HÉCTOR IVÁN VELÁSQUEZ ARREDONDO

**AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E EXERGO-AMBIENTAL DA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

São Paulo
2009

HÉCTOR IVÁN VELÁSQUEZ ARREDONDO

**AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E EXERGO-AMBIENTAL DA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Área de Concentração:
Energia e Fluidos

Orientador:
Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr.

São Paulo
2009

HÉCTOR IVÁN VELÁSQUEZ ARREDONDO

**AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E EXERGO-AMBIENTAL DA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia Mecânica

Área de Concentração:
Energia e Fluidos

Orientador:
Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr.

São Paulo
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 28 de Abril de 2009

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Velásquez Arredondo, Hector Ivan

Avaliação exergética e exergo-ambiental da produção de biocombustíveis / H. I. Velásquez Arredondo. São Paulo, 2009. 235 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Biocombustíveis 2.Entropia (Termodinâmica) 3.Exergia 4.Sustentabilidade 5.Processo (Otimização) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Dedico este trabalho a minha filha Isabel,
a minha mãe Betsabé e a minha namorada
Alexandra. Suas lágrimas estão nestas
páginas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr pela confiança depositada, por acreditar numa idéia que no início não se esperava que fosse possível. Pela orientação segura, pelas discussões, o comprometimento para o desenvolvimento desse trabalho e ainda mais importante: pela amizade ao longo destes quatro anos.

Ao meu colega do laboratório Luiz Pellegrini, um amigo sempre disposto a oferecer uma ajuda nos momentos difíceis. Muitas das idéias aqui escritas resultam de nossas discussões.

Aos demais colegas do laboratório, Celso Yukio Nakashima, Juan Carlos Burbano Jaramillo e Carlos Humberto Mora Bejarano. Juntamente com Luiz, fizemos do laboratório um lugar familiar, onde inclusive até trabalhávamos.

Aos amigos e amigas com os quais compartilhei uma moradia em São Paulo: Diana, Claudia, Carmen, Joseane, Gustavo e Marcelo, eles terminaram sendo minha família no Brasil e tornaram a estadia tranquila e amigável.

Àqueles amigos da pós-graduação que terminaram seu trabalho e que foram embora, ficando a saudade pelos momentos vividos, especialmente nos fins de semana: Diana, Julio, Maria Do Carmo, Claudia, Pedro Luis, Leonardo, Sebastian entre outros, e àqueles que ainda estão na POLI, especialmente: Carmen, Fernando, Gustavo, Mario, Nury, Dayron e Amaury.

Aos professores e funcionários da PME, em especial aos professores com os quais tive aulas: Dr. Otavio de Mattos Silveiras, Dr. Jurandir Itizo Yanagihara, Dr. Marcos de Mattos Pimenta e Dr. José Roberto Simões Moreira, eles contribuíram para minha formação.

Aos professores do Grupo de Pesquisa em Biocombustíveis da Universidade Nacional da Colômbia - Sede Medellín: Ângela Adriana Ruiz Colorado e Pedro Benjumea, pela ajuda nas análises de laboratório e pela explicação dos conceitos que, como engenheiro mecânico, não conhecia. Isto é impagável.

Aos decanos da Faculdade de Minas da Universidade Nacional da Colômbia, Oscar Mesa, Farid Chejne e Juan Manuel Velez, mesmo que à professora Maria Eugenia Muñoz Amariles, pelo apoio e confiança para que eu pudesse fazer o doutorado.

À engenheira Carolina Herrera, diretora de produção da empresa Aceitesa S.A, e ao engenheiro John Jairo Ortiz diretor de projetos da empresa Azucar Manuelita, pela informação oferecida para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos os amigos, colegas e familiares que, além de me apoiar, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A revolução industrial levou a sociedade ao incremento do uso de fontes de energia e, no século XX, ao uso intensivo de derivados de petróleo, pelo desenvolvimento dos automóveis como meio de transporte. Ou seja, nos últimos séculos a sociedade tem usado como base de seu crescimento os combustíveis de origem fóssil, que na atualidade, além de seu esgotamento têm originado problemas ambientais derivados de seu uso. Dada esta situação, surge a necessidade de pesquisar sobre fontes alternativas de energia que tenham um menor impacto ambiental, como por exemplo, os chamados biocombustíveis, os quais são, na realidade, combustíveis de origem biomássica.

Neste trabalho, fazendo-se uso da análise exergética e exergo-ambiental, são avaliadas diferentes rotas de produção de biocombustíveis: hidrólise ácida do amido da polpa da banana ou da banana, e hidrólise enzimática do material lignocelulósico de resíduo do cultivo da banana para obter açúcares que depois são fermentados e destilados para obtenção de etanol; produção combinada de açúcar e etanol mediante a moagem da cana de açúcar, concentração, cozimento e refino do açúcar e fermentação e destilação dos açúcares da cana-de-açúcar para produzir etanol; assim como a extração e transesterificação do óleo da palmeira-do-dendê para a produção de biodiesel.

Para a análise da produção combinada de açúcar e etanol usando a cana de açúcar, e a extração do óleo da palmeira do dendê, foram usados dados técnicos obtidos de plantas de produção localizadas na Colômbia operando em condições normais. Para a produção do biodiesel, foram usados dados técnicos obtidos da planta de produção piloto da Universidade Nacional de Colômbia, e para a modelagem das rotas de produção de etanol usando o material vegetal da banana, os dados de análises experimentais feitos no Laboratório do Bioprocessos da Universidade Nacional de Colômbia.

A análise é feita considerando desde o cultivo da biomassa até a obtenção do biocombustível, dividindo cada rota de produção em seus principais volumes de controle: cultivo da biomassa, processos de produção, planta de utilidades e a planta de tratamento dos resíduos. Em cada volume de controle é definida e obtida a eficiência exergética nas condições atuais dos processos, visando a otimização dos parâmetros que participam do processo produtivo. Da análise, encontra-se que as maiores irreversibilidades são geradas nos processos onde

acontecem reações termoquímicas irreversíveis, especialmente a reação de combustão, hidrólise e fermentação, e a necessidade de continuar pesquisando para reduzir o consumo dos insumos utilizados, calor e trabalho mecânico.

Finalmente, por meio da análise exergo-ambiental é proposto o “Indicador Exergético de Renovabilidade”, o qual avalia a exergia dos produtos em relação à exergia não-renovável nos insumos, de desativação dos resíduos, perda nos resíduos não desativados e a exergia destruída nