produção de biocombustíveis e os resíduos deste processo podem ser direcionados ao biodigestor a fim de aumentar a produtividade do biogás ou podem ser vendidos, pois, é um produto de alto valor agregado.

Da mesma forma que na usina tradicional, neste exemplo de biorrefinaria, o vapor de escape da termelétrica, a baixa pressão (2,5 bar), é encaminhado para outros processos na usina a fim de suprir a demanda por energia térmica.

A fim de facilitar a compreensão sobre os processos e produtos da biorrefinaria sucroalcooleira mostrada na Figura 5 a mesma foi dividida em doze setores, são eles:

Setor 1: Produção de Cana-de-açúcar e Sorgo Sacarino

Setor 2: Transporte

Setor 3: Incorpora a recepção da cana-de-açúcar e sorgo sacarino, preparo e extração do caldo, tratamento do caldo, fábrica de açúcar e fábrica de etanol.

Setor 4: Usina termelétrica.

Setor 5: Unidade de Tratamento dos Vapores da Combustão.

Setor 6: Biodigestor anaeróbico.

Setor 7: Produção de biocombustíveis por algas.

Setor 8: Separação dos componentes do bagaço.

Setor 9: Transformação da hemicelulose.

Setor 10: Transformação da celulose.

Setor 11: Transformação da lignina.

Setor 12: Estufa Hidropônica

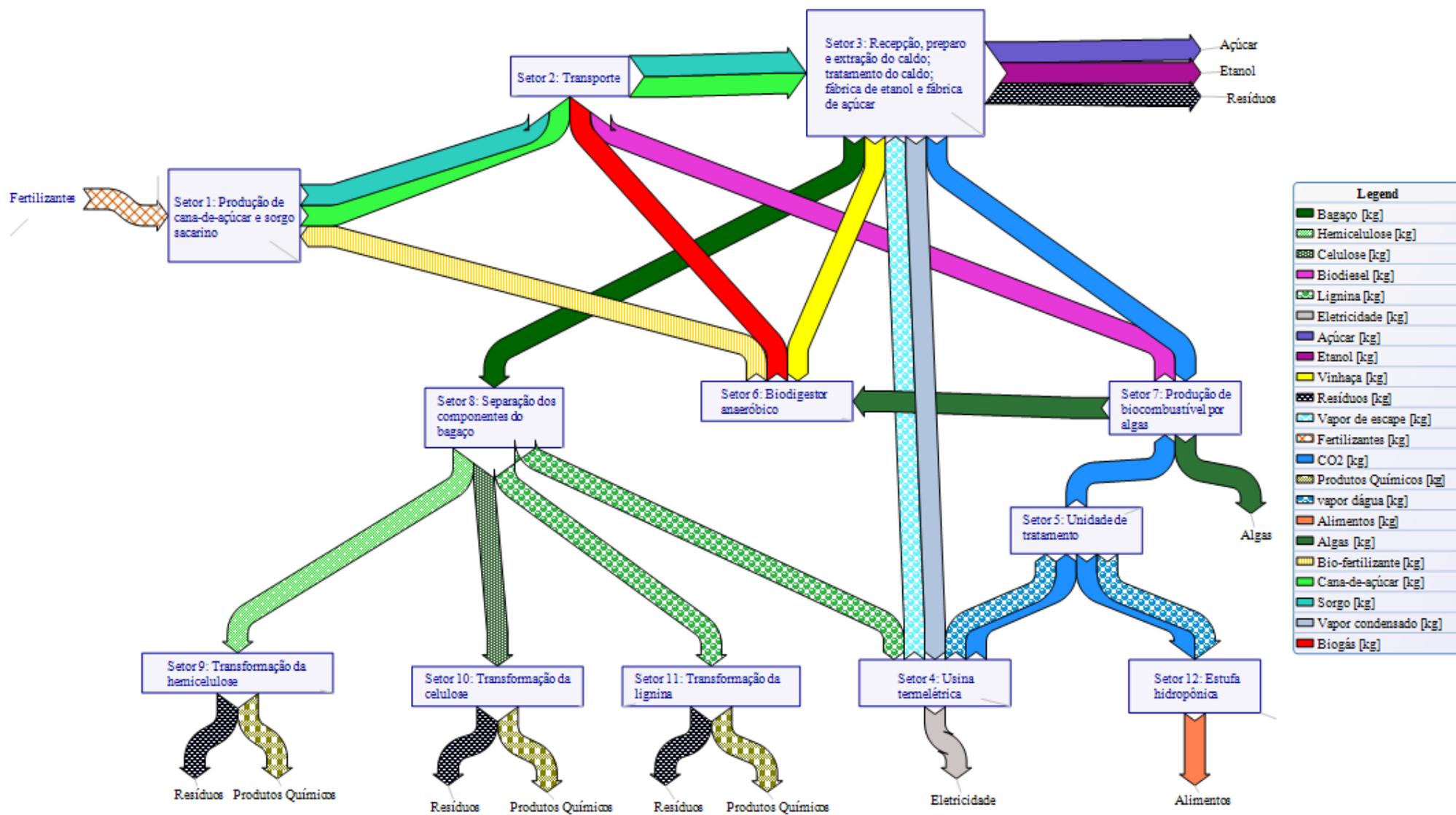


Figura 5: Exemplo de fluxograma de produtos e processos em uma biorrefinaria sucroalcooleira.

3.3.1 SETOR 1 DA BIORREFINARIA: PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SORGO SACARINO

SORGO SACARINO

O sorgo sacarino tem sido motivo de investigação como fonte complementar de matéria-prima para a produção de etanol em destilaria. Os seus colmos podem ser processados na mesma instalação destinada à produção de etanol de cana-de-açúcar, oferecendo também uma quantidade de resíduo fibroso (bagaço) para gerar o vapor necessário para a operação industrial (TEIXEIRA *et al.*, 1997).

Ele tem potencial para expansão de cultivo em zonas tradicionais e novas do setor sucroalcooleiro, aliado às espécies oleaginosas com domínio tecnológico, como amendoim, girassol, soja e adubos verdes. Estudos demonstram que se buscam opções para a reforma de 10-15% de área anual de cana-de-açúcar que possam amortizar cerca de 30-40% do custo de implementação de um novo canavial. A rotação de culturas na reforma melhora em até 20% a produtividade do mesmo (EMBRAPA, 2013).

O sorgo sacarino se desenvolve bem no trópico úmido e se assemelha à cana-de-açúcar. Entretanto, ele se difere bastante desta por ser plantado através de sementes e apresentar ciclo vegetativo bem mais curto, de 120 a 130 dias. Adicionalmente, o sorgo produz grãos que podem ser utilizados na alimentação humana, além de ser uma alternativa economicamente viável para a alimentação animal (TEIXEIRA *et al.*, 1997).

3.3.2 SETOR 2 DA BIORREFINARIA: TRANSPORTES

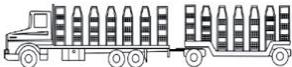
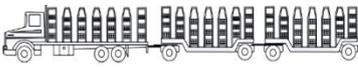
Para a maioria das empresas o transporte é a atividade logística mais importante simplesmente porque absorve em média de um a dois terços dos custos logísticos. É essencial, pois nenhuma empresa moderna pode operar sem providenciar a movimentação de suas matérias-primas ou de seus produtos (BALLOU, 1993).

Um aspecto importante dos sistemas logísticos é a forma de coordenar os processos de corte, carregamento e transporte de cana do campo até a área industrial, de maneira a suprir adequadamente a demanda necessária na área industrial. Os custos do corte, carregamento e

transporte representam 30% do custo total de produção da cana, sendo que somente os gastos com transporte equivalem a 12% desse total.

O transporte de cana-de-açúcar teve uma evolução muito grande, passando dos caminhões toco, romeu e julieta, treminhões para rodotrens. Este é o transporte mais econômico, operando com uma quantidade menor de caminhões e obtendo várias vantagens operacionais. A Tabela 1 ilustra as composições mais comuns do transporte de cana-de-açúcar.

Tabela 1: Composições mais comuns do transporte de cana-de-açúcar.

COMPOSIÇÃO	ESQUEMA	DESCRIÇÃO	CARGA (t)	Consumo de diesel (mL/t/km)
Caminhão simples		Caminhão plataforma.	15	30
Romeu e Julieta ou Biminhão		Caminhão plataforma com carreta acoplada.	28	22
Treminhão		Caminhão com sete eixos, incluindo um caminhão de dois reboques	45	19
Rodotrem		Cavalo mecânico, incluindo um caminhão trator com dois semi-reboques acoplados.	58	16

Fonte: Braunbeck e Neto, 2010.

A densidade do transporte depende do tipo da cana-de-açúcar (torta, reta, diâmetro do tolete e impurezas). Por exemplo, a cana-de-açúcar torta aumenta os espaços vazios diminuindo a densidade da carga ou a cana-de-açúcar inteira quando transportada em carretas

de cana-de-açúcar picada também tem a sua densidade reduzida devido a acomodação. O rodotrem com bate-volta é o transporte mais econômico por fazer mais viagens/dia, ou seja, o caminhão não espera para carregar nem para descarregar na usina. O dimensionamento do transporte é realizado de acordo com a cana-de-açúcar total a ser transportada/dia ou por hora de moagem e o tipo de transporte. A quantidade de cana-de-açúcar transportada/dia é basicamente a mesma durante todo o período de safra, obedecendo a um planejamento prévio limitado pela capacidade de moagem da usina.

A distância da frente de carregamento (local onde é colhida a cana-de-açúcar) também é muito importante no dimensionamento e influi diretamente no custo de transporte da cana-de-açúcar (R\$/ton/viagem). A distância ideal (raio médio) tem sido adotada pelas usinas de 20 a 30 km. O período de safra é calculado pela cana-de-açúcar que deverá ser colhida, a capacidade de transporte/dia e a capacidade de moagem/dia, descontando a estimativa dos dias de chuva e parada da usina para manutenções corretivas. Na entressafra da cana-de-açúcar é realizada a manutenção da parte industrial e da frota de caminhões e máquinas que operam na colheita da mesma (SILVA, 2006).

3.3.3 SETOR 3 DA BIORREFINARIA: DA RECEPÇÃO À FÁBRICA DE ETANOL E AÇÚCAR

Este setor segue as mesmas etapas de produção do Setor 1 da Usina Tradicional, que pode ser visto na Seção 3.2.1, entretanto, pode haver inserção de sorgo sacarino na entressafra da cana-de-açúcar.

3.3.4 SETOR 4 DA BIORREFINARIA: USINA TERMELÉTRICA

A usina termelétrica deste exemplo biorrefinaria utiliza como combustível a lignina, proveniente da separação do bagaço da cana-de-açúcar e o biogás proveniente do biodigestor anaeróbico.

De acordo com Ortiz e Oliveira Jr (2014), a composição do bagaço da cana-de-açúcar foi analisada. Nesta análise, 50% das amostras foram retiradas de diferentes partes do Brasil e foram analisadas em diferentes períodos do ano a fim de determinar as variações dos

constituintes do bagaço. A média normalizada encontrada foi: 43,38% de celulose, 25,63% de hemicelulose, 23,24% de lignina, 2,94% de cinzas e 4,81% de extrato.

Assim, após o processo de separação dos componentes do bagaço, a massa de lignina que chegará à usina termelétrica da biorrefinaria será consideravelmente menor do que a massa de bagaço que é queimado na usina termelétrica tradicional.

A redução na quantidade de biomassa queimada na biorrefinaria quando se substitui o bagaço pela lignina é compensado pela inserção do biogás.

O CO₂ e o vapor d'água produzidos na combustão da lignina vão para uma unidade de tratamento. Após, parte do CO₂ é direcionado para o tanque de produção de algas e a outra parte do CO₂, juntamente com o vapor d'água vão para uma estufa hidropônica.

3.3.5 SETOR 5 DA BIORREFINARIA: UNIDADE DE TRATAMENTO DOS VAPORES DE COMBUSTÃO

Os efluentes de termelétricas, de interesse para o meio ambiente podem ser classificados como aéreos, líquidos e sólidos.

Os efluentes aéreos são aqueles constituídos de gases e material particulado, gerados no processo de combustão de uma usina termelétrica, e com possibilidade de descarga na atmosfera.

Material particulado (MP)

Durante a combustão, o percentual de material particulado arrastado pelo fluxo de gás, recebe a denominação de cinza volante (fly-ash). A maior parte desta cinza é retida pelo precipitador eletrostático ou filtro de mangas e uma pequena fração é direcionada à chaminé ou ao dessulfurizador de gases (casos onde há lavadores de gases instalados). Nem todas as cinzas são volantes: parte delas fica no fundo da caldeira, sendo chamadas de cinzas residuais ou pesadas (bottom-ash), e dessa forma não integram os efluentes aéreos.

Óxidos de Enxofre (SO_x)

O enxofre transforma-se em óxidos de enxofre durante a combustão, principalmente dióxido de enxofre (SO₂). Na atmosfera o SO₂ volta a se oxidar dando origem a sulfatos e ao

ácido sulfúrico, este sob forma de gotículas. Dependendo da concentração, tais compostos podem ser responsáveis pelo surgimento de chuvas ácidas e diminuição da visibilidade.

Óxidos de Nitrogênio (NOx)

São formados durante a combustão, dependendo da temperatura, da forma de combustão e do tipo de queimadores das caldeiras. Esses óxidos aparecem principalmente sob a forma de monóxido e dióxido de nitrogênio (NO e NO₂), sendo tidos como corresponsáveis pela acidez das chuvas em locais de elevada concentração. Sua principal origem é no ar de combustão (TISSOT; MISSEL, 2015).

Entre as diversas técnicas utilizadas para tratar os vapores de combustão de um processo industrial, destacam-se:

Precipitadores Eletrostáticos

Os precipitadores eletrostáticos são equipamentos instalados para separar as partículas sólidas dos gases provenientes de processos industriais, promovendo a remoção do material particulado em suspensão. Para isso, o princípio de funcionamento envolve a ionização das partículas por meio da constituição de um campo elétrico na região entre as placas de captação. A partícula ionizada é direcionada para estas placas, que estão conectadas à terra, e, posteriormente removida desta por batimentos e conduzida para fora do equipamento (TISSOT; MISSEL, 2015).

Filtros de Mangas - FM ou Fabric Filter - FF

O princípio básico de funcionamento dos filtros de mangas é bastante simples, os gases de combustão passam em um compartimento onde há uma determinada quantidade de mangas. A eficiência de remoção das cinzas é elevada, atingindo valores acima de 99,9%.

Essas mangas estão montadas em gaiolas de arame rígido de 3mm proporcionando um suporte adicional que as mangas de fibra de vidro exigem, reduzindo sua dobra sobre os arames e prolongando sua durabilidade. Os ciclos de limpeza de cada filtro de mangas são controlados por um sistema “pulse-ondemand”, que utiliza como parâmetro principal a perda de carga medida entre os lados sujo e limpo do filtro de mangas, com um intervalo mínimo entre as sopragens, mantendo dessa forma uma alta eficiência de filtração de particulados (TISSOT; MISSEL, 2015).

Lavador de Gases para reduzir a emissão de SO₂

A dessulfurização por via úmida é uma tecnologia largamente empregada no mundo todo para controle da emissão de SO₂ – dióxido de enxofre. A neutralização do SO_x por meio de um processo químico, que se baseia na injeção de reagentes básicos pode ser realizada utilizando como reagente materiais alcalinos como: magnésio, amônia ou calcários (TISSOT; MISSEL, 2015).

3.3.6 SETOR 6 DA BIORREFINARIA: BIODIGESTOR ANAERÓBICO

Em uma usina sucroalcooleira tradicional, a vinhaça que é produzida após a destilação do caldo da cana-de-açúcar é lançada nas lavouras da própria cana a fim de fertilizá-la e irrigá-la. A vinhaça é um líquido rico em sais minerais (principalmente potássio, mas também nitrogênio e fósforo). Do ponto de vista econômico e baseado na legislação ambiental vigente no Brasil, a aplicação em lavouras é a forma mais barata e mais simples de utilizar este efluente.

Nos moinhos do Brasil, para cada litro de etanol, aproximadamente 10-15 L de vinhaça são produzidos e deixam a coluna de destilação a uma temperatura de 85-90 °C (MORAES *et al.*; 2014). Como a vinhaça é produzida em quantidades imensas, se for toda jogada no solo, o mesmo ficará saturado e degradado. Em virtude das suas características físico-químicas - efluente de alto poder poluente, alta riqueza em matéria orgânica, baixo pH (entre 3 e 4), elevada corrosividade e altos índices de Demanda Química por Oxigênio (DQO) - a vinhaça é considerada altamente nociva à fauna, flora, microfauna e microflora das águas doces e também aos solos.

De acordo com Moraes (2014), os regulamentos do Brasil apenas preveem os impactos causados pela vinhaça no solo, na água e nos lençóis freáticos e prescrevem as aplicações da vinhaça de acordo com a quantidade de potássio, mas negligencia a quantidade de matéria orgânica e os impactos atmosféricos devido às emissões. Pois, a composição do efluente não é padronizada de acordo com o uso do solo, o que é uma preocupação ambiental, já que, as características da vinhaça variam significativamente de acordo com o processamento. Por exemplo, a DQO da matéria orgânica contida pode variar entre 10 e 65 g L⁻¹. Ou seja, os impactos causados pela emissão de gases causadores do efeito estufa, resultantes da degradação da matéria orgânica da vinhaça no solo, em adição com os

indesejáveis odores gerados e a possibilidade de atrair insetos não são considerados pela legislação.

Diversos estudos destacam os impactos causados pelo uso de vinhaça no solo por longo período de tempo, entre eles destacamos: aumento na salinização do solo, aumento da lixiviação pela presença de chumbo, aumento da lixiviação pela presença de zinco (MORAES *et al.*, 2014).

A biodigestão anaeróbica é uma alternativa viável para o tratamento de vinhaça em biorrefinarias, pois, reduz a matéria orgânica contida enquanto mantém a maioria dos nutrientes como potássio, nitrogênio e fósforo. Sulfatos também podem ser removidos da vinhaça, uma vez que é reduzida a sulfitação durante o processo anaeróbico. Desta forma, é possível prevenir os impactos ambientais causados pela lixiviação de sulfato. Além disso, o elemento enxofre pode ser recuperado com a inserção de um micro gaseificador combinado com o biodigestor anaeróbico. Assim, o enxofre pode ser um novo coproduto e agregar valor à produção de etanol (MORAES *et al.*, 2014).

3.3.7 SETOR 7 DA BIORREFINARIA: PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR ALGAS

Nos anos recentes as microalgas tem recebido notável atenção devido sua alta taxa fotossintética, a qual pode ser maior do que $6,9 \cdot 10^{-4}$ células/ml/h. Esta média foi estimada baseada no número de células *Chlorella vulgaris* de $5,7 \cdot 10^{-7}$ células/ml em 34 dias de análise. Este resultado mostra que as microalgas tem uma taxa fotossintética aproximadamente 50 vezes maior do que as plantas terrestres (SUALI, 2012).

O impacto do cultivo das microalgas, tal como a demanda por dióxido de carbono (CO_2), pode ser reduzida através do uso de gás de combustão que, por sua vez, favorece a redução das questões ambientais como o aquecimento global. As microalgas são ricas em componentes bioquímicos como ácido docosaenoico e astaxantina, os quais podem ser utilizados para vários propósitos médicos o que tem provocado aumento de interesse em pesquisas avançadas. Os componentes químicos das microalgas também podem ser incorporados em cosméticos e usados como fonte para valiosas moléculas como óleos de ácidos graxos poli-insaturados, os quais podem ser adicionados a fórmulas infantis e suplementos nutricionais (SUALI, 2012).

A transformação da microalga em biocombustível é mostrada na Figura 6. O primeiro estágio é o cultivo. De acordo com Peralta-Ruiz *et al.* (2013), microalgas podem ser cultivadas em lagoas abertas ou em sistemas artificiais como tanques, os quais requerem pouco consumo de energia e são de fácil manutenção. Estas condições fazem possível o uso de terras não aráveis. Podem ser cultivadas usando água residuária de culturas ou água oceânica. No segundo estágio as microalgas são colhidas ou através de centrifugação ou através de filtração com o auxílio de floculantes. A biomassa colhida ou é extraída para se obter óleo ou transformada em biodiesel por meio de conversão bioquímica (SUALI, 2012).

Devido à alta taxa de crescimento, a biomassa microalga pode ser colhida 365 dias por ano (PERALTA-RUIZ, 2013). O seu poder calorífico superior de 24 MJ/kg faz dela adequada para produção de bio-óleos, gás de síntese e outros produtos (SUALI, 2012).

EFEITO DO DIÓXIDO DE CARBONO NA PRODUÇÃO DE MICROALGAS

Quando a microalga é cultivada na presença de 6-8% de CO₂, o rendimento da microalga é de até 0,376 g/l/d, entretanto, os resultados têm mostrado que concentrações de 9-10% de CO₂ resultam em uma menor produção de biomassa de 0,15 g/l/d (LEE *et al.*, 1996; DOUCHA *et al.*, 2005).

A concentração de CO₂ é também importante para aumentar a quantidade de lipídios na composição da biomassa. A concentração mais significativa de CO₂ para a mais alta produção de lipídios está entre 0,33 e 3,33% (WIDJAJA, 2009). Entretanto, Chiu *et al.* (2009) mostraram que a cultura de microalga aerada com 2-15% de CO₂ resulta em uma taxa de crescimento de 0,66 por dia. Para sumarizar estes resultados, a taxa tolerável de aeração de CO₂ para crescimento da alga *Chlorella* é de 0,33-15% (SUALI, 2009).

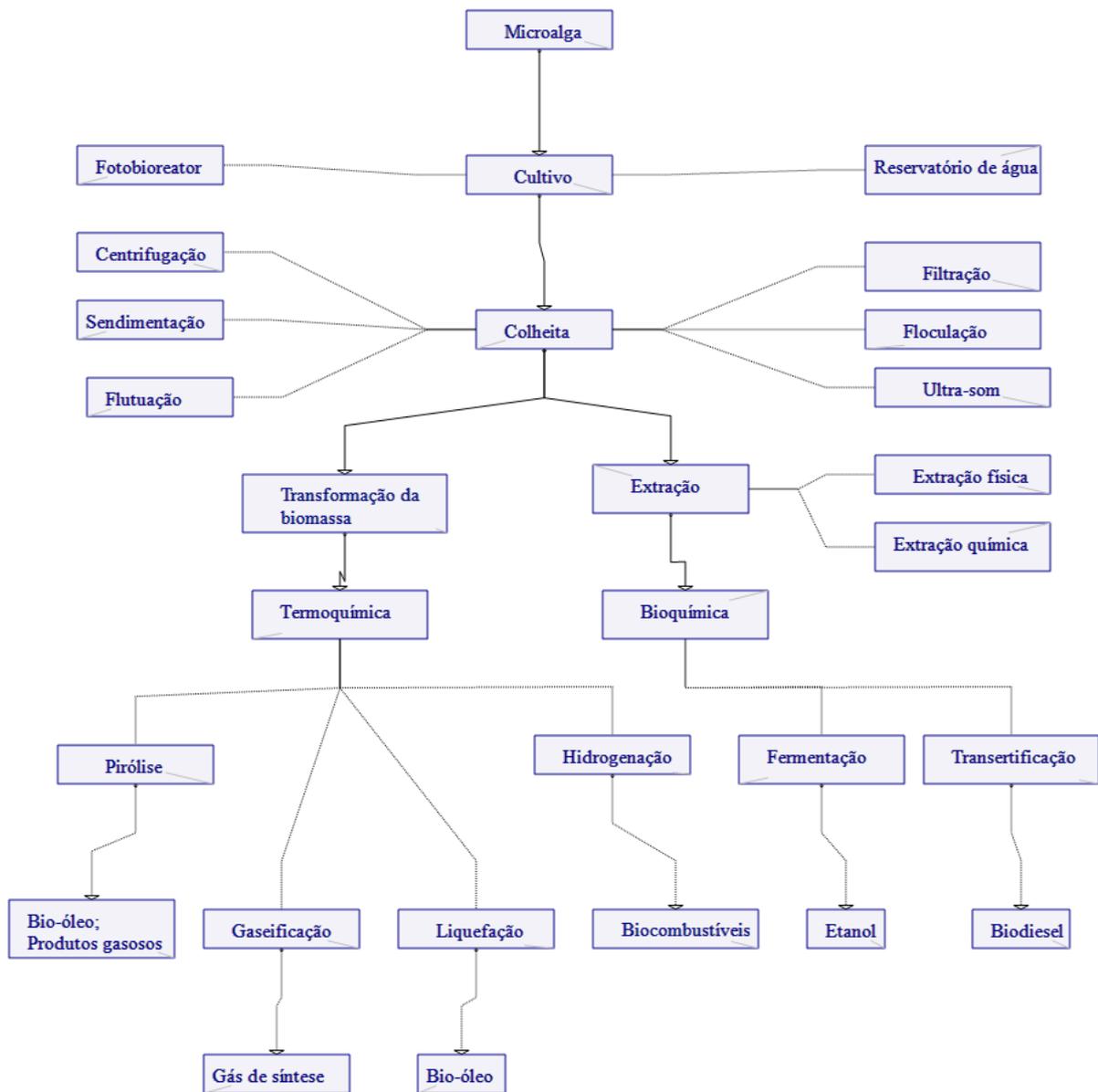


Figura 6: Esquema de transformação de microalga em biocombustíveis.

Fonte: Suali, 2012

3.3.8 SETOR 8 DA BIORREFINARIA: SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES DO BAGAÇO

Nos anos recentes, tem se buscado utilizar com mais eficácia os resíduos agroindustriais, incluindo o bagaço da cana-de-açúcar. Diversos processos e produtos tem reportado que utilizam este recurso como matéria-prima. Podem-se citar a geração de eletricidade, a produção de celulose e de papel, bem como, a produção de produtos oriundos da fermentação do bagaço (PANDEY, 2000).

A nova consciência sobre a importância da utilização do bagaço da cana-de-açúcar para agregar valor aos produtos das biorrefinarias sucroalcooleiras tem levado ao desenvolvimento de diversas técnicas que visam isolar as substâncias contidas neste recurso renovável, tais como celulose, hemicelulose e lignina.

COMPOSIÇÃO DO BAGAÇO

O bagaço da cana-de-açúcar consiste de aproximadamente 50% de celulose, 25% de hemicelulose e lignina. Em comparação com outros resíduos agrícolas, o bagaço pode ser considerado como um rico reservatório de energia solar devido aos seus elevados rendimentos (cerca de 80 t / ha, em comparação com cerca de 1, 2, e 20 t / ha para o trigo, outras gramíneas e árvores, respectivamente) e capacidade anual de regeneração (PANDEY, 2000).

CELULOSE

Celulose é o principal constituinte de todas as plantas, pois forma a estrutura esquelética das mesmas, sendo responsável por dar-lhes rigidez e firmeza. Ela forma cerca de metade a um terço dos tecidos vegetais, além de ser constantemente reabastecida por meio da fotossíntese. Um dos subprodutos agro-industrial com maior quantidade de celulose é o bagaço da cana-de-açúcar (PANDEY, 2000).

A celulose consiste em um polímero formado por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$), unidas através de ligações químicas do tipo β 1→4 envolvendo átomos de oxigênio. Através

do processo de hidrólise a celulose sofre despolimerização, liberando monômeros de glicose que podem ser utilizados como intermediários na produção de insumos químicos.

HEMICELULOSE

As hemiceluloses (polioses) são estruturalmente associadas à celulose e ficam depositadas na parede celular das plantas em um estágio anterior à lignina (BEVILAQUA, 2010).

São heteropolissacarídeos, cuja composição varia dependendo da espécie de planta. As hemiceluloses das angiospermas contêm principalmente xylans, enquanto as hemiceluloses das gimnospermas contêm principalmente glucomananas.

É a fração mais susceptível ao tratamento ácido, em que libera açúcares, que podem ser utilizados na produção de insumos químicos. Por exemplo, a hemicelulose hidrolisada do bagaço da cana-de-açúcar é uma boa matéria-prima para produção de insumos de maior valor agregado, tais como, enzimas, etanol, xilitol, especialmente porque a hemicelulose não tem utilidade para a geração de vapor e eletricidade (PANDEY, 2000).

LIGNINA

É um polímero amorfo encontrado na parede celular das plantas, conferindo a estas rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos. Depois da celulose, é o polímero orgânico mais importante e abundante no reino vegetal. Está frequentemente ligada às fibras da celulose na forma de uma substância chamada complexo lignocelulósico (BEVILAQUA, 2010).

PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO

O pré-tratamento resulta em aumento na área da superfície interna das partículas do substrato, realizado por solubilização parcial e / ou degradação de hemicelulose e lignina. Isto leva ao fracionamento dos três componentes e à abertura da estrutura da celulose. Vários métodos físicos e químicos são utilizados para o pré-tratamento, incluindo explosão de vapor,

radiação gama, tratamento com um composto alcalino, peróxido de hidrogénio, solventes, etc. Entre estes, pré-tratamentos químicos (por exemplo, tratamento com um composto alcalino tal como uma solução de NaOH) tem se mostrado eficazes e económicos (PANDEY, 2000).

MÉTODO DE EXTRAÇÃO DA CELULOSE, DA HEMICELULOSE E DA LIGNINA

Para obter diferentes produtos do bagaço da cana-de-açúcar é necessário submeter a biomassa a processos de separação de seus constituintes. No entanto, isolar a lignina original a partir de bagaço de cana-de-açúcar é um desafio. Vários métodos têm sido desenvolvidos a fim de isolar e identificar a celulose e a lignina. Um dos métodos mais adequados para a extração e separação da lignina é baseado na deslignificação alcalina (MOUBARIK *et al.*, 2013).

No método de extração da lignina apresentado por Moubarik *et al.* (2013), o bagaço seca ao ar livre à temperatura ambiente (ou até atingir teor de umidade de 8-10%) e então é cortado em pequenos pedaços (1-2 cm). O bagaço cortado é moído a fim de passar uma tela com furos de 1,0 milímetro de diâmetro.

A Figura 7 mostra o processo de isolamento da lignina através de deslignificação com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH).

Neste método, o bagaço da cana-de-açúcar é tratado com água quente a 70 °C em um reator, geralmente utiliza-se um controlador de temperatura para auxiliar o processo. Ao final da reação, o bagaço pré-tratado é resfriado (25 °C), lavado com água e centrifugado (2000 rpm) para separar a hemicelulose solubilizada. A lignina é então extraída do bagaço pré-tratado através de tratamento alcalino. O bagaço é colocado em um reator com uma solução alcalina (15% de NaOH (m/v)). A suspensão é mantida sob agitação (250 rpm) a 98°C. Ao final da reação, o material deslignificado é filtrado para obtenção de um licor negro sem nenhum material fibroso (MOUBARIK *et al.*, 2013).

De acordo com Santos (2013), o licor negro pode ser usado para aproveitamento energético ou passar por outro processamento para isolamento da lignina – a qual pode ser usada como matéria-prima de produtos aromáticos, adesivos e substitutos fenólicos em resinas (SANTOS, 2011).

No trabalho de Moubarik *et al.* (2013), ácido sulfúrico (5N H₂SO₄) é adicionado até que o licor atinja pH 2 a fim de precipitar a lignina acidificada, a qual é coletada e lavada através de centrifugação e seca ao ar.

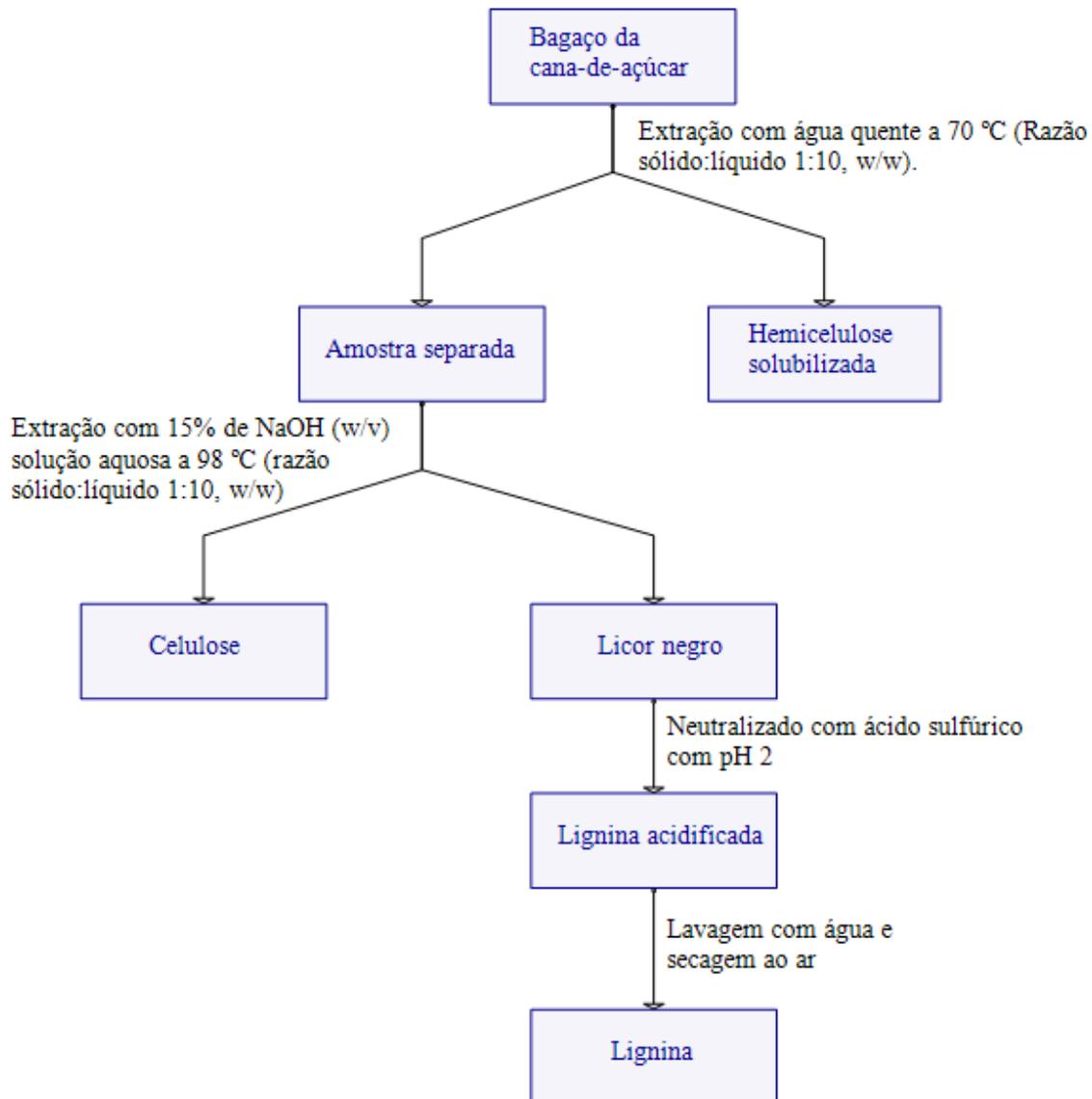


Figura 7: Esquema de extração de lignina e celulose do bagaço da cana-de-açúcar

Fonte: Moubarik *et al.*, 2013.

3.3.9 SETOR 9 DA BIORREFINARIA: TRANSFORMAÇÃO DA HEMICELULOSE

Diversos estudos têm se esforçado para encontrar o melhor método de hidrólise ácida catalítica, técnica capaz de quebrar as cadeias de ligação entre a celulose e a hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar a fim de produzir quantidades comerciais de xylose, glucose e

outros açúcares. Com a hidrólise contínua da hemicelulose, os açúcares podem ser degradados em produtos decompostos como furfural, hidroximetilfurfural e resinas de furano. Furfural é um produto desejável, entretanto, o processo de produção do mesmo também resulta na degradação da lignina do bagaço na forma solúvel, lignina solúvel ácida, uma impureza que precisa ser removida para que se obtenha produtos monossacarídeos ou furfural (LAVARACK *et al.*, 2002).

A hemicelulose presente no bagaço é composta da estrutura principal do polímero xilano sobre a qual outros grupos estão ligados, principalmente, ácido glucurônico e arabinose (SAAVEDRA *et al.*, 1989 *apud* LAVARACK *et al.*, 2002). A Figura 8 mostra, em nível molecular, o complexo caminho de reações da hemicelulose passando por vários produtos intermediários.

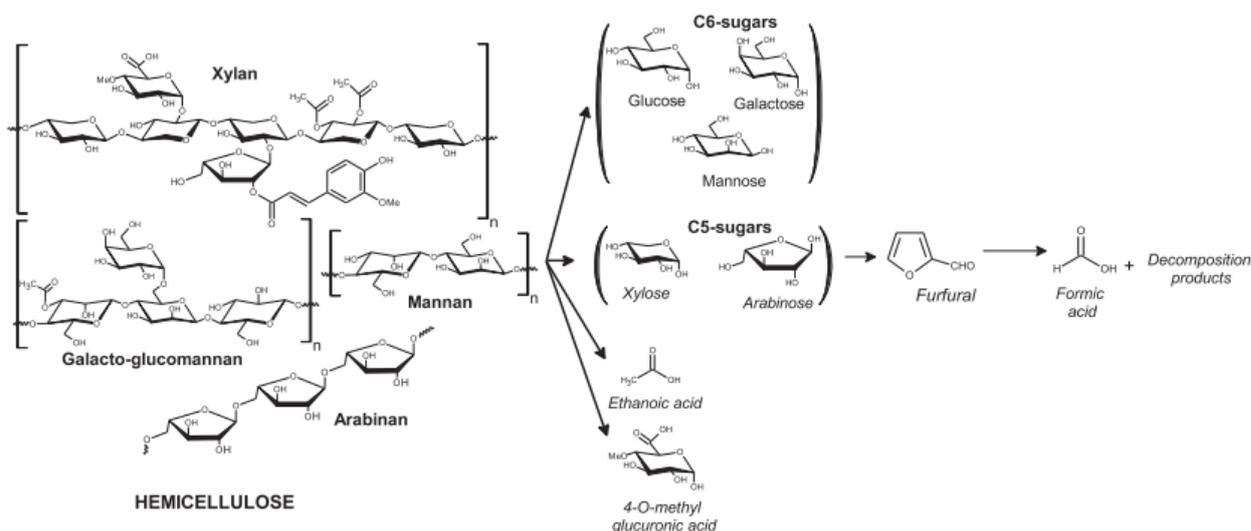


Figura 8: Processo de hidrólise ácida catalítica da hemicelulose.

Fonte: Girisuta *et al.*, 2013

3.3.10 SETOR 10 DA BIORREFINARIA: TRANSFORMAÇÃO DA CELULOSE

Diversas pesquisas têm sido realizadas no mundo todo a fim de identificar a forma mais atrativa para a conversão química da biomassa lignocelulósica em produtos químicos. A hidrólise da biomassa a elevadas temperaturas (100-250 °C), usando ácido como um catalisador é o mais amplamente utilizado.

No nível molecular, a hidrólise da biomassa segue um complexo caminho de reações envolvendo vários produtos intermediários, como mostra a Figura 9. A fração de celulose é despolimerizada para glucose, a qual é em seguida convertida em 5-hidroximetilfurfural (HMF) como um produto intermediário. Após, a conversão do HMF na presença de um ácido catalisador produz ácido levulínico (AL) e ácido fórmico em uma razão molar de 1:1.

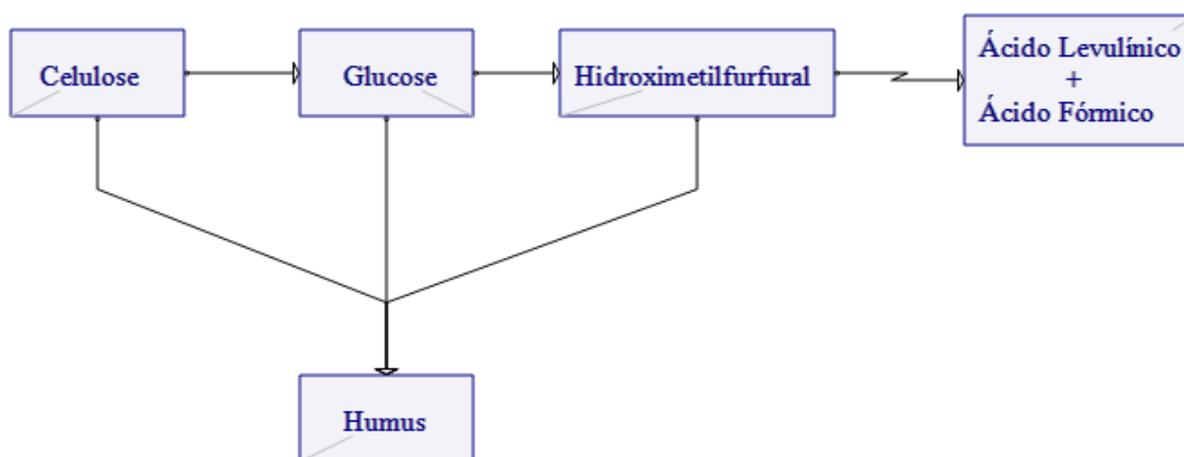


Figura 9: Esquema de reação da hidrólise ácida da celulose para ácido levulínico.

Fonte: Girisuta *et al.*, 2013.

ÁCIDO LEVULÍNICO

O ácido 4-oxopentanóico ou ácido levulínico ($C_5H_8O_3$) têm sido alvo de muitos estudos por ser um produto de fácil produção via sintética caracterizada pelo amplo leque de carboidratos dos quais pode ser sintetizado – com alta reatividade, que permite sua conversão em produtos valiosos através de uma variedade de rotas e, mais recentemente, via processos envolvendo biomassas (SHELDON-COULSON, 2007; WERPY *et al.*, 2004).

É um intermediário químico muito versátil; puro, pode ter diversas aplicações de interesse industrial – na síntese de solventes, pesticidas, polímeros, poliésteres, equipamentos eletrônicos, na produção de material para fotografia e impressão. É utilizado na síntese de aditivos oxigenados de combustíveis, como 2-metil tetrahydrofurano. Também é empregado diretamente na indústria de tabaco para reduzir o teor de alcatrão nas frações de nicotina, tornando o sistema respiratório superior menos sensível ao fumo, favorecendo tragadas mais profundas.

É utilizado na indústria farmacêutica e seus derivados têm sido utilizados no tratamento de lesões pré-cancêr de pele, no tratamento de câncer de bexiga em fases I e II, no tratamento de acne e outras (BEVILAQUA, 2010).

De acordo com Santos (2013), o uso do AL na indústria nacional fica subtendido em (ANVISA, 2012) que o cita como um dos aditivos cujo uso foi banido, pela Resolução RDC 14/2012, em produtos derivados do tabaco comercializados no Brasil. No entanto, no que concerne à sua fabricação, não foram encontrados produtores no Brasil, o que remete à conclusão que o mesmo deve ser importado.

Além disso, considerando-se que: (1) o Brasil é o segundo maior produtor mundial de fumo (ABIFUMO, 2012), (2) existem pelo menos treze estabelecimentos fabricantes de cigarros autorizados a operarem no país (RECEITA FEDERAL, 2012), e que (3) o AL não consta no catálogo de produtos químicos produzidos no Brasil (ABIQUIM, 2015), a conclusão acima é razoável.

A Figura 10 mostra os principais compostos obtidos através do ácido levulínico.

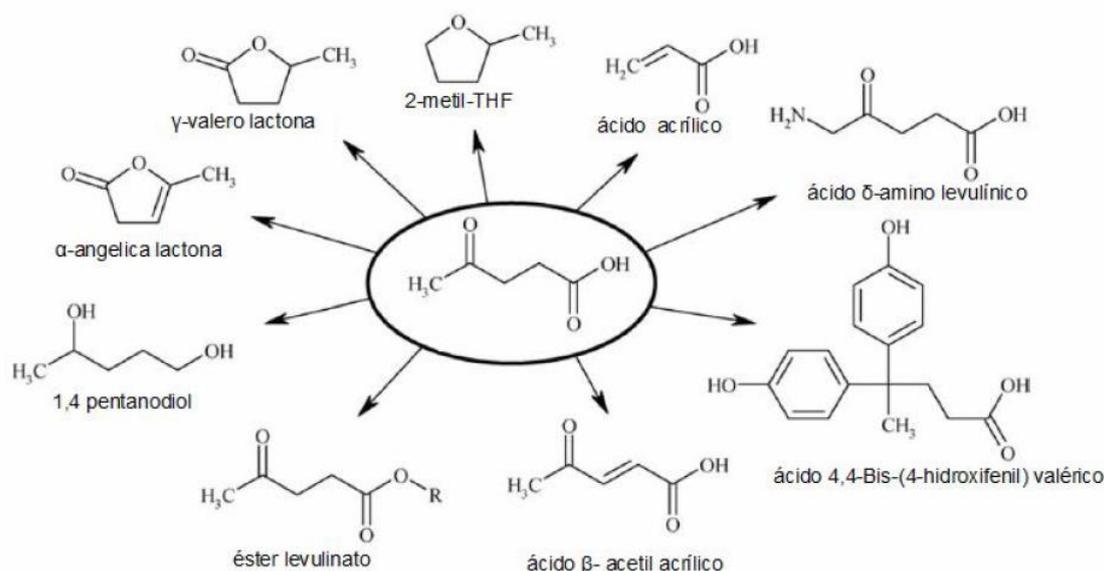


Figura 10: Derivados potencialmente interessantes do ácido levulínico.

Fonte: Bevilaqua, 2010.

Embora exista um mercado relativamente tímido para o AL puro, equivalendo a 500 toneladas/ano em 2005 (HAYES *et al.*, 2005), quando contemplados os produtos finais que dele podem se derivar, esse montante chega a 4,8 milhões de toneladas/ano, isto é, US\$18

bilhões. A expectativa é de que, em 2025, o mercado do AL seja de US\$110 bilhões. (INCITOR, 2012).

ÁCIDO FÓRMICO

O ácido metanóico, popularmente conhecido como ácido fórmico (CH_2O_2) apresenta a forma de líquido incolor a levemente avermelhado, solúvel em água a qualquer proporção, odor irritante, corrosivo, de fácil oxidação, altamente tóxico e inflamável. Abelhas, formigas e plantas como urtiga e pinheiro também produzem ácido fórmico. Ele é utilizado por esses seres vivos como meio ataque a presas e defesa contra predadores.

É muito utilizado pela indústria têxtil para a fixação da cor em tecidos; na indústria farmacêutica como solvente de perfumes, na Medicina, para o tratamento de reumatismo; na indústria de tintas e vernizes, como plastificante de resinas; no curtimento do couro, na coagulação do látex para produção da borracha, na dessulfurização de gás combustível, no armazenamento de silos, na composição de pesticidas controladores de ácaros (acaricidas), como catalisador químico na produção de outros compostos como cafeína, adoçantes artificiais, antioxidantes para borracha, enzimas sintéticas, antibióticos e plastificadores de PVC; e como aditivo de produtos de limpeza de setores industriais como desinfetantes multiusos, removedores de ferrugem e desengraxantes (CARDOSO, 2015).

O ácido fórmico não possui fabricantes no Brasil (ABIQUIM, 2015) e sua comercialização é controlada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

3.3.11 SETOR 11 DA BIORREFINARIA: TRANSFORMAÇÃO DA LIGNINA

Durante o processo de hidrólise ácida catalítica do bagaço da cana-de-açúcar, uma fração da lignina é dissolvida e identificada como lignina solúvel ácida, uma impureza que precisa ser removida para que sejam produzidos produtos de maior qualidade. A lignina intacta é identificada como lignina insolúvel ácida que pode ser utilizada como combustível para termelétricas ou para produção de ácido acético, bio-óleos, metanol, fenol, resina fenólica e vanilina.

3.3.12 SETOR 12 DA BIORREFINARIA: ESTUFA HIDROPÔNICA

Hidroponia está relacionada à qualidade de vida e a produção de alimentos saudáveis de forma eficiente. O termo hidroponia vem do grego hidro ponos, que significa “trabalho na água”. É uma técnica de cultivo de hortaliças, frutos e flores, em que as plantas não entram em contato com o solo, mas em soluções nutritivas, que são preparadas cuidadosamente para nutrir as plantas, circulando entre suas raízes. É um cultivo limpo onde a planta recebe apenas o que necessita e na dose correta: sol, água arejada e nutriente. A hidroponia permite cultivar qualquer espécie de planta.

No modelo de biorrefinaria proposto, o CO₂ recuperado na unidade de tratamento dos vapores de combustão é direcionado para a estufa hidropônica com o objetivo de aumentar a produtividade dos vegetais.

O fornecimento de CO₂, em períodos do dia em que os vegetais são mais ávidos pelo gás, propicia significativo aumento de produtividade, de precocidade e de qualidade do produto colhido. A aplicação de CO₂ diretamente na planta, procedimentos usados pelos americanos e holandeses, é o sistema de distribuição de gás mais apropriado, de acordo com Hanan (1990) apud Costa e Leal (2015).

3.4 ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA ÀS USINAS SUCROALCOOLEIRAS

O principal propósito dos processos industriais, como é o caso das usinas de cana-de-açúcar, é a transformação de materiais em produtos úteis. No curso desta operação, os recursos de energia são consumidos e a utilidade dos recursos materiais é alterada. Cada um destes efeitos pode ter consequências significantes para o ambiente e para o desenvolvimento sustentável, particularmente quando os processos são praticados em uma escala muito grande. Termodinâmica é bem adequada para analisar a magnitude destes efeitos bem como a eficiência destes recursos.

Como discutido, está na essência do conceito de biorrefinaria a produção de um amplo espectro de produtos. Para que haja uma base comum de comparação destes produtos,

a análise exergética é aplicada. Ela fornece uma base razoável para a comparação de uma ampla variedade de fluxos que ocorrem ao longo do processo de conversão. Além disso, a análise exergética é uma ferramenta para identificar as perdas de energia e exergia dentro do sistema, responsáveis pela diminuição do desempenho do mesmo. Ela determina ainda o processo mais eficiente de conversão de matéria orgânica em energia (BOSCH *et al.*, 2012).

3.4.1 EXERGIA DE UMA SUBSTÂNCIA DE PROCESSO INDUSTRIAL

Excluindo nuclear, magnética e elétrica, a exergia de uma substância Ex pode ser dividida em quatro componentes: exergia cinética Ex_{cin} , exergia potencial Ex_{pot} , exergia física Ex_{fis} e exergia química Ex_{qui} .

$$E_x = Ex_{fis} + Ex_{qui} + Ex_{cin} + Ex_{pot}. \quad (1)$$

A exergia cinética é igual à energia cinética, quando a velocidade é considerada relativa à superfície da Terra.

A exergia potencial é igual à energia potencial quando é avaliada com respeito ao nível médio da superfície da Terra na localidade do processo em consideração.

A exergia física é o trabalho obtido quando a substância é levada, através de um processo reversível, de um estado inicial de temperatura T e pressão P para um determinado estado de temperatura T_0 e pressão P_0 do meio ambiente.

A exergia química é o trabalho que pode ser obtido quando uma substância contendo os parâmetros T_0 e P_0 é levada para um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes do nível de referência. Alguns autores chamam este estado de “estado morto”, onde nenhum trabalho pode ser extraído da substância, pois a mesma encontra-se em completo equilíbrio com o meio ambiente. Neste trabalho, o nível de referência considerado é o proposto por Szargut (1988), isto é, $T_0 = 298,5$ K e $P_0 = 101$ kPa.

Os termos exergia cinética e potencial serão negligenciados, pois as contribuições das mesmas são desprezíveis.

3.4.2 EXERGIA QUÍMICA

Muitos pesquisadores têm desenvolvido métodos para avaliar as exergias químicas, bem como, têm tabelado valores.

A exergia química de um material com multi-componentes pode ser calculada como a soma dos produtos da exergia química contida em um componente individual Ex_{qui} pelo seu respectivo peso (x_i)

$$Ex_{qui} = \sum_i Ex_{qui,i} x_i \quad (2)$$

As exergias químicas dos materiais utilizados neste trabalho estão sumarizadas na Tabela 2. O Apêndice A explica o método utilizado para calcular as exergias químicas do Bio-óleo e das Algas Secas. A exergia química do Ácido Levulínico foi calculada seguindo o mesmo método.

Tabela 2: Exergia química dos materiais utilizados.

Material	Ex_{qui} (kJ/kg)	Fonte
Ácido Fórmico	6341,3	Szargut (1988)
Ácido Levulínico	2958,9	Calculado pelo autor
Açúcar	17551	Ensinas (2009)
Água	50	Szargut (1988)
Algas Secas	21575,89	Calculado
Bagaço (50% umidade)	9889	Kamate (2009)
Biogás	16068	Bosch (2012)
Bio-óleo	38893,89	Calculado pelo autor
Cana-de-açúcar	5762	Palacios-Bereche (2013)
Celulose	16960	Ojeda (2011)
CO ₂	451	Szargut (1988)
Etanol anidro	29435	Palacios-Bereche (2013)
Etanol hidratado	27635	Palacios-Bereche (2013)
Flegmaça	105	Palacios-Bereche (2013)
H ₂ SO ₄	1108,1	Szargut (1988)
Hemicelule	14595	Odeja (2011)
Hexano	47738,8	Peralta-Ruiz (2013)
Lignina	28161	Ojeda (2011)
NaOH	183,5	Szargut (1988)
Vapor	527	Ojeda (2011)
Vapor condensado	90	Palacios-Bereche (2013)
Vinhaça	443	Palacios-Bereche (2013)

3.4.3 EXERGIA FÍSICA DA BIOMASSA

Quando um fluxo em um sistema ocorre à temperatura e pressão do nível de referência, a parte mecânica da exergia física é zero. Como sugerido por Boch *et al.* (2012), o calores específicos dos fluxos de biomassa foram assumidos constantes sobre as faixas de temperatura consideradas. A exergia física de materiais de biomassa é calculada de acordo com o calor específico do material (C_p) e da temperatura do mesmo (T), como mostra a equação abaixo (BEJAN *et al.*, 1996 *apud* LYTHCKE-JORGENSEN *et al.*, 2014). O Apêndice B mostra o passo a passo para a determinação desta equação.

$$Ex_{fis} = C_p [T - T_0 - \alpha (\ln \left(\frac{T}{T_0} \right))]. \quad (3)$$

Na equação, assume-se que o coeficiente (α) é uma constante igual a 1 K.

A soma das exergias dos componentes físicos, pesada através das frações de massa (x_i) da biomassa produz a exergia física da biomassa.

O calor específico de materiais de componentes múltiplos foi calculado através da soma dos calores específicos dos componentes individuais $C_{p,i}$ multiplicados através das suas frações de massa x_i

$$c_p = \sum_i c_{p,i} x_i. \quad (4)$$

3.4.4 BALANÇO EXERGÉTICO

Consideremos um volume de controle em regime permanente para o qual o balanço exergético pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} & \text{(Exergia que entra)} = \text{(Exergia que sai no produto)} \\ & + \text{(Exergia emitida com resíduos)} + \text{(Exergia destruída)} \end{aligned}$$

Nesta equação, o termo produto pode referir-se a trabalho, eletricidade, certa transferência de calor, um ou mais fluxos de saída, ou alguma combinação destes. Os dois últimos termos no balanço de exergia se combinam para constituir as perdas de exergia. As

perdas incluem emissões para as vizinhanças e perdas de calor. O termo exergia destruída é causado por irreversibilidades internas.

A exergia que entra na fronteira de um sistema (Ex_{entra}) é definida como a soma das exergias de todos os fluxos de entrada.

$$Ex_{entra} = \sum_1^n Ex_i . \quad (5)$$

Da mesma forma, a que sai da fronteira na forma de produtos ($Ex_{prod.}$) é por definição a soma das exergias de todos os produtos que saem da fronteira.

$$Ex_{prod.} = \sum_1^n Ex_j . \quad (6)$$

Analogamente, a exergia dos resíduos ($Ex_{res.}$) é definida como a soma das exergias de todos os resíduos e emissões que saem da fronteira.

$$Ex_{res.} = \sum_1^n Ex_k . \quad (7)$$

A exergia destruída ou Irreversibilidade (I) do processo é definida como

$$I = Ex_{entra} - Ex_{prod.} - Ex_{res.} . \quad (8)$$

3.4.5 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

O refino de uma matéria-prima geralmente envolve a adição da exergia de um recurso virgem ou da exergia recuperada de um produto pós-consumo. Como discutido anteriormente, a transferência de exergia a um recurso requer que a mesma seja removida de outro recurso. Este processo sempre causa perdas de exergia de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica. Portanto, uma estratégia importante para reduzir o esgotamento de recursos é reduzir a perda de exergia aumentando a eficiência da transferência da mesma.

Do ponto de vista da energia ou da exergia, um indicador de quão eficazmente a entrada é convertida em produto é a razão entre o produto e a entrada. Assim a eficiência exergética ψ pode ser escrita como:

$$\psi = \frac{Ex_{prod.}}{Ex_{entra}} = 1 - \left[\frac{Ex_{res.} + I}{Ex_{entra}} \right]. \quad (9)$$

A eficiência exergética (ψ) geralmente dá uma compreensão mais refinada do desempenho do que a eficiência energética (η). Na avaliação de η , o mesmo peso é atribuído à energia seja ela trabalho de um eixo ou um fluido em fluxo de baixa temperatura.

O parâmetro ψ pesa os fluxos de energia através da representação de cada um em termos de exergia. Ele salienta que as emissões de resíduos (ou irreversibilidades externas) e as irreversibilidades internas precisam ser tratadas para melhorar o desempenho (DINCER; ROSEN, 2007).

3.4.6 BALANÇO EXERGÉTICO DE UMA USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL

SETOR 1

Através das equações (1) a (9) é possível analisar os dois setores de uma usina tradicional pelo enfoque exergético. Assim, o balanço exergético do Setor 1 da Usina Tradicional discutida na Seção 3.2 é dado por

$$Ex_{cana} + Ex_{vapor} + Ex_{\acute{a}gua} + Ex_{elet.} = Ex_{a\acute{c}ucar} + Ex_{etanol} + Ex_{baga\c{c}o} + Ex_{cond} + Ex_{fleg} + Ex_{vinha\c{c}a} + Ex_{res.} + I. \quad (10)$$

Note que Ex_{cana} é a exergia da cana-de-açúcar que corresponde apenas à parcela de exergia química, pois, sua temperatura no início do processo é considerada a mesma do nível de referência. Ex_{vapor} é a exergia do vapor de escape que é recebido da termelétrica, cuja temperatura de entrada é 110°C (383K). A $Ex_{vinha\c{c}a}$ considerada como produto corresponde à fração de vinhaça que é utilizada como fertilizante da lavoura. Na exergia do etanol (Ex_{etanol}) estão contidas as parcelas de etanol anidro e etanol hidratado. O valor da exergia da eletricidade ($Ex_{elet.}$) é igual ao valor da energia gerada. O termo Ex_{cond} corresponde à exergia do vapor condensado que é produzido principalmente nos evaporadores e no cozimento do caldo para a produção de açúcar. O vapor condensado é encaminhado para a termelétrica. Os resíduos considerados no cálculo são a fração de bagaço

que é descartado e o CO₂ liberado durante a fermentação. O termo (*I*) corresponde à irreversibilidade do processo.

Neste volume de controle, os fluxos de entrada dos produtos enxofre, ácido fosfórico, leite de cal e bagacilhos foram desprezados devido às massas desprezíveis, da mesma forma que os resíduos pé-de-cuba, levedura seca, flash e torta.

Assim, a eficiência exergética do Setor 1 Tradicional (ψ_1) é dada por:

$$\psi_1 = \frac{Ex_{açúcar} + Ex_{etanol} + Ex_{bagaço} + Ex_{cond} + Ex_{vinhaça} + Ex_{fleg}}{Ex_{cana} + Ex_{vapor} + Ex_{água} + Ex_{elet}}. \quad (11)$$

SETOR 2

Seguindo a mesma linha de raciocínio, o balanço exergético da usina termelétrica tradicional é dado pela equação:

$$Ex_{bagaço} + Ex_{água} + Ex_{cond.} + Ex_{elet;entra} = Ex_{vapor} + Ex_{elet;sai} + Ex_{res.} + I. \quad (12)$$

Onde $Ex_{elet;entra}$ é a eletricidade que entra neste setor, assim como, $Ex_{elet;sai}$ é a eletricidade produzida por ele. O vapor de escape (Ex_{vapor}) é considerado um produto uma vez que é direcionado ao Setor 1 para suprir a demanda por energia térmica. O vapor condensado (Ex_{cond}) proveniente do Setor 1 é um dos produtos que entram na termelétrica. São considerados resíduos da termelétrica o CO₂ e o vapor d'água resultantes da combustão do bagaço, bem como o NO_x, o CO, o SO₂ e as cinzas. Os valores das exergias dos quatro últimos resíduos foram desprezados.

A eficiência exergética da Usina Termelétrica Tradicional (ψ_2) é dada por:

$$\psi_2 = \frac{Ex_{vapor} + Ex_{elet;sai}}{Ex_{bagaço} + Ex_{água} + Ex_{cond} + Ex_{elet;entra}}. \quad (13)$$

3.4.7 BALANÇO EXERGÉTICO DE UMA BIORREFINARIA SUCROALCOOLEIRA

O balanço exergético de uma Biorrefinaria Sucroalcooleira segue a metodologia discutida na Seção 3.4.3. A formulação teórica do balanço exergético e da eficiência exergética dos setores 3, 4, 6, 7, 8 e 10, discutidos na Seção 3.3, serão analisados nas subseções que seguem.

SETOR 3

O balanço exergético do Setor 3 da Biorrefinaria é semelhante ao balanço do Setor 1 da Usina Tradicional, entretanto, o sorgo pode ser um novo produto de entrada e o CO₂, anteriormente contabilizado como resíduo, passa a ser considerado um produto já que irá abastecer o tanque de produção de algas. Desta forma, a equação que descreve o balanço exergético deste setor é

$$Ex_{cana} + Ex_{sorgo} + Ex_{vapor} + Ex_{\acute{a}gua} + Ex_{elet.} = Ex_{baga\c{c}o} + Ex_{etanol} + Ex_{a\c{c}ucar} + Ex_{cond.} + Ex_{vinha\c{c}a} + Ex_{fleg} + Ex_{CO_2} + Ex_{res.} + I. \quad (14)$$

A eficiência exergética do Setor 3 da Biorrefinaria (ψ'_3) é dada por:

$$\psi'_3 = \frac{Ex_{baga\c{c}o} + Ex_{etanol} + Ex_{a\c{c}ucar} + Ex_{cond.} + Ex_{vinha\c{c}a} + Ex_{CO_2} + Ex_{fleg}}{Ex_{cana} + Ex_{sorgo} + Ex_{vapor} + Ex_{\acute{a}gua} + Ex_{elet.}}. \quad (15)$$

SETOR 4

O balanço exergético da termelétrica da Biorrefinaria é dada por

$$Ex_{lignina} + Ex_{baga\c{c}o} + Ex_{\acute{a}gua} + Ex_{cond.} + Ex_{elet;entra} = Ex_{vapor} + Ex_{elet;sai} + Ex_{res.} + I. \quad (16)$$

São considerados resíduos o vapor d'água, o CO₂, o NO_x, o CO, o SO₂ e as cinzas resultantes da combustão da lignina e do biogás. A exergia dos quatro últimos foram desprezadas.

A eficiência exergética deste setor é dada por

$$\psi'_4 = \frac{Ex_{vapor} + Ex_{elet,sai}}{Ex_{lignina} + Ex_{bagaço} + Ex_{água} + Ex_{cond.} + Ex_{eletr,entra}}. \quad (16)$$

SETOR 6

No biodigestor anaeróbico, os fluxos de entrada são a vinhaça e algas secas e o produto final é o biogás. O resíduo deste processo é um bio-fertilizante de maior valor agregado. O balanço exergético deste setor é dado por

$$Ex_{vinhaça} + Ex_{algas} = Ex_{biogás} + Ex_{fert.} + I. \quad (17)$$

onde $Ex_{fert.}$ é a exergia do bio-fertilizante.

E a eficiência exergética pode ser calculada pela equação

$$\psi'_6 = \frac{Ex_{biogás} + Ex_{fert.}}{Ex_{vinhaça} + Ex_{algas}}. \quad (18)$$

SETOR 7

No setor de produção de bio-óleo por algas, os fluxos de entrada são CO₂ utilizado para ajudar no crescimento das algas e hexano que facilita a extração do óleo das algas. Os produtos de que saem deste setor são bio-óleo e algas secas. A equação que descreve seu balanço exergético é

$$Ex_{CO2} + Ex_{hexano} = Ex_{bio-óleo} + Ex_{algas} + I. \quad (19)$$

Desta forma, a eficiência exergética pode ser calculada como

$$\psi'_7 = \frac{Ex_{bio-óleo} + Ex_{algas}}{Ex_{CO2} + Ex_{hexano}}. \quad (20)$$

SETOR 8

Seguindo o método descrito na Seção 3.3.8, pode-se escrever o balanço exerético do setor de separação dos componentes do bagaço como

$$Ex_{bagaço} + Ex_{NaOH} + Ex_{H_2SO_4} + Ex_{elet.} = Ex_{lignina} + Ex_{celulose} + Ex_{hemicelulose} + I \quad (22).$$

Onde Ex_{NaOH} é a exergia do hidróxido de sódio e $Ex_{H_2SO_4}$ é a exergia do ácido sulfúrico, utilizados no processo.

A eficiência exerética deste setor é dada por

$$\Psi'_8 = \frac{Ex_{lignina} + Ex_{celulose} + Ex_{hemicelulose}}{Ex_{bagaço} + Ex_{NaOH} + Ex_{H_2SO_4} + Ex_{elet.}} \quad (21)$$

SETOR 10

A equação que descreve o balanço exerético da conversão da celulose em ácido levulínico e ácido fórmico através da hidrólise ácida catalítica da celulose é dada pela expressão

$$Ex_{celulose} + Ex_{H_2SO_4} + Ex_{água} + Ex_{elet.} = Ex_{ác,levul.} + Ex_{ác,fórm.} + Ex_{res} + I \quad (24)$$

onde $Ex_{ác,levul.}$ corresponde à exergia do ácido levulínico e $Ex_{ác,fórm.}$ é a exergia do ácido fórmico.

A eficiência exerética deste processo pode ser calculada como

$$\Psi'_{10} = \frac{Ex_{ác,levul.} + Ex_{ác,fórm.}}{Ex_{celulose} + Ex_{H_2SO_4} + Ex_{água} + Ex_{elet.} + Ex_{elet.}} \quad (22)$$

Neste capítulo, foram apresentadas algumas rotas tecnológicas para a transformação de uma indústria de cana-de-açúcar em uma biorrefinaria, bem como, os dados de exergia química coletados na literatura e ainda, a formulação matemática da análise exerética que será utilizada como ferramenta para o estudo de caso, a ser desenvolvido no próximo capítulo.

4. ESTUDO DE CASO

Com a finalidade de averiguar os possíveis ganhos da transformação de uma usina sucroalcooleira tradicional em um biorrefinaria, este trabalho utiliza as informações obtidas a partir na etapa de coleta de dados de inventário de ciclo de vida referentes aos fluxos mássicos e energéticos e processos que compõem a cadeia produtiva do etanol e açúcar obtidos na Usina Jalles Machado S/A, instalada na cidade de Goianésia em Goiás. As informações apresentadas foram obtidas por Vilela (2013) através de entrevistas com especialistas e planilhas e relatórios fornecidos pela usina. A Figura 11 dá uma dimensão do modelo tecnológico da fase industrial desta usina.

4.1 DESCRIÇÃO DA USINA JALLES MACHADO

A seguir serão descritas as principais peculiaridades do setor produtivo da Usina Jalles Machado S/A. A usina foi dividida em dois setores. O Setor A abrange desde a recepção da cana-de-açúcar até a produção de etanol e açúcar. O Setor B abrange todas as etapas da cogeração de eletricidade.

4.1.1 DESCRIÇÃO DO SETOR A

Recepção, preparo e extração do caldo: A cana é transportada do campo por rodotrem em praticamente toda sua totalidade. Antes de passar pelas moendas é feita a lavagem da cana, esta etapa é feita com água que está em um sistema fechado. A água fica dentro do sistema fechado ao longo de todo o período de safra, e é repostada quando há perdas. Ao término da safra, a água é reutilizada para irrigação e fertilização do solo no cultivo da cana. As saídas desse sistema são caldo primário e caldo secundário para o tratamento.

Tratamento do caldo: Os fluxos mássicos e energéticos existentes na etapa de tratamento do caldo apresentam valores variáveis de acordo com a produção de cana e com brix obtido em determinada fase do ano produtivo. A sequência de processos envolvidos segue o padrão implantado nas usinas de etanol, sendo como peculiaridades principais a esterilização seguida de resfriamento do caldo misturado de polímeros e nutrientes para sua clarificação. Cal virgem e enxofre são os principais insumos na etapa de sulfitação e

caleagem. Essa é representação de um sistema voltado para a produção de açúcar cristal. Na produção de açúcar orgânico, essas três últimas etapas não são utilizadas. Também são apresentadas as etapas de evaporação de múltiplos efeitos para obtenção de xarope flotado e a recuperação do lodo filtrado. As saídas desse sistema são lodo filtrado que vai para compostagem; o xarope flotado que vai para a fábrica de açúcar; e caldo filtrado que vai para fermentação.

Fábrica de açúcar: A fábrica de açúcar é a etapa mais modernizada e consolidada devido ao fato de o produto ser o mais rentável financeiramente, já que a usina é umas das principais exportadoras de açúcar dos tipos cristal, VHP e orgânico do Brasil. A fábrica é composta por um conjunto de dois cozedores, dois cristalizadores e duas centrífugas, além de secadores e tanques intermediários. O resíduo denominado mel final é acrescido ao processo de fermentativo.

Fermentação: O processo de fermentação leva de 10 a 13 horas, após serem acrescentados leveduras e mel final ao mosto. Ocasionalmente há arraste de etanol pelo CO₂, deste modo há colunas lavadoras que recuperam o etanol arrastado. Para controle do pH na fermentação o ácido sulfúrico é utilizado (98% de pureza e densidade de 1,83 g/cm³). O vinho bruto é o produto das fermentações após passagens pelas dornas, obtendo teor de etanol entre 8 a 12% GL. Depois o vinho bruto é filtrado e é então chamado de vinho centrifugado que também apresenta de 8 a 12% de etanol (pode haver o incremento em 0,5 pontos após a centrifugação). Após a passagem nas dornas o vinho bruto é centrifugado, gerando dois produtos: vinho centrifugado e o leite de levedura. O leite de levedura retorna ao processo. A levedura residual comercializada após sua secagem.

Obtenção de Etanol: No processo de destilação, são gerados quatro produtos: etanol, vinhaça, flegmaça e óleo fúsel. A flegmaça e o óleo fúsel são compostos de alcoóis superiores. A flegmaça é um subproduto que pode ser utilizado para a assepsia dos equipamentos da própria usina. A usina produz e vende etanol hidratado e anidro. Após a destilação e retificação, a vinhaça é apenas resfriada e bombeada diretamente no campo. São produzidos entre 13 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol, todo o volume produzido é utilizado como fertilizante no campo devido à sua capacidade de substituir parte de alguns insumos agrícolas como potássio e nitrogênio, juntamente com outras matérias orgânicas provenientes de resíduos resultantes de operações industriais. Como ela sai do destilado a uma temperatura de aproximadamente 83 °C, é realizado o resfriamento a uma temperatura

cerca de 70% inferior da saída do destilador através de trocadores de calor sendo, assim, lançada em um grande reservatório comumente chamado de “piscina de vinhaça” e posteriormente bombeada para lavoura de cana já misturada com as matérias orgânicas.

Uso de Água: Assim como a vinhaça, águas residuais ricas em compostos orgânicos são totalmente aproveitadas para fertilização do campo, estas passam por tratamento com a utilização de ácido clorídrico 33% e hipoclorito de sódio. Já a água utilizada na planta é tratada com a utilização de soda cáustica 50% ($1,53 \text{ g/cm}^3$) e para o tratamento da água que vai para a caldeira, utiliza-se resina de troca iônica. Água desmineralizada e condensados também são utilizados nos processos, praticamente suas totalidades na cogeração. A captação de água para uso na usina é feita de por três fontes fluviais (represas) próximas à planta, de onde é bombeada com a operação de um conjunto de bombas (VILELA, 2013).

4.1.2 DESCRIÇÃO DO SETOR B

Cogeração de Energia: A cogeração de energia é realizada através da utilização do bagaço proveniente da moagem de cana (cerca de 26% da cana moída) para alimentar a caldeira e acionar o sistema turbo-gerador. A fuligem (cinzas) gerada pela caldeira é filtrada para posteriormente ser enviado para a compostagem e ser utilizada como fertilizante na lavoura de cana. As emissões diárias provenientes da caldeira foram caracterizadas.

A unidade de cogeração atual utilizada uma caldeira capaz de produzir 160.000 kg/h de vapor e uma outra, a 200.000 kg/h de vapor, ambas com pressão de trabalho de 43 bar a com uma temperatura de vapor superaquecido de 400 °C. A biomassa não passa pelo processo de secagem após passar pela caldeira, apresentado umidade entre 50 e 52%. Posteriormente, há o acionamento de um turbo-gerador de contrapressão e um de condensação, com capacidades de geração de 30 MW e 12 MW, respectivamente. A planta gera cerca de 29,6 MWh e consome cerca de 10,9 MWh de energia elétrica, sendo o excedente de 18,7 MWh vendidos para a rede (VILELA, 2013).

Modelo Tecnológico Fase Industrial_Padrão_moagem 573 t/h_Jalles Machado

Plano de processo GaBi|Quantidades de referência

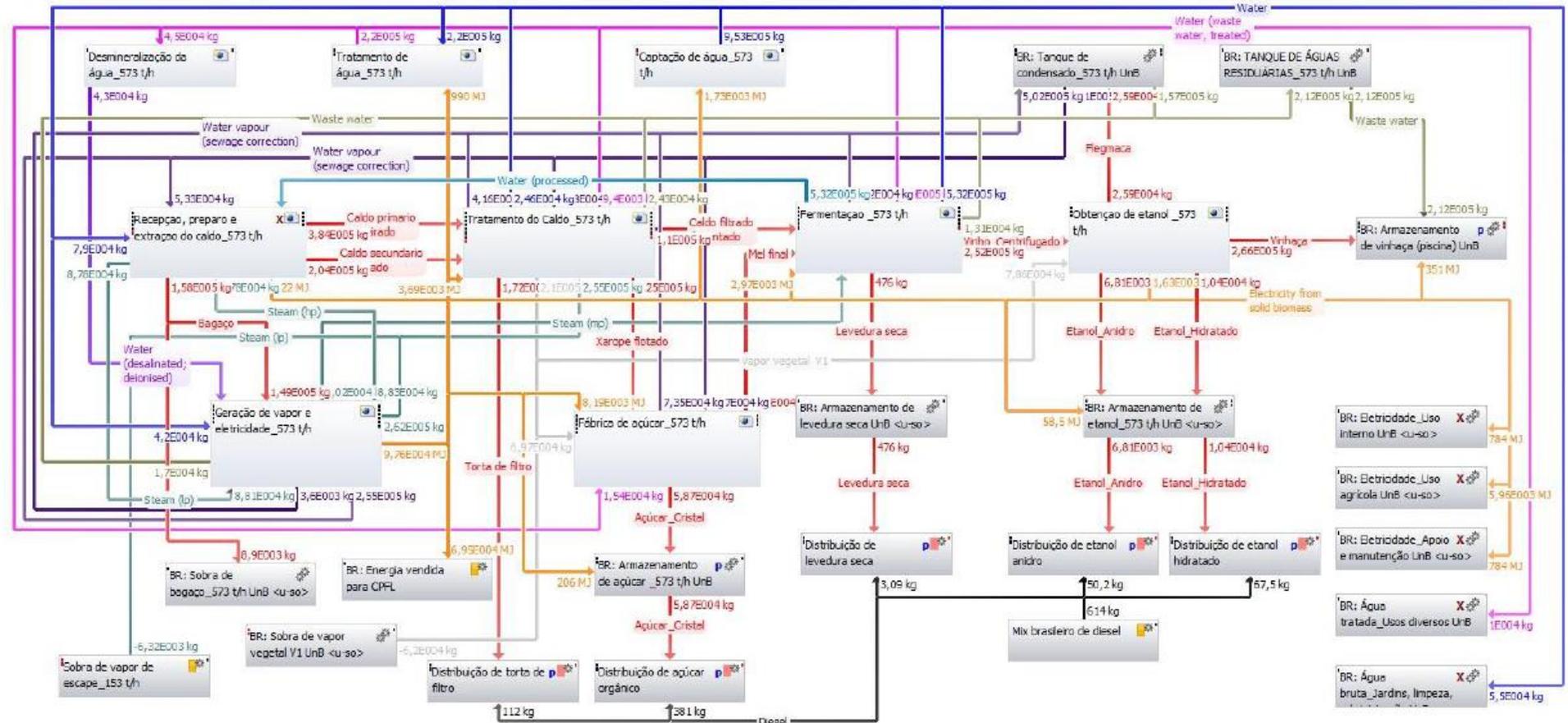


Figura 11: Fluxograma GaBi da fase industrial do processo produtivo da Usina Jalles Machado

Fonte: Vilela, 2013.

4.2 ANÁLISE EXERGÉTICA DA USINA JALLES MACHADO S/A

O cálculo da exergia dos principais fluxos de entrada e de saída da Usina Jalles Machado S/A foi realizado nos dois setores desta usina.

4.2.1 SETOR A

Através da Figura 12 é possível visualizar como a exergia dos principais fluxos de entrada é transformada em exergia de produtos, resíduos e irreversibilidades no Setor A. As equações (1-3) e (10) foram utilizadas como base para os cálculos.

Considerou-se que para cada tonelada de cana-de-açúcar a Usina Jalles Machado S/A produz 11,8 kg de etanol anidro, 18,1 kg de etanol hidratado, 87,9 kg de açúcar. Considerou-se ainda que sejam enviados 259,3 kg de bagaço para a termelétrica. Há ainda emissão de 27,5 kg de CO₂ e de 15,5 kg de bagaço que juntos contabilizam a exergia dos resíduos.

A eficiência exergética obtida para este setor foi de 69,3%, calculada através da equação (11).

4.2.2 SETOR B

Os fluxos de exergia através do Setor B da Usina Jalles Machado foram calculados através das equações (1-3) e (12), como mostra a Figura 12. Observa-se que a alta exergia dos resíduos se deve às exergias do CO₂ (371,09 kJ) e do vapor d'água (569,3 kJ) liberados durante a combustão do bagaço.

A eficiência exergética, calculada com base na equação (13), foi de 24%. Este resultado está compatível com os resultados encontrados para as Usinas Termelétricas Al-Hussein, Afsin Elbistran e Orhaneli, como mostra a Figura 14.

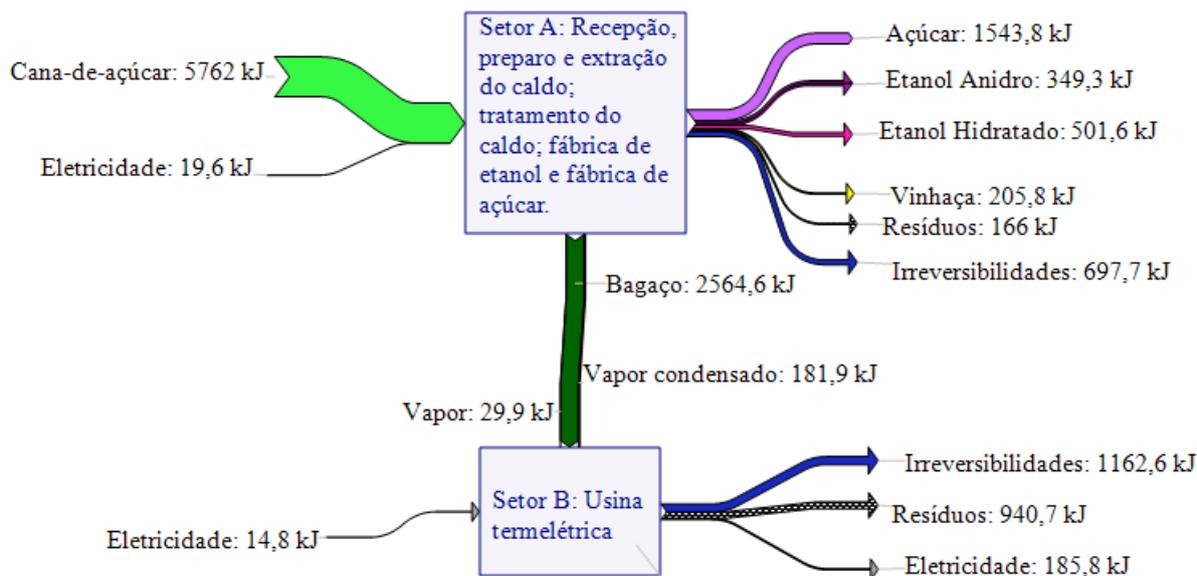


Figura 12: Fluxos exergéticos integrados da Usina Jalles Machado

4.3 ANÁLISE EXERGÉTICA DA USINA JALLES MACHADO COMO UMA BIORREFINARIA

Com o objetivo de simular a Usina Jalles Machado como uma Biorrefinaria, o balanço exergético desta foi realizado em três cenários distintos a fim de avaliar qual cenário tem maior eficiência exergética, bem como, qual apresenta maior lucratividade.

4.3.1 BIO 1

O primeiro cenário, cuja biorrefinaria será chamada BIO-1, apresenta as seguintes características:

- Todo o bagaço da cana-de-açúcar é direcionado para o setor de separação em celulose, hemicelulose e lignina.
- As algas secas, que são resíduos da produção do bio-óleo, são direcionadas para o biodigestor anaeróbico a fim de produzir bio-fertilizante e biogás o qual servirá de combustível para o setor de transporte da usina.

4.3.2 BIO 2

O segundo cenário, cuja biorrefinaria será chamada BIO-2, tem as seguintes peculiaridades:

- Assim como no primeiro cenário, 100% do bagaço da cana-de-açúcar é direcionado para o setor de separação em celulose, hemicelulose e lignina.
- As algas secas, devido ao alto valor agregado, são consideradas produtos finais, isto é, não passam por nenhum outro processo após deixarem o sistema de produção de bio-óleo.

4.3.3 BIO 3

O terceiro cenário, cuja biorrefinaria será chamada BIO-3, é caracterizado por:

- Repartição do bagaço da cana-de-açúcar entre a termelétrica e a unidade de separação dos constituintes do mesmo. Desta forma, metade do bagaço servirá de combustível para a termelétrica. Este setor será também abastecido por lignina.
- Assim como no segundo cenário, as algas secas são consideradas produtos finais.

4.3.4 DIVISÃO DOS SETORES

Seis dos doze setores discutidos na Seção 3.3 foram estudados nos três cenários propostos. Todas as configurações da “Biorrefinaria Jalles Machado” foram limitadas aos seguintes setores:

Setor A: Da recepção até a fábrica de etanol e açúcar.

Setor B: Termelétrica.

Setor C: Produção de bio-óleo através de algas.

Setor D: Biodigestor anaeróbico.

Setor E: Separação do bagaço em celulose, hemicelulose e lignina.

Setor F: Transformação da celulose.

Os cálculos das exergias dos principais fluxos dos setores da “Biorrefinaria Jalles Machado” foram realizados para os três cenários considerados. Em todos os casos a inserção do sorgo foi desprezada, tendo em vista que sua participação não traria ganhos significativos na eficiência exérgica, entretanto, há de se considerar o potencial do mesmo para diminuição do tempo de retorno do investimento em maquinário.

SETOR A

A Figura 13 mostra os principais fluxos exérgicos (em kJ/kg de cana) que atravessam o Setor A das três configurações da biorrefinaria, calculados através das equações (1-3) e (14). Considerou-se $Ex_{sorgo} = 0$, pois este material não foi considerado nesta análise. Não há diferença entre os fluxos exérgicos deste setor nos cenários estudados.

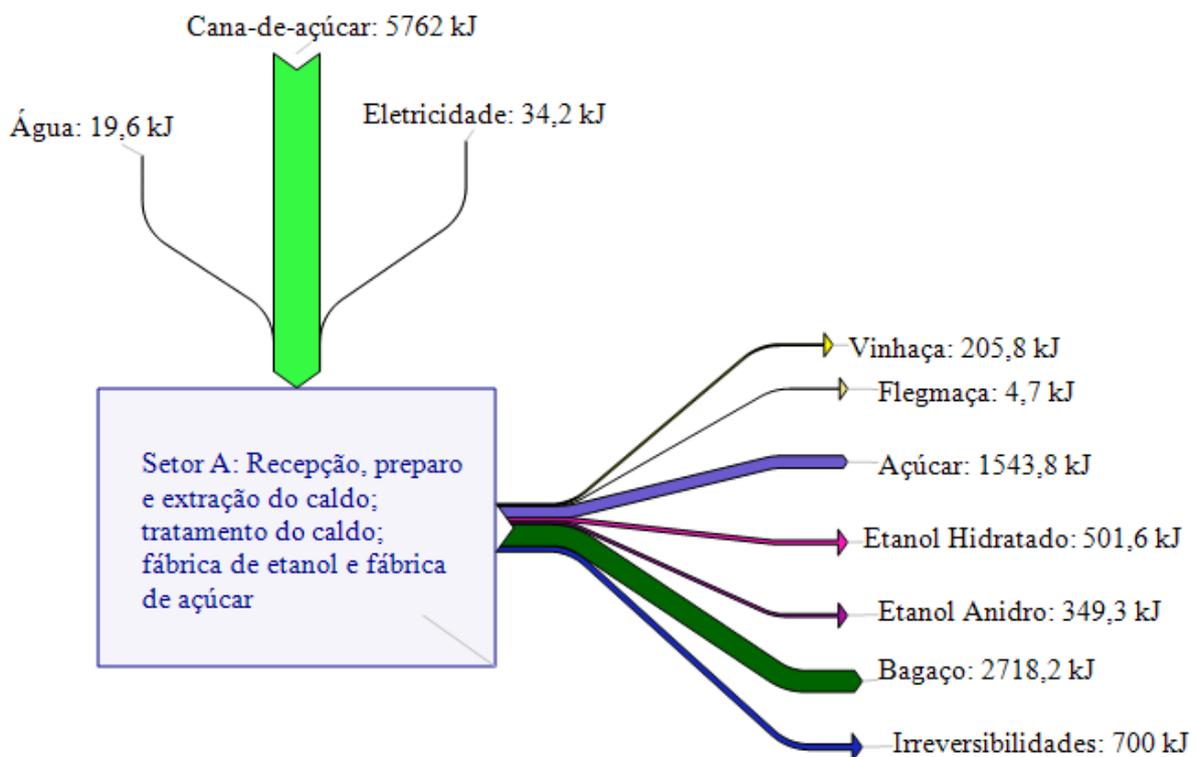


Figura 13: Principais fluxos exérgicos do Setor A de BIO-1, 2 e 3.

A eficiência exergética obtida através da equação (15) foi de 88,9%. O aumento da eficiência, quando comparada à eficiência do Setor A Tradicional, se deve ao acréscimo na quantidade de bagaço considerado produto, pois, não haverá descarte e ao aproveitamento do CO₂ emitido pela fermentação como produto de entrada no tanque de produção de algas.

SETOR B

Na análise das usinas termelétricas das três configurações de Biorrefinaria, os fluxos mássicos de vapor condensado e de vapor de escape foram considerados iguais aos da termelétrica da Usina Tradicional. O mesmo procedimento foi adotado para o fluxo de água e para a energia elétrica consumida por este setor.

A Tabela 3 compara os principais fluxos exergéticos deste setor, calculados através das equações (1-3), (16) e (17) nos os três cenários da Biorrefinaria, bem como, na Usina Tradicional.

Tabela 3: Comparação entre os principais fluxos exergéticos do Setor B.

<i>EXERGIA TOTAL (kJ)</i>				
<i>PRODUTO</i>	<i>TRADICIONAL</i>	<i>BIO-1</i>	<i>BIO-2</i>	<i>BIO-3</i>
<i>ENTRADAS</i>				
<i>Lignina</i>	0,00	1087,3	1087,3	543,64
<i>Bagaço</i>	2564,58	0,00	0,00	1359,09
<i>PRODUTOS</i>				
<i>Eletricidade</i>	185,82	78,78	78,78	137,86
<i>Eficiência exergética</i>	24,0%	43,1%	43,1%	29,2%

Houve redução de 57,6% na produção de eletricidade em BIO-1 e BIO-2 em relação à produção da Usina Tradicional e redução de 25,8% em BIO-3 com relação à mesma usina. Observa-se que esta redução na produção de eletricidade associada com a maior demanda pela mesma que é ocasionada pela inserção de novos setores, colocará as três configurações

de biorrefinaria na posição de compradoras de eletricidade. Este assunto será melhor discutido na Seção 4.4.3.

Com relação à eficiência exergética das configurações de termelétricas analisadas, percebe-se que a substituição do bagaço por lignina trará ganhos significativos na eficiência exergética. Isto se explica pelo fato de a lignina ser um combustível mais puro do que o bagaço da cana-de-açúcar.

A Figura 14 compara a eficiência exergética da Usina Jalles Machado S/A, bem como, dos três cenários de Biorrefinaria com as eficiências exergéticas de várias usinas termelétricas do mundo.

Observa-se que o valor de eficiência encontrado para a Usina Jalles Machado é compatível com os valores calculados para as Usinas Al-Hussein, localizada na Jordânia e Afsin Elbistan. As eficiências de BIO-1 e BIO-2 (43,1%) são superiores aos valores das usinas com maior eficiência exergética como Seyitomer (37,8%) e Soma (37,3%). O provável motivo para a maior eficiência exergética de BIO 1 e 2 é o fato delas utilizarem um combustível mais “limpo” que é a lignina . O valor da eficiência exergética de BIO-3 é compatível com os valores calculados para as Usinas Can e Orhaneli.

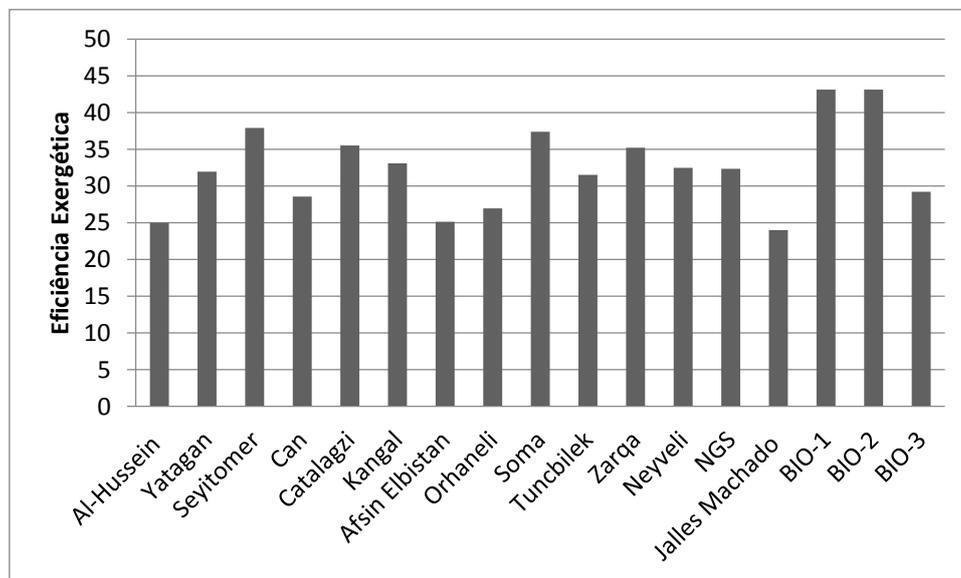


Figura 14: Eficiência exergética de Usinas Termelétricas.

Fonte: Ertesvag, 2001.

Quando se comparam as emissões de CO₂ e vapor das configurações de usina, percebe-se a grande vantagem ambiental das mudanças propostas principalmente em BIO-1 e BIO-2, como mostra a Figura 15.

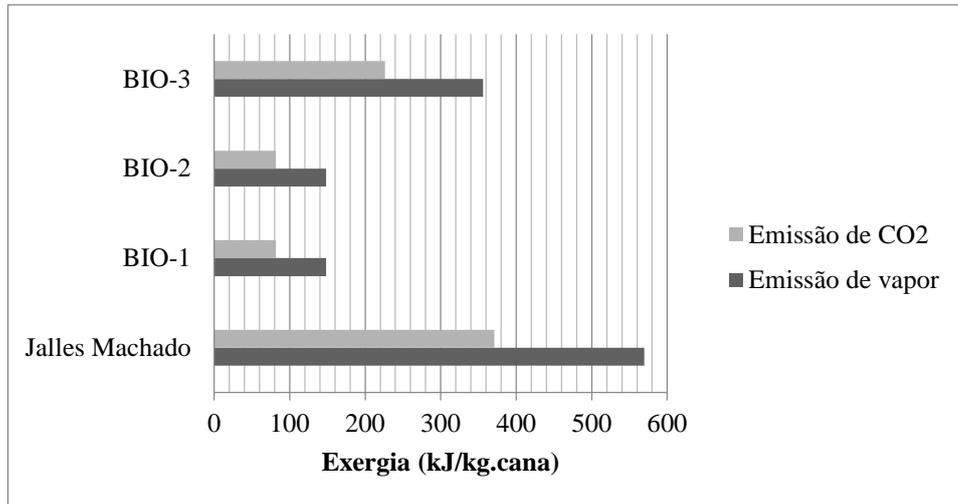


Figura 15: Comparação entre emissões da Termelétrica Tradicional e das Biorrefinarias.

Observam-se redução das emissões de CO₂ em 78 % em BIO-1 e BIO-2 e em 39 % em BIO-3 quando comparados às emissões da Termelétrica Tradicional. Com relação à comparação das emissões de vapor entre a Termelétrica Tradicional e os três cenários da Biorrefinaria, há redução de 74% em BIO-1 e BIO-2 e de 37% em BIO-3.

SETOR C

O setor de produção de bio-óleo através de algas foi projetado baseado no trabalho de Peralta-Ruiz (2013) onde a análise exérgica foi utilizada como instrumento de triagem de três modelos de extração do óleo da microalga *Chlorella sp.* em larga escala e para a avaliação e seleção de novas tecnologias do ponto de vista energético. A análise exérgica identificou a extração à base de hexano como a alternativa mais adequada do ponto de vista energético, pois apresentou a mais alta eficiência exérgica considerando a produção de 104 mil toneladas de óleo de microalga por ano. Assim, este método de extração foi escolhido e utilizado neste trabalho.

Considerou-se que 27,6 Kg.CO₂/ton.cana são produzidos no Setor A da Usina Jalles Machado e direcionados para o Setor C a fim de auxiliar o crescimento das algas.

Sabendo que cada galão de óleo de microalga consome aproximadamente 13 kg de CO₂ e considerando a densidade do óleo de microalga igual à densidade do petróleo, obteve-se que são produzidos 10,5 kg.óleo / kg.CO₂ (SAPPHIRE, 2015).

De acordo com os dados de Peralta Ruiz (2013), no método de separação por hexano são produzidos 1,94 kg. biomassa seca/kg.óleo. E ainda, são necessários 60,9 kg de hexano para cada kg de óleo produzido. Entretanto, há recirculação do mesmo, desta forma, foi considerado que apenas 3% do hexano precisam ser repostos.

A análise exergética dos fluxos de entrada e de saída do Setor C para as três configurações de biorrefinaria foi realizada através das equações (1-3) e (20). A Figura 16 mostra os resultados obtidos.

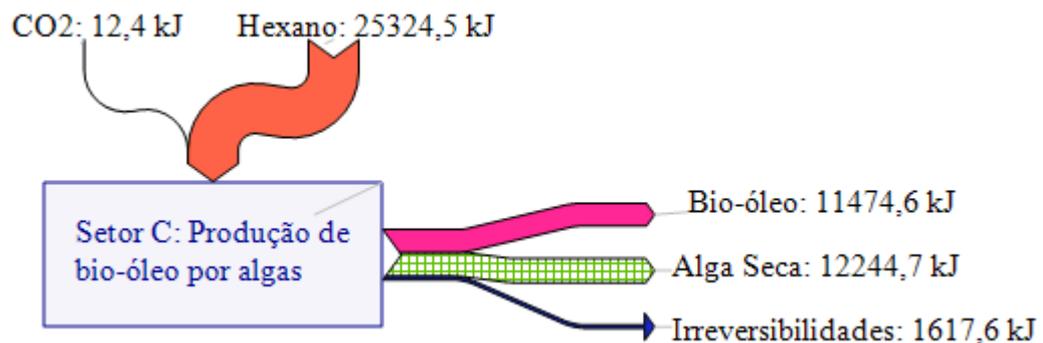


Figura 16: Principais fluxos exergéticos do Setor C de BIO-1, 2 e3.

A eficiência exergética obtida nas três configurações de biorrefinaria foi de 93,6%.

Apesar da exergia química (kJ/kg) do bio-óleo ser superior à exergia das algas secas (Veja a Tabela 2) grande quantidade desta, aproximadamente o dobro da quantidade de bio-óleo produzido, faz dela um importante recurso exergético deste sistema.

SETOR D

Baseado em um Projeto de Biodigestor da Usina Jalles Machado S/A, no qual 265 m³/h de vinhaça produzirão 3600 m³/h de biogás, pôde-se estimar a massa de biogás que será

produzida no biodigestor. Foi levada em consideração a densidade da vinhaça de 1090 kg/m^3 e a densidade do metano de $0,71 \text{ kg/m}^3$. Assim, serão produzidos $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ de biogás por kg de vinhaça. Para o cálculo da massa de biogás das algas secas, considerou-se o mesmo fator de conversão da vinhaça, pois, não foram encontradas informações na literatura que pudessem subsidiar tal cálculo.

O potencial exergético dos fluxos de entrada e de saída do biodigestor anaeróbico foi analisado através das equações (1-3) e (18) para os três cenários propostos. A Figura 17 mostra os resultados obtidos para BIO-2 e BIO-3.

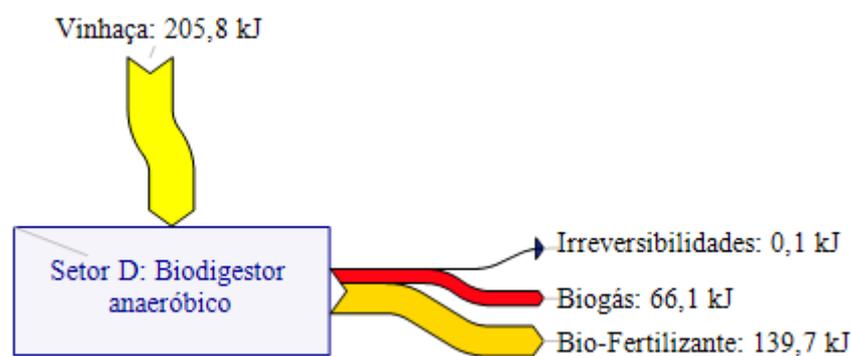


Figura 17: Principais fluxos exergéticos do Setor D de BIO 2 e 3.

Através da equação (19) foram obtidas eficiências exergéticas de 99,3% para BIO-1 e de 99,9% para BIO-2 e BIO-3.

SETOR E

A exergia dos fluxos do processo de extração da celulose, hemicelulose e lignina foi calculada através das equações (1-3) e (22).

Nos cálculos utilizou-se a média normalizada da composição do bagaço da cana-de-açúcar no Brasil, calculada por Ortiz e Oliveira Jr (2014), isto é, 43,38% de celulose, 25,63% de hemicelulose e 23,24% de lignina. Considerou-se uma concentração de H_2SO_4 de 0,55 mol/L, baseado no trabalho de Girisuta *et al.* (2013).

Para o cálculo do consumo de eletricidade, considerou-se que o Setor de Papel e Celulose consumiu 19554 GWh de energia elétrica em 2012 (BEN, 2013) e que no mesmo

ano produziu 22,012 Gkg destes materiais (BRACELPA, 2014), isto é, 888,3 Wh/kg ou 3197,9 kJ/kg.

As exergias dos fluxos de entrada e de saída de BIO-1 e BIO-2 são mostradas na Figura 18. As exergias dos fluxos da BIO-3 são a metade dos valores mostrados, pois, neste cenário o Setor E recebe apenas a metade do bagaço recebida pelos demais setores.

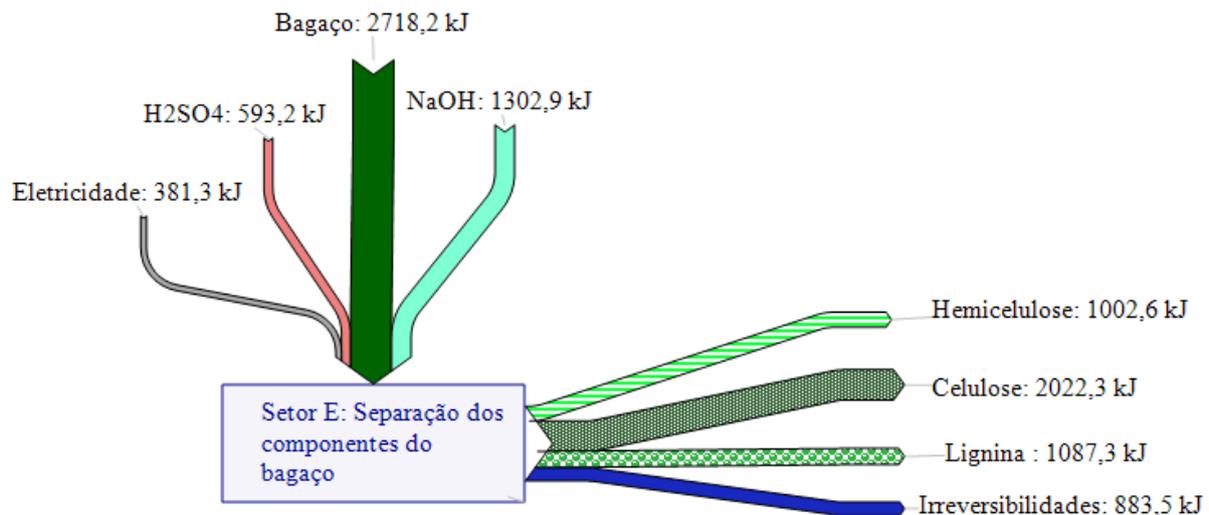


Figura 18: Principais fluxos exergéticos do Setor E de BIO-1 e BIO-2.

Os resíduos deste processo, cuja massa é 12 kg/kg.bagaço em BIO-1 e BIO-2 tiveram sua exergia contabilizada juntamente com as irreversibilidades do processo. Sabe-se que se trata do licor negro sem presença de lignina, assim, o estudo do aproveitamento do mesmo é assunto de interesse para trabalhos futuros. A hemicelulose solubilizada que é um co-produto deste processo tem valor comercial, pois, pode dar origem a diversos produtos de maior valor agregado.

A eficiência exérgica obtida através da equação (23) para os três cenários foi de 82,3%.

SETOR F

Para a transformação da celulose optou-se por utilizar como base o trabalho desenvolvido por Girisuta (2013), onde o estudo cinético da hidrólise ácida catalítica do bagaço da cana-de-açúcar para ácido levulínico obteve a mais alta produtividade de ácido

levulínico (63 mol%) à temperatura de 150 °C e 0,55M H₂SO₄, o que equivale a 194 kg de AL para uma tonelada de bagaço seco de cana-de-açúcar.

Na fase de estimativa dos dados, considerou-se que uma tonelada de bagaço seco corresponde a 433,8 kg de celulose, assim pôde-se calcular a massa do AL.

Utilizou-se a razão entre ácido levulínico e ácido fórmico de 1:1 mol e através de uma proporção entre suas massas molares (116,11 g/mol e 46 g/mol, respectivamente) foi possível calcular a massa do ácido fórmico.

O calor específico do ácido levulínico, bem como, do ácido fórmico foi calculada através da equação (4).

Para o cálculo do consumo de eletricidade deste setor, utilizou-se a mesma proporção do utilizada no Setor B, isto é, 3197,9 kJ/kg de produto.

As exergias dos fluxos que compõem este setor foram calculadas através das equações (1-3) e (24). A eficiência exergética obtida na transformação da celulose em Ácido Levulínico e Ácido Fórmico foi calculada através da equação (25). A eficiência exergética obtida foi de 15,1% para os três cenários analisados. A Figura 19 mostra os principais fluxos exergéticos de BIO-1 e BIO-2. A exergia dos fluxos de BIO-3 é a metade da exergia dos fluxos destes.

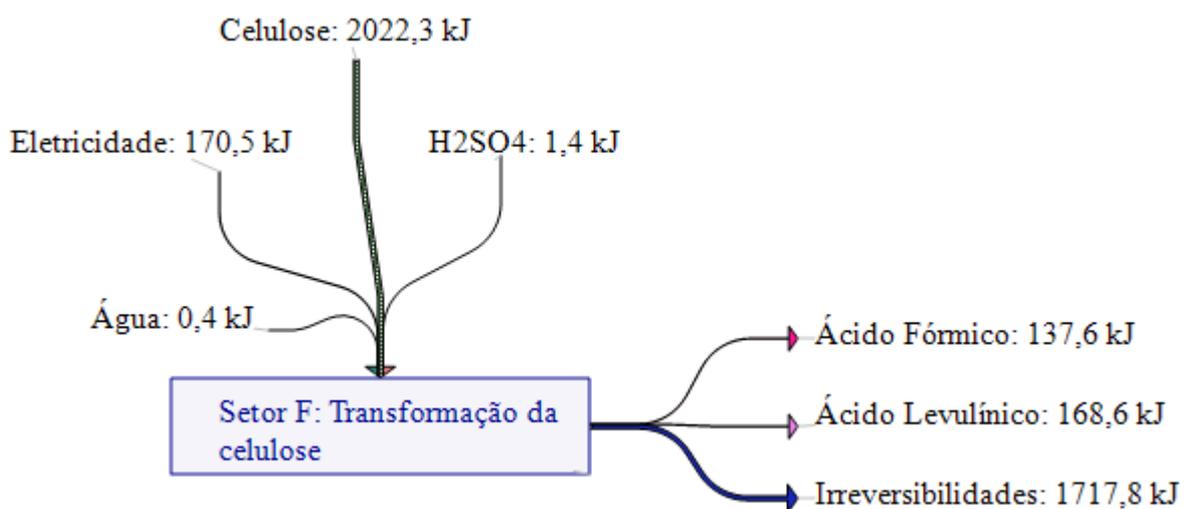


Figura 19: Principais fluxos exergéticos do Setor F de BIO-1 e BIO-2.

Observa-se que apesar de ter a mesma eficiência exergética dos demais cenários, a produção de ácido levulínico e ácido fórmico cai pela metade em BIO-3. Isto fará diferença na receita destes produtos, como pode ser visto no Apêndice A.

4.4 ANÁLISE COMPARATIVA

Com o objetivo de identificar qual usina é a melhor opção do ponto de vista econômico e ambiental, uma análise comparativa entre a Usina Jalles Machado e os cenários BIO-1, BIO-2 e BIO-3 será realizada.

Para facilitar a diferenciação entre cada cenário proposto, bem como suas análises, os fluxos exergéticos dos setores que compõem BIO-1, BIO-2 e BIO-3 foram integrados e podem ser vistos, respectivamente, através da Figura 20, Figura 21 e Figura 22.

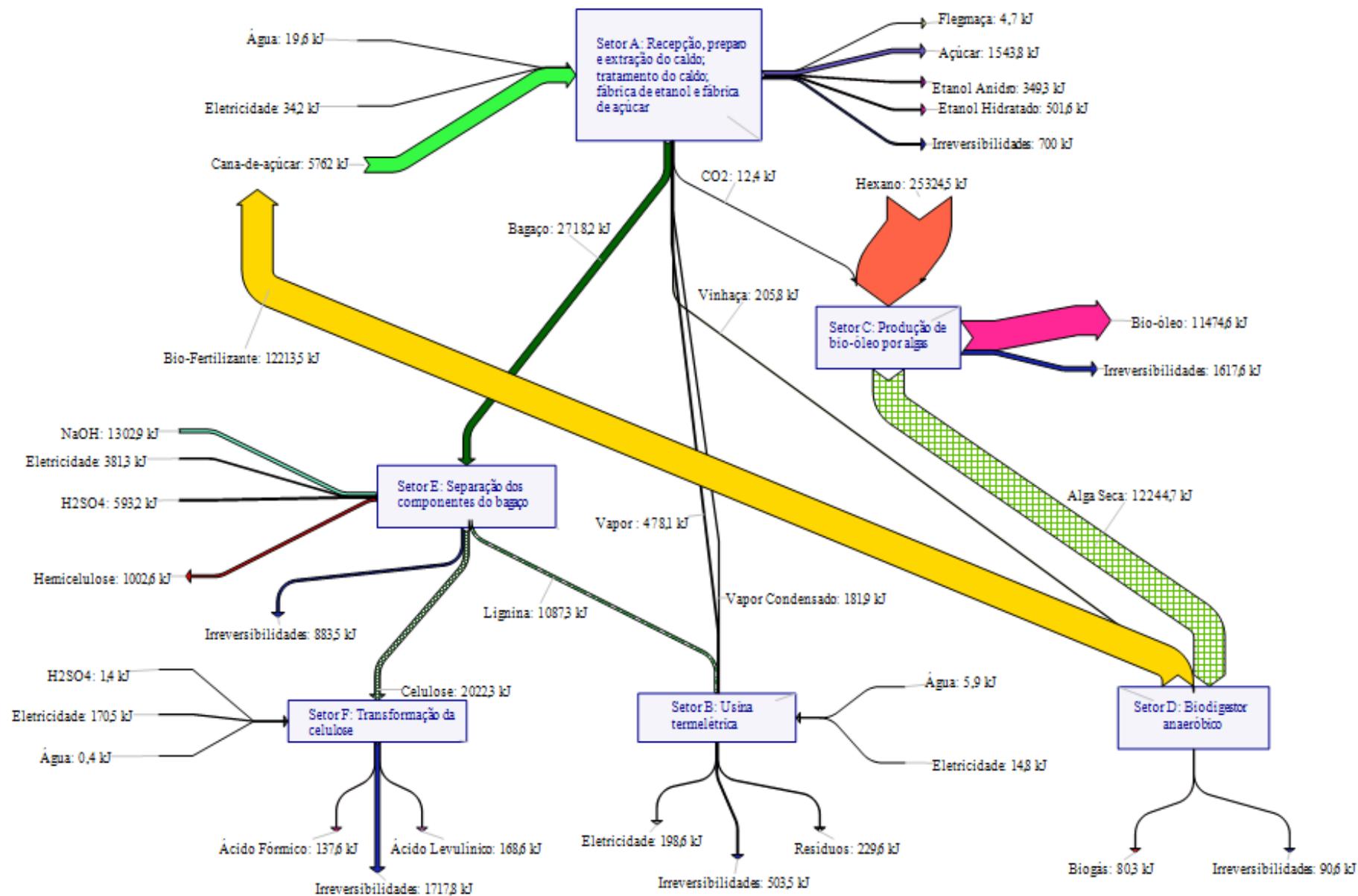


Figura 20: Fluxos exergéticos integrados de BIO-1

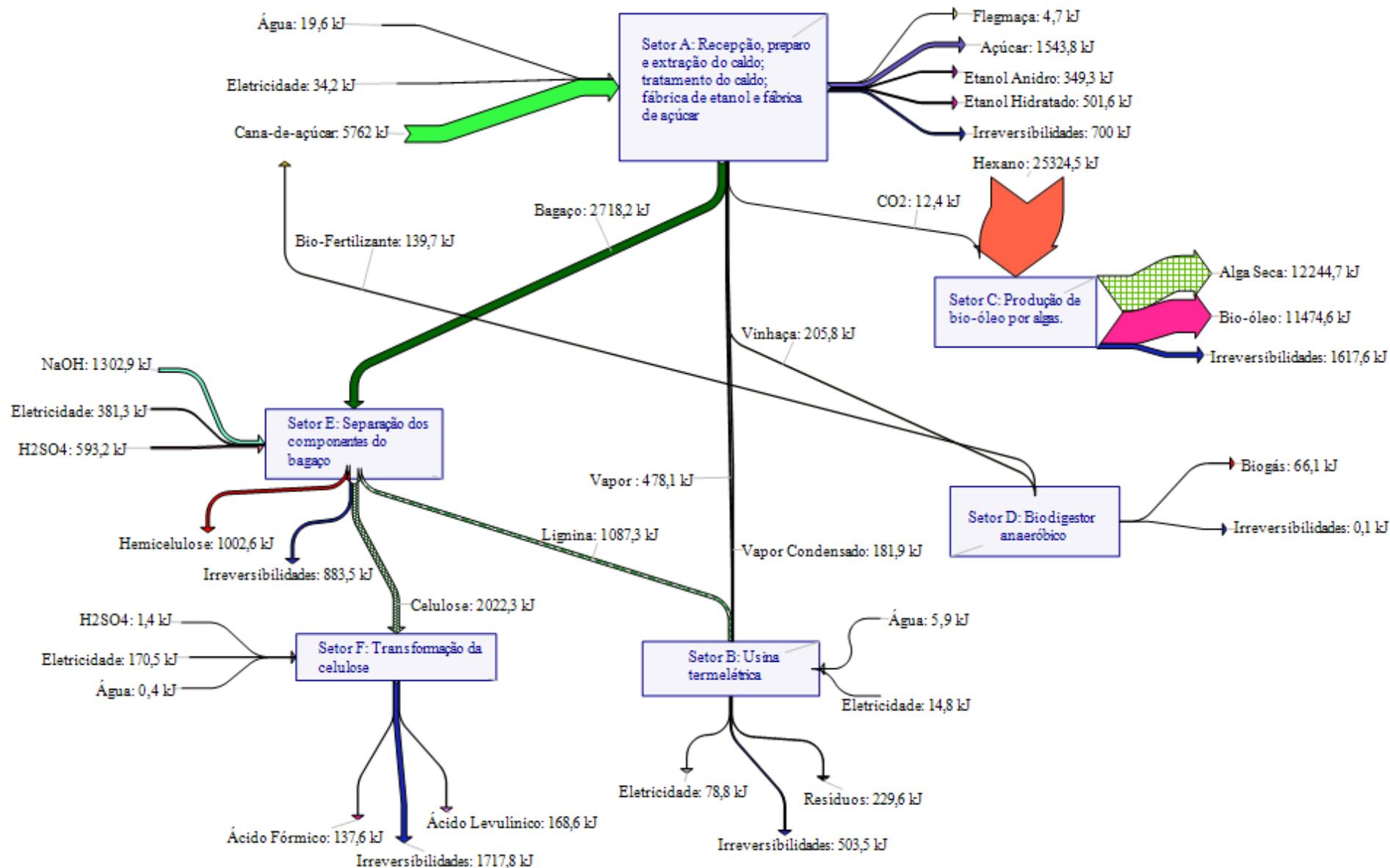


Figura 21: Fluxos exergéticos integrados de BIO-2

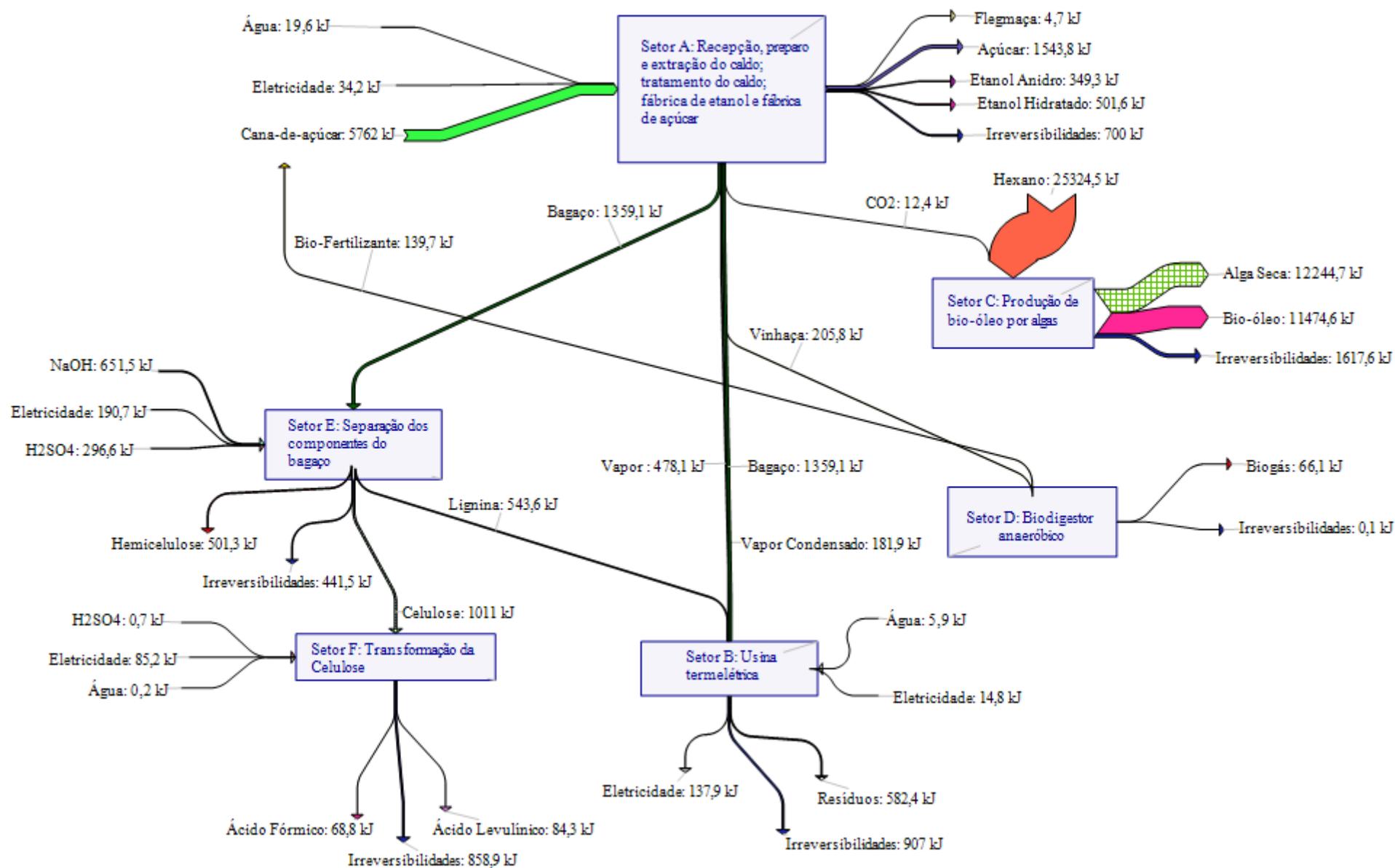


Figura 22: Fluxos exergéticos integrados de BIO-3

4.4.1 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA INTEGRADA

A eficiência exergética dos produtos, assim como, a eficiência das irreversibilidades com todos os setores integrados foi calculada para a Usina Jalles Machado e para os três cenários de Biorrefinaria, como mostra a Figura 23.

Os valores obtidos para as eficiências exergéticas foram 43,5%, 82%, 82% e 81%, respectivamente, para Usina Jalles Machado, BIO-1, BIO-2 e BIO-3. Tais resultados, quando comparados à eficiência exergética do setor industrial de diversos países do mundo, entre as décadas de 1980 e 1990 (veja Figura 24) mostram que a eficiência exergética integrada da Usina Jalles Machado aproxima-se da eficiência exergética do setor industrial da Noruega em 1995. Os valores encontrados para a eficiência exergética dos três cenários de Biorrefinaria que são superiores às eficiências dos setores industriais dos diversos países demonstram que as biorrefinarias são mais eficientes na utilização dos recursos ambientais do que as indústrias tradicionais.

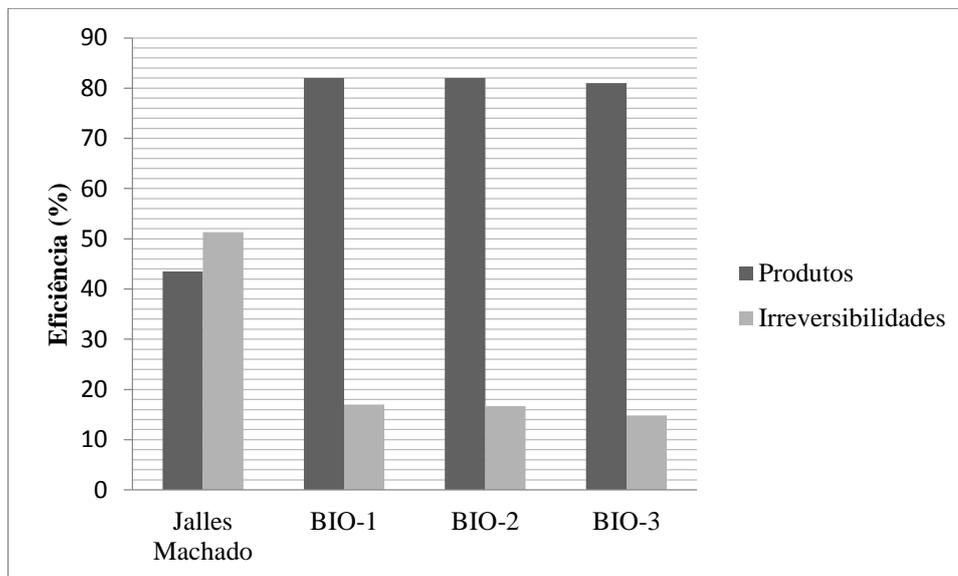


Figura 23: Eficiência exergética de produtos e irreversibilidades.

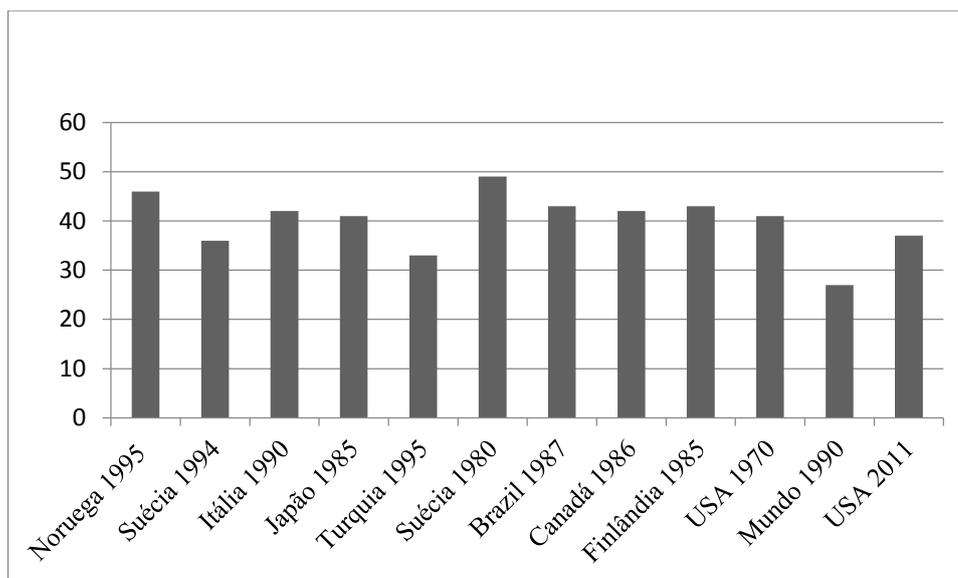


Figura 24: Eficiência exergética (%) do setor industrial de diversos países.

4.4.2 EMISSÃO TOTAL DE CO₂

As emissões totais de CO₂ foram calculadas, como mostra a Figura 25. Na Usina Jalles Machado Tradicional são emitidos 384,5 kJ de CO₂ por quilograma de cana-de-açúcar que entra na usina, pois há emissões tanto no Setor A (13,38 kJ.CO₂/kg.cana), durante a fermentação do caldo da cana-de-açúcar, quanto no Setor B (371 kJ.CO₂/kg.cana) devido a queima do bagaço.

Devido ao aproveitamento do CO₂ proveniente da fermentação do caldo da cana-de-açúcar para ajudar no crescimento das algas no Setor C, bem como, a total substituição do bagaço por lignina no Setor E de BIO-1 e BIO-2, tais cenários apresentam a mais baixa taxa de emissão 81,54 kJ de CO₂ por quilograma de cana.

BIO-3 apresentou taxa mais alta de emissão de CO₂ (226,3 kJ.CO₂/kg.cana) em comparação com os outros dois cenários de biorrefinaria por usar bagaço na termelétrica.

Observa-se que não foram contabilizadas as emissões de CO₂ dos sistemas de geração da eletricidade que precisará ser comprada em BIO-1, BIO-2 E BIO-3.

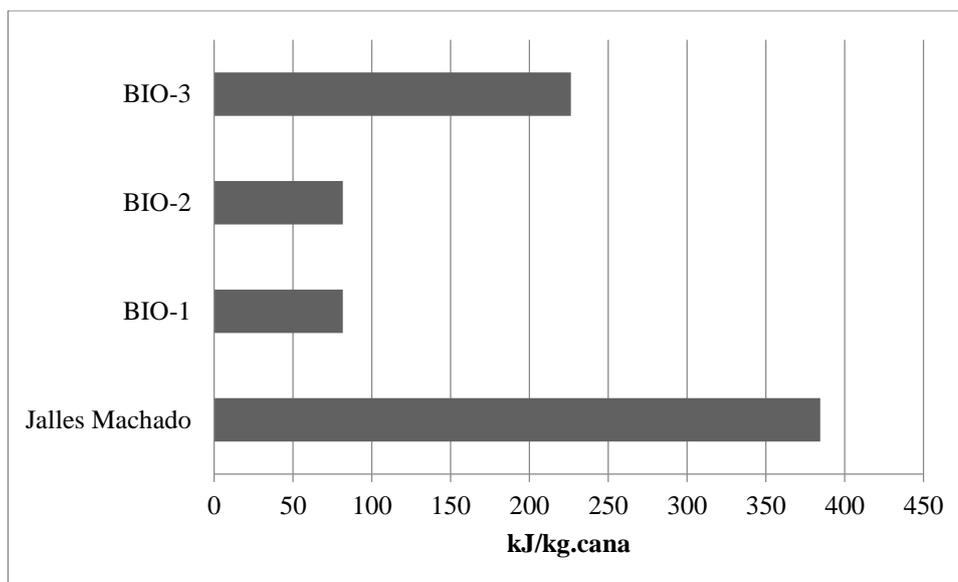


Figura 25: Emissões totais de CO₂.

4.4.3 USO E PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

A Usina Jalles Machado S/A é autossuficiente em eletricidade, pois, produz mais do que sua demanda interna exige. O excedente (117398,7 kJ/ton.cana) é vendido, gerando receita para a usina. A transformação da mesma em uma biorrefinaria, através da inclusão de novos setores, ocasionará aumento significativo do consumo de eletricidade.

Nos três cenários de biorrefinaria analisados faz-se necessário a compra de energia elétrica para suprir o aumento da demanda, como mostra a Figura 26. BIO-1 e BIO-2 demandarão a compra de maior quantidade de eletricidade (541479,8 kJ/ton.cana) do que BIO-3 (206475,6 kJ/ton.cana), pois, na última há maior produção de eletricidade devido a queima de bagaço juntamente com lignina.

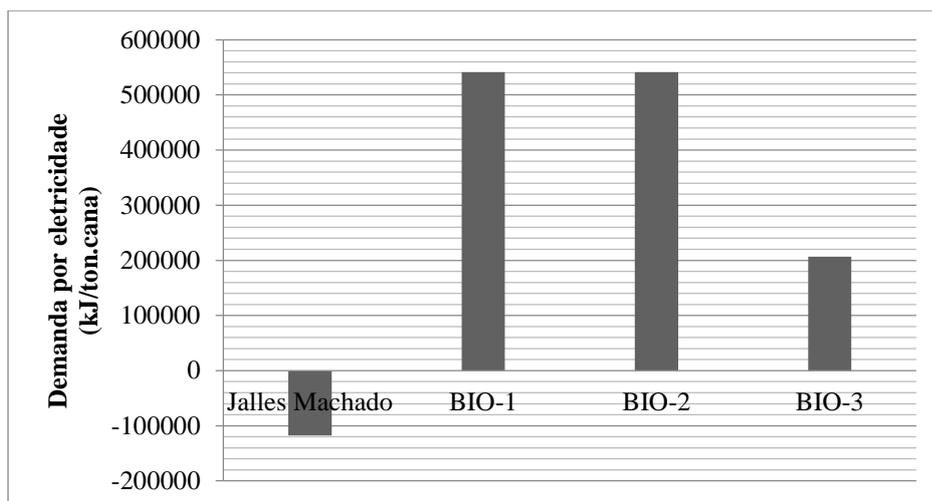


Figura 26: Demanda por energia elétrica.

A partir de informações contidas na literatura e de conversas com especialistas, considerou-se o consumo de energia elétrica nos Setores C e D desprezíveis. A Figura 27 mostra o consumo de energia elétrica por setores na Usina Jalles Machado, bem como, nos cenários de biorrefinaria.

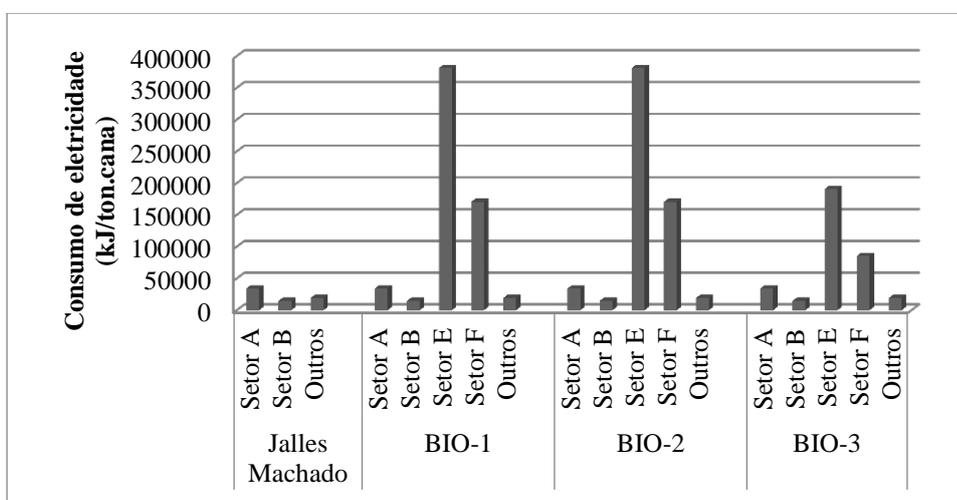


Figura 27: Consumo de eletricidade por setor.

Observa-se que o setor de separação dos constituintes do bagaço da cana-de-açúcar (Setor E) é principal responsável pelo aumento do consumo de energia elétrica da biorrefinaria. Em BIO-1 e BIO-2 correspondeu a 61% do consumo total e em BIO-3 a 55%. Isto se deve uso de centrífugas (2000 rpm) durante o processo.

O segundo maior consumidor de eletricidade é o Setor F, onde a celulose é transformada nos ácidos levulínico e fórmico. Este setor consome 28% da energia elétrica em BIO-1 e BIO-2 e 25% em BIO-3.

O setor A é o maior consumidor de eletricidade na Usina Jalles Machado Tradicional, responsável por 50% do consumo. Com relação à biorrefinaria, este setor ocupa terceiro lugar correspondendo a 6 e 10%, respectivamente, em BIO 1-2 e BIO-3.

Os termos “Outros” na Figura 27 referem-se ao consumo de eletricidade no uso de água, no armazenamento do etanol, açúcar e vinhaça, bem como, no apoio, na manutenção e no uso interno.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com o objetivo de caracterizar como a Termodinâmica pode ser utilizada para avaliação de sustentabilidade de processos industriais, bem como, de responder se uma biorrefinaria com maior número de processos industriais é mais eficiente no uso de recursos do que uma usina tradicional, este trabalho realizou uma análise exergética dos fluxos que compõem uma Usina Sucroalcooleira Tradicional onde há cogeração de eletricidade. A mesma análise foi feita para os fluxos de uma Biorrefinaria Sucroalcooleira em três cenários onde além dos produtos da usina tradicional há produção de biogás e, conseqüentemente, de um bio-fertilizante menos agressivo ao solo e de maior valor agregado do que a vinhaça; de bio-óleo através de algas que tem a produtividade aumentada através do aproveitamento do CO₂ proveniente da fermentação do caldo da cana-de-açúcar; produção de ácido levulínico que é importante para a indústria farmacêutica e do tabaco; produção de ácido fórmico, importante para indústria têxtil, para a indústria farmacêutica e para a medicina; produção de algas secas que podem ser utilizadas como ração animal, mas que são mais bem aproveitadas pela indústria alimentícia e pela indústria de cosméticos e, finalmente, produção de hemicelulose solubilizada que é matéria-prima para diversos produtos químicos de alto valor agregado.

A análise ambiental demonstrou vantagens, em todos os cenários de biorrefinaria analisados, da inserção novos processos de produção de biocombustíveis e bioprodutos, associados ao aproveitamento de resíduos.

Ficou claro que o aumento do número de processos industriais não é fator determinante para a redução da eficiência exergética. Na forma tradicional, a eficiência exergética total obtida foi de 43,5%. Nas simulações da mesma usina como uma biorrefinaria, as eficiências exergéticas obtidas, foram de 82%, 82% e 81%, respectivamente, para BIO-1, BIO-2 e BIO-3.

Tais resultados demonstram que quando o conceito de Ecologia Industrial é aplicado um melhor índice de sustentabilidade é atingido, pois, apesar de Biorrefinarias Sucroalcooleiras demandarem mais recursos ambientais do que Usinas Sucroalcooleiras Tradicionais, este aumento de demanda é compensado pelo aproveitamento do potencial exergético dos resíduos e das emissões.

Observou-se que a produção integrada, isto é, quando os resíduos de um processo são utilizados como matérias-primas em outros contribui para a redução das emissões de compostos nocivos ao meio ambiente.

Com relação às emissões de CO₂, observou-se que a substituição total do bagaço da cana-de-açúcar por lignina é a melhor alternativa do ponto de vista ambiental, pois houve redução em 78% das emissões das termelétricas de BIO-1 e BIO-2 onde a substituição total foi realizada. Em BIO-3, onde apenas 50% do bagaço foram substituídos, a redução nas emissões de CO₂ foi de 39%. Do ponto de vista da produção de eletricidade, tal substituição reduziu em 57% a produção de eletricidade em BIO-1 e BIO-2 e em 25% em BIO-3.

Pelo exposto, pode-se afirmar que Biorrefinarias Sucroalcooleiras são mais eficientes no uso dos recursos de biomassa, mais especificamente no consumo do recurso carbono, do que Usinas Sucroalcooleiras Tradicionais.

Apesar do Setor F ter apresentado a mais baixa eficiência exergética (15%), observa-se que a produção de ácido levulínico é importante para o desenvolvimento da indústria nacional, pois, há indícios de que não há produtores no Brasil.

Dos cenários analisados, BIO-1 e BIO-2 mostraram melhor desempenho ambiental. BIO-3 apresentou o pior desempenho ambiental das biorrefinarias, demonstrando que é preferível enviar todo o bagaço da cana-de-açúcar para o setor de separação dos seus constituintes.

Nós mostramos, através dos resultados deste trabalho, que a Termodinâmica pode ser uma ferramenta adequada na gestão sustentável dos recursos. Juntamente com ferramentas focadas em impactos econômicos e sociais, ela pode contribuir para uma abordagem mais quantitativa da sustentabilidade de processos industriais.

Recomenda-se, em trabalhos futuros, o estudo da eficiência exergética de outras rotas de produção do ácido levulínico, bem como, a análise exergética de alternativas de transformação da hemicelulose em outros produtos de maior valor agregado a fim de que se encontre a alternativa mais amigável ambientalmente. Recomenda-se ainda, a análise exergética de uma unidade de tratamento dos vapores provenientes da combustão na termelétrica a fim de mitigar a poluição e sequestrar o CO₂ para a produção de mais algas.

APÊNDICE A: EXERGIA QUÍMICA DO BIO-ÓLEO E DAS ALGAS SECAS

Para os cálculos das exergias químicas do Bio-óleo e das Algas Secas, utilizou-se como base o trabalho de Peralta-Ruiz *et al.*, 2013 onde as exergias químicas dos componentes da Alga *Chlorella sp.* (em unidade de kJ/kmol), bem como, a fração molar de cada um destes componentes foram apresentadas. A partir de informações contidas no mesmo trabalho foi possível determinar quais componentes pertenciam ao bio-óleo e quais pertenciam às algas secas ao final do processo de extração do óleo. Conhecendo os componentes, o passo seguinte foi determinar suas fórmulas moleculares, posteriormente, suas massas molares e finalmente, suas exergias químicas. A Tabela 4 e a Tabela 5 mostram os dados utilizados nos cálculos. A Equação (2) foi utilizada para calcular a exergia química total destes produtos.

Tabela 4: Dados utilizados no cálculo da exergia química do Bio-Óleo.

Componente	Fração Molar	Ex. quím.específica (kJ/kmol)	Ex. quim. Total (kJ/kmol)	Fórmula Molecular	Massa Molar (kg/kmol)	Exergia Química (kJ/kg)
C14:00	0,01	8774870	87748,7	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	384,86
C16:00	0,04	10085570	403422,8	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1575,87
C16:02	0,01	9773740	97737,4	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252	387,85
C16:03	0,01	9617860	96178,6	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250	384,71
C18:01	0,01	11174370	111743,7	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	396,25
C18:02	0,03	11048870	331466,1	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	1183,80
C18:03	0,03	10925044	327751,3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	1178,96
TAG-C14:00	0,09	28019930	2521793,7	C ₄₅ H ₈₆ O ₆	722	3492,79
TAG-C16:00	0,21	31948550	6709195,5	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	806	8324,06
TAG-C16:01	0,02	31480910	629618,2	C ₅₁ H ₉₂ O ₆	800	787,02
TAG-C16:02	0,09	31013270	2791194,3	C ₅₁ H ₈₆ O ₆	794	3515,36
TAG-C16:03	0,08	30545630	2443650,4	C ₅₁ H ₈₀ O ₆	788	3101,08
TAG-C18:00	0,01	35877170	358771,7	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	890	403,11
TAG-C18:01	0,04	52903360	2116134,4	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	884	2393,81
TAG-C18:02	0,16	34941890	5590702,4	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	878	6367,54
TAG-C18:03	0,15	34474250	5171137,5	C ₅₇ H ₉₂ O ₆	872	5930,20
C₆H₁₄	0,03	4114133,66	123424,0	C ₆ H ₁₄	86	1435,16
TOTAL			29911670,73			38893,9

Fonte: Baseado em Peralta-Ruiz *et al.*, 2013.

Tabela 5: Dados utilizados no cálculo da exergia química das Algas Secas.

Componente	Fração Molar	Ex. quím.específica (kJ/kmol)	Ex. quim. Total (kJ/kmol)	Fórmula Molecular	Massa Molar (kg/kmol)	Exergia Química (kJ/kg)
Celulose	0,08	2834125	226730	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	1399,57
Lignina	0,02	5352170	107043,4	C _{7,3} H _{13,9} O _{1,3}	122,3	875,25
Hemicelulose	0,21	2313790	485895,9	C ₅ H ₈ O ₄	132	3681,03
Ácido Aspártico	0,06	2079030	124741,8	C ₄ H ₇ NO ₄	133	937,90
Ácido Glutâmico	0,06	2475000	148500	C ₅ H ₉ NO ₄	147	1010,20
Glicina	0,13	1114980	144947,4	C ₂ H ₅ NO ₂	75	1932,63
Alanina	0,13	2000300	260039	C ₃ H ₇ NO ₂	89	2921,78
Valina	0,07	3307400	231518	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117	1978,78
Leucina	0,06	3962170	237730,2	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131	1814,73
Prolina	0,09	3005530	270497,7	C ₅ H ₉ NO ₂	115	2352,15
Lisina	0,1	3900890	390089	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	146	2671,84
TOTAL			2627732,4			21575,9

Fonte: Baseado em Peralta-Ruiz *et al.*, 2013.

APÊNDICE B: ESTIMATIVA DA EXERGIA FÍSICA DE RECURSOS EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO.

A exergia física é a porção de trabalho que pode ser extraído de um sistema para levá-lo de um determinado estado de temperatura e pressão (T, P) até o estado de equilíbrio com o meio ambiente, isto é, até a temperatura (T_0) e pressão (P_0) ambientais. Em alguns casos a exergia física pode ser entendida como o mínimo trabalho que deve ser dado a um material para retirá-lo do estado de equilíbrio com o meio ambiente (T_0, P_0) e levá-lo a outro estado de temperatura e pressão (T, P), por exemplo, em um processo de compressão de um gás.

Na contabilização de recursos, como feito na análise do ciclo de vida, a parcela correspondente à exergia física em muitos casos é zero, pois, o material entra e sai do processo industrial no estado de equilíbrio com o meio ambiente. Isto é equivalente a considerar um volume de controle grande, dentro do qual o material realiza todas as interações. Entretanto, muitos processos industriais envolvem fluxos de materiais com exergia física diferente de zero nas bordas do volume de controle. Para analisar estes processos, e em particular, para estimar o trabalho mínimo e a exergia perdida, este termo deve ser mantido.

Vamos definir como sistema um fluxo de material que muda de estado através de uma mudança de temperatura e pressão. Vamos especificar que esta mudança será realizada através de uma interação de trabalho.

A equação que descreve o trabalho que entra no sistema é:

$$W_{entra} = [(Ex_{fis,prod} + Ex_{fis,res}) - Ex_{fis,mat}] + (Ex_{qui,prod} + Ex_{qui,res}) - Ex_{qui,mat} - \sum_k \left(1 - \frac{T_0}{T_k}\right) \cdot Q_{entra} + I. \quad (i)$$

onde, $Ex_{fis,prod}$, $Ex_{fis,res}$ e $Ex_{fis,mat}$ correspondem, respectivamente, às exergias físicas dos produtos, dos resíduos e da matéria-prima. O termo Ex_{qui} refere-se à exergia química. O termo Q_{entra} refere-se ao calor recebido.

Pela equação acima, observa-se que o trabalho que entra no sistema é inteiramente incluído, enquanto as entradas de calor são modificadas (reduzidas) pelo coeficiente de

Carnot $\left(1 - T_0/T_k\right)$. Portanto, na análise exergética, trabalho e calor não são equivalentes, como são na análise feita através da PLT.

Para calcular o trabalho mínimo necessário para realizar tal mudança, nós assumiremos o caso de um fluxo em estado estacionário. Nele não há reações química acontecendo, logo, não há mudanças na exergia química ($Ex_{qui,mat} = Ex_{qui,pro}$). Também não há entradas de calor ($Q_{entra} = 0$). Adicionalmente, nós assumiremos 100% de rendimento, ou seja, não há resíduos, portanto, toda a matéria-prima é transformada em produto ($Ex_{res} = 0$) e que não há irreversibilidades no processo ($I = 0$). Desta forma, podemos escrever a Equação (i) como

$$W_{min} = Ex_{fis,prod} - Ex_{fis,mat} = m(ex_{sai} - ex_{entra}) = m(b_{sai} - b_{entra}). \quad (ii)$$

Na Equação (ii), $ex_i = h_i - h_{i,0} - T_0(s_i - s_{i,0})$ e $b_i = h_i - T_0s_i$. A última função é chamada *função disponibilidade*.

Escrevendo o trabalho mínimo por unidade de massa, temos

$$w_{min} = \frac{W_{min}}{m} = b_{sai} - b_{entra}. \quad (iii)$$

Na forma diferencial,

$$dw_{min} = db = dh - T_0ds. \quad (iv)$$

Note que nós podemos escrever dw_{min} ao invés de δw_{min} porque, embora o trabalho não seja uma propriedade de estado, o trabalho mínimo, o qual é função de outras propriedades de estado, também pode ser considerado como tal se T_0 for fixada.

A tarefa de calcular o trabalho mínimo, então, se resume a integrar a Equação (iv). Este cálculo é possível para um dado sistema após se especificar as relações constitutivas das substâncias assumidas no modelo. Nós podemos fazer isto trabalhando com o modelo real ou assumindo certos comportamentos idealizados para os materiais que estão sendo processados e assumindo uma mudança de estado reversível. Por exemplo, para um sistema compressível

simples em um processo internamente reversível, nós podemos escrever $Tds = dh - vdp$. Podemos escrever para substâncias incompressíveis:

$$dh = C \cdot dT + v \cdot dP \quad (v)$$

$$ds = C \frac{dT}{T} \quad (vi)$$

Onde C é o calor específico, v é o volume específico e P é a pressão.

Para gases ideais o procedimento é similar e as relações constitutivas são

$$dh = C_p dT.$$

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}.$$

Onde, C_p é o calor específico à pressão constante de um gás ideal, $R = \bar{R}/M$. \bar{R} é a constante universal dos gases e M é a massa molar.

Considere, por exemplo, um processo que aumenta a temperatura de um material em preparação para o molde. Nós estamos interessados na eletricidade mínima requerida para causar esta transformação. Isto pode representar a energia elétrica mínima necessária para aquecer uma resistência elétrica, como é comumente utilizado em processos industriais. Aqui o material permanece na fase condensada e nós assumimos que o processo acontece na pressão atmosférica. Considera-se ainda que interação não envolva transferência de calor, pois, as perdas de calor não são assumidas.

A substituição das Equações (v) e (vi) na Equação (iv) e posterior integração de T_0 a T produz

$$w_{min} = c \cdot (T - T_0) - T_0 \cdot c \cdot \ln \frac{T}{T_0} \quad (vii)$$

Neste apêndice nós mostramos a estrutura termodinâmica que também deu origem à Equação (3). Mais detalhes e outros exemplos podem ser encontrados no Capítulo 6 de Bakshi *et al.*, 2011.

APÊNDICE C: ANÁLISE DAS RECEITAS DOS PRODUTOS

A análise das receitas dos produtos da Usina Jalles Machado S/A, bem como, dos três cenários de biorrefinaria foi realizada. Não foram considerados nos cálculos os custos e as despesas operacionais, nem as despesas financeiras, nem os custos dos capitais de acionistas. A análise baseou-se apenas em um levantamento do preço de venda destes no mercado.

Para os cálculos, utilizou-se como dólar de conversão o valor de R\$ 3,85.

SETOR A

A Tabela 6 mostra a análise da receita dos principais produtos do Setor A. Para esta e para as outras análises considerou-se uma produção de 2.159.064 toneladas de cana-de-açúcar por safra, baseado na safra de 2012/2013 da Usina Jalles Machado S/A.

As receitas dos Setores A dos três cenários da biorrefinaria são iguais à receita do Setor A da Usina Jalles Machado S/A, pois, eles têm a mesma entrada de cana-de-açúcar.

Utilizou-se como preço do etanol hidratado o valor de R\$ 1,30 por litro e de R\$ 1,41 para o litro do etanol anidro. O preço do açúcar utilizado nos cálculos foi de R\$ 52,46 por saca de 50 quilos (CEPEA, 2015).

Tabela 6: Produtividade, produção e receita do etanol anidro, etanol hidratado e do açúcar.

Produto	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Etanol Anidro	11,86	25,62	119,18
Etanol Hidratado	18,15	39,18	167,59
Açúcar	87,95	189,90	51,75

SETOR C

A análise da receita dos produtos do Setor C foi realizada, como mostram a Tabela 7 e a Tabela 8. Considerou-se o preço de venda da Alga Chlorella Seca igual ao preço de venda da Alga Marinha Seca, isto é, R\$ 2,50/kg ou US\$ 0,65/kg (SANTOS, 2015). Para o cálculo do preço do bio-óleo considerou-se o mesmo preço do petróleo cru, isto é, US\$ 45,43 / barril

(INDEX MUNDI, 2015). Sabendo que a densidade do petróleo é 862 kg/m³ e que 1 barril contém 159 litros do produto, obteve-se preço de US\$ 0,33/kg de bio-óleo.

Tabela 7: Produtividade, produção e receitas da Alga Chrollera Seca para os cenários avaliados.

Cenário	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Jalles Machado	0	0	0
BIO-1	0	0	0
BIO-2	563	1215,55	789,32
BIO-3	563	1215,55	789,32

Tabela 8: Produtividade, produção e receitas do Bio-óleo para os cenários avaliados.

Cenário	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Jalles Machado	0	0	0
BIO-1	290	626,13	207,53
BIO-2	290	626,13	207,53
BIO-3	290	626,13	207,53

SETOR D

De acordo com dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP), o preço médio do biogás em 2015 foi de R\$ 2,79/m³. Sabendo-se que a densidade do biogás é 0,63 kg/m³, pôde-se estimar a produtividade, produção e receita deste produto para cada cenário avaliado, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9: Produtividade, produção e receitas do Biogás para os cenários avaliados.

Cenário	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Jalles Machado	0	0	0
BIO-1	9,07	19,58	22,48
BIO-2	4,094478185	8,84	10,15
BIO-3	4,094478185	8,84	10,15

Para o cálculo da receita do biofertilizante, baseado em um levantamento de preços no mercado, considerou-se o valor de R\$ 80,00 por tonelada de produto. A Tabela 11 mostra os valores obtidos para a produtividade, produção e receita de biofertilizante nos cenários avaliados.

Tabela 10: Produtividade, produção e receitas do Biofertilizante para os cenários avaliados.

Cenário	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Jalles Machado	0	0	0
BIO-1	1017	2195,76	45,63
BIO-2	459	991,01	20,59
BIO-3	459	991,01	20,59

SETOR E

Para a análise da receita da hemicelulose solubilizada, mostrada na Tabela 11, considerou-se o preço de venda da mesma (US\$ 2,60/kg) como metade do preço de venda da enzima hemicelulase, pois, não foi encontrado um valor comparativo para este produto e os demais produtos provenientes da hemicelulose são muito mais caros devido aos sofisticados processos de produção.

Tabela 11: Produtividade, produção e receitas da Hemicelulose Solubilizada para os cenários avaliados.

Cenário	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Jalles Machado	0	0	0
BIO-1	68,70	148,32	385,26
BIO-2	68,70	148,32	385,26
BIO-3	34,35	74,16	192,63

SETOR F

As análises das receitas dos ácidos levulínico e fórmico foram realizadas como mostram a Tabela 12 e a Tabela 13.

Neste trabalho, o preço considerado para o ácido levulínico foi baseado no estudo de (HAYES *et al.*, 2005), que consideraram o valor de US\$ 5/kg do ácido. O preço do ácido

fórmico foi estimado através de pesquisa em diversos sites de venda do produto, assim, o valor utilizado neste trabalho foi de US\$ 0,65/kg do ácido.

Tabela 12: Produtividade, produção e receitas do Ácido Levulínico para os cenários avaliados.

Cenário	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Jalles Machado	0	0	0
BIO-1	53,30	115,07	575,39
BIO-2	53,30	115,07	575,39
BIO-3	26,65	57,54	287,70

Tabela 13: Produtividade, produção e receitas do Ácido Fórmico para os cenários avaliados.

Cenário	Produtividade (kg/ton.cana processada)	Produção (10³ton/safra)	Receita (10⁶ US\$/safra)
Jalles Machado	0	0	0
BIO-1	21,10	45,55	29,61
BIO-2	21,10	45,55	29,61
BIO-3	10,55	22,77	14,80

ANÁLISE INTEGRADA DAS RECEITAS

A análise ambiental realizada através do estudo da eficiência exergética dos setores que compõem BIO-1 e BIO-2 não mostrou diferenças significativas entre estes dois cenários. Entretanto, do ponto de vista das receitas, percebe-se que BIO-2 tem vantagem superior a 750 milhões de dólares por safra em relação à BIO-1, como mostra a Figura 28.

Através da Figura 29 é possível verificar que a opção de não enviar as algas secas para o biodigestor é o aspecto de maior vantagem econômica que BIO-2 e BIO-3 têm em relação à BIO-1.

Destaca-se que a alta receita do ácido levulínico e da hemicelulose compensam os custos da compra de eletricidade causada pela inserção dos Setores E e F.

Assim como na análise ambiental, a análise das receitas dos produtos demonstrou as vantagens, em todos os cenários de biorrefinaria analisados, da inserção de novos processos de produção de biocombustíveis e bioprodutos, associados ao aproveitamento de resíduos.

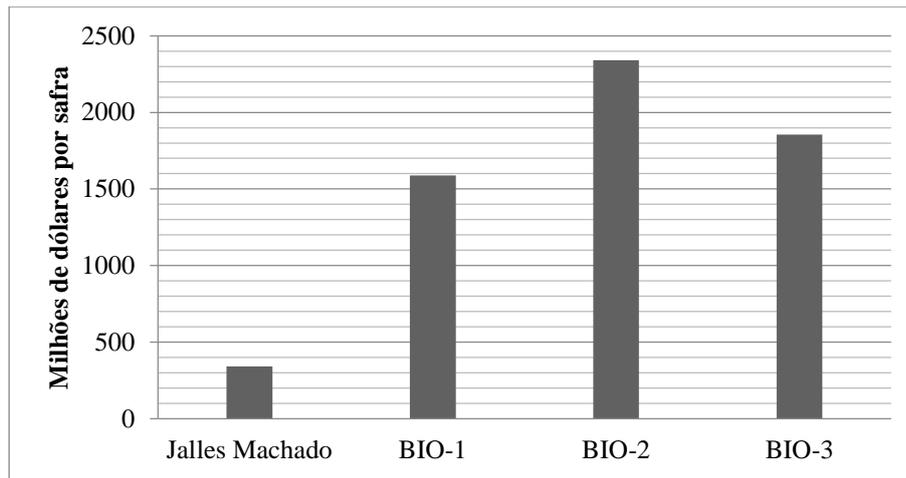


Figura 28: Análise econômica integrada dos setores.

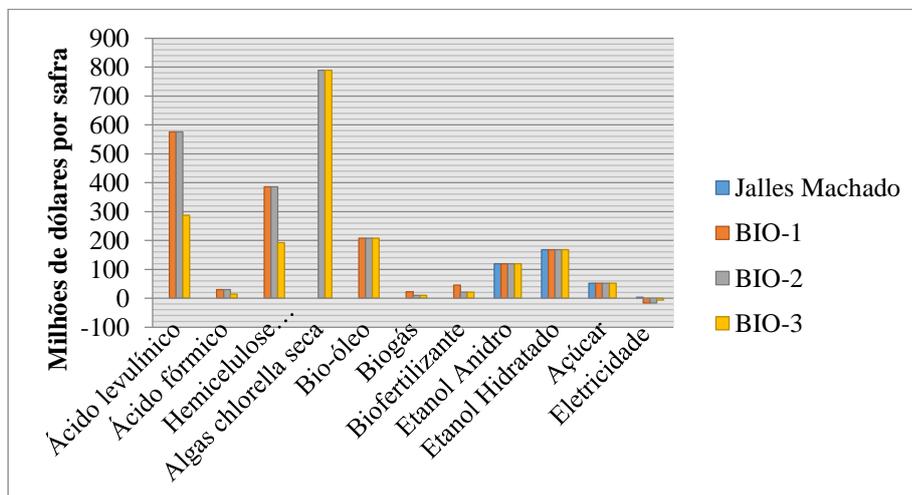


Figura 29: Receita dos produtos da Jalles Machado e dos cenários de Biorrefinaria.

As modificações nas configurações das biorrefinarias alteraram as receitas dos produtos. Observou-se que não enviar as algas secas para o biodigestor anaeróbico é a melhor opção, pois, este produto tem maior valor agregado (R\$ 2,50/kg) do que o biofertilizante (0,80/kg) produzido em tal setor e, embora o biogás tenha maior valor de venda (2,79/m³) do que as algas secas, ele não é produzido em quantidade suficiente ao ponto da receita compensar o envio das algas para o biodigestor.

Apesar de BIO-3 ter apresentado o pior desempenho ambiental dos três cenários de biorrefinaria analisados, do ponto de vista da receita dos produtos, ficou em segundo lugar, principalmente devido à opção de vender as algas secas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAHMAN, M.; TASHIRO, Y.; SONOMOTO, K. Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits. *Journal of Biotechnology* 156, p. 286-301, 2011.

AKRAM, M.; TAN, C.; GARWOOD, R.; THAI, S. Vinasse – A potential biofuel – Cofiring with coal in a fluidised bed combustor. *Fuel*, v.158, p. 1006-1015. 2015.

Aplicações do ácido fórmico. Disponível em <http://www.copenor.com.br/webcopenor/acidoformico_aplicacoes.htm>. Acesso em: mar. 2015.

ARTEAGA-PEREZ, L. et al. Energy and exergy analysis of a sugar cane bagasse gasifier integrated to solid oxide fuel cell based on a quasi-equilibrium approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p.1121-1132. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM. Disponível em: <http://canais.abiquim.org.br/braz_new/Resultado.aspx?busca_por=produtos&busca_texto=h exano&lang=br>. Acesso em: set 2015.

AYRES, R.; AYRES L.; MARTINAS K. Exergy, waste accounting, and life-cycle analysis. *Energy*, v. 23, p. 355-363. 1998.

BAKSHI , B.; GUTOWSKI, T.; SEKULIC, D. *Thermodynamics and the destruction of resources*. Cambridge, 2011.

BALLOU, R. Logística empresarial: transportes administração de materiais e distribuição física. São Paulo, Editora Atlas, 1993.

BEGUM, S. et al. Cooked and uncooked food waste: A viable feedstock for generation of value added products through biorefinery approach. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 30. In Press, Accepted Manuscript. 2015.

BEVILAQUA, D. Produção de Ácido Levulínico por meio da Hidrólise Ácida da Casca de Arroz. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul.

BOROUMANDJAZI, G.; SAIDUR, R.; RISMANCHI, B.; MEKHILEF, S. A review on the relation between the energy and exergy efficiency analysis and the technical characteristic of the renewable energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Review*, v. 16, p. 3131-3135. 2012.

BOSCH, M., HELLWEG, S.; HUIJBRETTGTS, M.; FRISCHKNECHT, R. Applying Cumulative Exergy Demand (CExD) Indicators to the Ecoinvent Database. *LCA Methodology*, v. 12, p. 181-190. 2007.

BOSCH, P.; MODARRESI, A.; FRIEDL, A. Comparison of combined ethanol and biogas polygeneration facilities using exergy analysis. *Applied Thermal Engineering*, v. 37, p. 19-29. 2012.

BOSNJAKOVIC, E. Solar collectors as energy converters. In: *Studies in heat transfer*. Washington, D.C.: Hemisphere Publ. Corp: p. 331–381. 1979.

BRAUNBECK, O. A.; NETO, E. A. Logística de transporte de matéria-prima e resíduos da cana-de-açúcar. In L. A. (coordenador), *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*. p. 487-504. São Paulo: Blucher. 2010.

CAMPANHOLA, C.; ARAÚJO, C. As biorrefinarias como estratégia de inovação e adensamento produtivo. *Agroenergia em revista*. Ano III. nº4. 2012.

CARDOSO, M. Ácido Fórmico. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/quimica/acido-formico/>>. Acesso em: mar. 2015.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA - CEPEA. Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br/etanol/>> Acesso em: set 2015.

CHAUHAN, M.; VARUN, S.; SAMAR, S. Life Cycle Assessment of sugar industry: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 3445-3453. 2011.

CHIU, S. et al. Lipid accumulation and CO₂ utilization of *Nannochloropsis oculata* in response to CO₂ aeration. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 833-838. 2009.

COLLARD, F.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 594–608. 2014.

CONNELLY, L.; KOSHLAND, C. Exergy and industrial ecology: Part 1: An exergy-based definition of consumption and a thermodynamic interpretation of ecosystem evolution. *Exergy, an International Journal*, v. 3, p. 146-165. 2001.

CONTRERAS, A. et al. Comparative life cycle assessment of four alternatives for using by-products of cane sugar production. *Journal of Cleaner Production*, v. 17, p. 772-779. 2009.

CORNELISSEN, R.; HIRS, G. The value of exergetic life cycle assessment beside LCA. *Energy Conversion and Management*, v. 43, p. 1417-1424. 2002.

DEWULF, J. et al. Cumulative exergy extraction from the natural environment (CEENE): a comprehensive life cycle impact assessment method for resource accounting. *Environment Science Technology*, v. 41, p. 8477-8483. 2007.

DINCER, I.; ROSEN, M. *Exergy - Exergy, environment and sustainable development*. Elsevier. 2007.

DOUCHA J.; STRAKA F.; LIVANSKY K. Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor. *Journal of Applied Phycology*, v.17, p. 403-412. 2005.

DOUCHA J.; STRAKA F.; LIVANSKY, K. Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor. *Applied Phycology*, v. 17, p. 403-412. 2005.

EMBRAPA AGROENERGIA. *Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas*. Brasília-DF. 176p. 2011.

EMBRAPA. *A Plataforma Termoquímica Aplicada à Biorrefinaria*. Disponível em: <<http://www.grupocultivar.com.br/site/content/noticias/?q=32480>> Acesso em: abr 2013.

ENSINAS, A.; MODESTO, M.; NEBRA, S.; SERRA, L. Reduction of irreversibility generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy*, v. 34, p. 680-688. 2009.

ERTESVAG, I.S. Society exergy analysis: a comparison of different societies. *Energy*, v. 26, p. 253-270. 2001.

FERRAZ JÚNIOR, A.; ETCHEBEHERE, C.; ZAIAT, M. Mesophilic hydrogen production in acidogenic packed-bed reactors (APBR) using raw sugarcane vinasse as substrate: Influence of support materials. *Anaerobe*, v. 34, p. 94-105. 2015.

FINNVEDEN, G.; OSTLUND, P. Exergy of Natural Resources in Life-Cycle Assessment and other applications. *Energy*, v. 22, p. 923-931. 1997.

GIRISUTA, B.; DUSSAN, K.; HAVERTY, D.; LEAHY, J.; HAYES, B. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. *Chemical Engineering Journal*, v. 17, p. 61-70. 2013.

GONG, M.; WALL, G. On exergy and sustainable development- Part 2: Indicators and methods. *Exergy, an International Journal*, v. 4, p. 217-233. 2001.

HAYES, D. J. et al. *The Biofine Process: Production of Levulinic Acid, Furfural and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks*. University of Limerick, Ireland. 2005.

HEIJDEN, H.; PTASINSKI, K. Exergy analysis of thermochemical ethanol production via biomass gasification and catalytic synthesis. *Energy*, v. 46, p. 200-210. 2012.

HERNÁNDEZ, D. et al. Biofuels from microalgae: Lipid extraction and methane production from the residual biomass in a biorefinery approach. *Bioresource Technology*, v. 170, p. 370-378. 2014.

INDEX MUNDI. Preço Mensal do Petróleo Bruto. Disponível em: <<http://www.indexmundi.com/pt/preços-de-mercado/?mercadoria=petr%C3%B3leo-bruto>>. Acesso em: Set 2015.

JANA, K.; DE, S. Techno-economic evaluation of a polygeneration using agricultural residue – A case study for an Indian district. *Bioresource Technology*, v. 181, p. 163–173. 2015.

JORQUERA, O. et al. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1406-1413. 2010.

KAMATE, S.; GANGAVATI, P. Exergy analysis of cogeneration power plants in sugar industries. *Applied Thermal Engineering*, v. 29, p. 1187-1194. 2009.

KARLSSON, H.; AHLGREN, S.; STRID, I.; HANSSON, P. Faba beans for biorefinery feedstock or feed? Greenhouse gas and energy balances of different applications. *Agricultural Systems*, v. 141, p. 138–148. 2015.

KEENAN, J.; GYFTOPOULOS, E.; HATSOPOULOS, G. The fuel shortage and thermodynamics—the entropy crisis. M. Macrakis (Ed.), Proc. MIT Energy Conf., the MIT Press Cambridge, Mass. 1974.

KORONEOS, C.; SPACHOS, T.; MOUSSIOPOULOS, N. Exergy analysis of renewable energy sources. *Renewable Energy*, v. 28, p. 295-310. 2003.

KUGLARZ, M.; ALVARADO-MORALES, M.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Integrated production of cellulosic bioethanol and succinic acid from industrial hemp in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*. In Press, Accepted Manuscript. 2015.

LAOPAIBOON, P.; THANI, A.; LEELAVATCHARAMAS, V.; LAOPAIBOON, L. Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production. *Bioresource Technology*, v. 101, p.1036-1043. 2010.

LAVARACK, B.; GRIFFIN, G.; RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and Bioenergy*, v. 23, p. 367-380. 2002.

LEE JS, et al. Current aspects of carbon dioxide fixation by microalgae in Korea. Symposium on the capture, utilization and disposal of CO₂, p. 1397-1402. 1996.

LIMA MEDEIROS, D.; SALES, E.; KIPERSTOK, A. Energy production from microalgae biomass: carbon footprint and energy balance. *Journal of Cleaner Production*, v. 96, p.493-500. 2015.

LUCIA, U. Entropy and exergy in irreversible renewable energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Review*, v. 20, p. 559-564. 2013.

LYTHCKE-JORGENSEN, C.; HAGLIND, F.; CLAUSEN, L. Exergy analysis of a combined heat and power plant with integrated lignocellulosic ethanol production. *Energy Conversion and Management*, v. 85, p. 817-827. 2014.

MEESTER, B. et al. An Improved Calculation of Exergy of Natural Resources for Exergetic Life Cycle Assessment (ELCA). *Environmental Science Technology*, v. 40, p. 6844-6851. 2006.

MESA, L. et al. Preliminary evaluation of organosolv pre-treatment of sugar cane bagasse for glucose production: Application of 23experimental design. *Applied Energy*, v. 87, p. 109-114. 2010.

MONAVARI, S.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Influence of impregnation with lactic acid on sugar yields from steam pretreatment of sugarcane bagasse and spruce, for bioethanol production. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 3115-3122. 2011.

MONCADA, J.; CARDONA, C.; RICÓN, L. Design and analysis of a second and third generation biorefinery: The case of castorbean and microalgae. *Bioresource Technology*, v. 198, p. 836-843. 2015.

MORAES, B. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorrefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expenses. *Applied Energy*, v. 113, p. 825-835. 2014.

MOUBARIK, A.; GRIM, N.; BOUSSETTA, N.; PIZZI, A. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive. *Industrial Crops and Products*, v. 45, p. 296-302. 2013.

MOYA, C. et al. Exergetic analysis in cane sugar production in combination with Life Cycle Assessment. *Journal of Cleaner Production*, v. 59, p. 43-50. 2013.

OJEDA, K.; SANCHEZ, E.; EL-HALWAGI, E.; KAFAROV, V. Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: Comparison of SHF, SSF and SSCF pathways. *Chemical Engineering Journal*, v. 176-177, p. 195-201. 2011a.

OJEDA, K.; SANCHEZ, E.; KAFAROV, V. Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass – Application of exergy analysis. *Energy*, v. 36, p. 2119-2128. 2011b.

OMETTO, A.; ROMA, W. Atmospheric impact of the life cycle emission of fuel ethanol in Brazil: based on chemical exergy. *Journal of Cleaner Production*, v. 18, p. 71-76. 2010.

ORTIZ, P.; OLIVEIRA JR, S. Exergy analysis of pretreatment processes of bioethanol production based on sugarcane bagasse. *Energy*, v.76, p. 130-138. 2014.

PALACIOS-BERECHE, R. et al. Exergetic analysis of the integrated first and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy*, v. 62, p. 46-61. 2013.

PANKEY, A.; SOCCOL, C.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 74, p.69-80. 2000.

PARAJULI, R. et al. Biorrefining in the prevailing energy and materials crisis: a review of sustainable pathway for biorefinery value chains and sustainability assessment methodologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 244-263. 2015.

PARK, S.; PANDEY, A.; TYAGI, V.; TYAGI, S. Energy and exergy analysis of typical renewable energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 30, p. 105-123. 2014.

PEIRÓ, L.; MÉNDEZ, G.; SCIUBBA, E.; DURANY, G. Extended exergy accounting applied to biodiesel production. *Energy*, v. 35, p. 2861-2869. 2012.

PELEGRINI, L. Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade de São Paulo, São Paulo.

PELLEGRINI, L.; OLIVEIRA JR, S. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. *Energy*, v. 32 p. 314-327. 2007.

PERALTA-RUIZ, Y.; GONZÁLEZ-DELGADO, A.; KAFAROV, V. Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis. *Applied Energy*, v. 101, p. 226-236. 2013.

PIACENTE, F. Inovação e Trajetórias Tecnológicas: o caso dos dois sistemas para extração de sacarose no Brasil. 2010. Tese (Doutorado em Desenvolvimento Econômico) - Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

QUÍMICA verde no Brasil: 2010-2030 - Ed. rev. e atual. - Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

RODRIGUES, J. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1242-1254. 2011.

RODRIGUEZ-CHONG, A.; RAMIREZ, J.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*, v. 61, p. 143–152. 2004.

ROSEN, A. Does industry embrace exergy? Viewpoint article. *Exergy, an International Journal*, v. 2. p. 221–223. 2002.

SANTOS, A. Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. Revista Globo Rural. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,ERT161248-18097,00.html>>. Acesso em: Set 2015.

SANTOS, V. Proposta metodológica para criação de biorrefinaria de bagaço de cana produtora de bioplataformas químicas: um ensaio preliminar como parte de um sistema de simbiose industrial em Campos dos Goytacazes-RJ. 2013. 254 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SAPPHIRE ENERGY. Disponível em: <<http://www.sapphireenergy.com/products/why-does-it-matter>>. Acesso em: jun 2015.

SCIUBBA, E.; WALL, G. A brief commented history of exergy. From the beginnings to 2004. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 10, p. 1–26. 2007.

SHELDON-COULSON, G. A. Production of Levulinic Acid in Urban Biorefineries. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge. 2007.

SILVA, J. Desenvolvimento de um modelo de simulação para auxiliar o gerenciamento de sistemas de corte, carregamento e transporte de cana-de-açúcar. 2006. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

STEFANIDIS, S.; KALOGIANNIS, K.; ILIOPOULOU, E.; MICHAILOF, C.; PILAVACHI, P.; LAPPAS, A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 143-150. 2014.

SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4316-4342. 2012.

SYDNEY, E. et al. Economic process to produce biohydrogen and volatile fatty acids by a mixed culture using vinasse from sugarcane ethanol industry as nutrient source. *Bioresource Technology*, v. 159, p. 380-386. 2014.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R. Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Process, Hemisphere, New York. 1988.

TALENS, L.; VILLALBA, G.; GABARRELL, X. Exergy analysis applied to biodiesel production. *Resources Conservation & Recycling*, v. 51, p. 397-407. 2007.

TAN, H.; LEE, K.; MOHAMED, A. Second-generation bio-ethanol (SGB) from Malaysian palm empty fruit bunch: Energy and exergy analyses. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5719-5727. 2010.

TEIXEIRA, C.; JARDINE J.; BEISMAN, D. Utilização do Sorgo Sacarino como matéria-prima complementar a cana-de-açúcar para obtenção de etanol em microdestilarias. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.17 n.3. Campinas. 1997.

TISSOT, R.; MISSEL, R. Tratamento dos efluentes atmosféricos da ETE Charqueadas. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_02.pdf> Acesso em: Ago, 2015.

VAZ JÚNIOR, S. Estratégias para o Uso de Biomassa em Química Renovável. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 38 p. 2012.

VELÁSQUEZ-ARREDONDO, H.; OLIVEIRA JR, S.; BENJUMEA, P. Exergy efficiency analysis of chemical and biochemical stages involved in liquid biofuels production process. *Energy*, v. 41, p. 138-145. 2012.

VERKHIVKER, G; KOSOY, B. On the exergy analysis of power plants. *Energy Conversion and Management*, v. 42, p. 2053-2059. 2001.

VILELA, F. Avaliação do Ciclo de Vida da Produção Industrial de Etanol e Açúcar. Estudo de Caso: Usina Jalles Machado Machado S/A. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília.

WALL G. Exergy conversion in the Japanese society, *Energy*, v. 15. p. 435–444. 1990.

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

WALL, G. Exergy use in the Swedish society 1994. *Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy Systems. The International Conference on Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy Systems. Beijing World*. p. 403–413. 1997.

WALL, G.; GONG, M. On exergy and sustainable development- Part 1: Conditions and concepts. *Exergy, an International Journal*, v. 3, p. 128-145. 2001.

WALL, G.; Sciubba, E.; Naso, V. Exergy use in the Italian society, *Energy*, v. 19, p. 1267–1274. 1994.

WERPY, T. et al. Top Value Added Chemicals From Biomass - Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) e National Renewable Energy Laboratory (NREL). Springfield. 2004.

WIDJAJA A.; CHIEN CC.; JU YH. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 40, p. 13–20. 2009.

WIDJAJA, A.; CHIEN, C.; JU, Y. Study of increasing lipid production from fresh water *Chlorella vulgaris*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 40, p. 13-20. 2009.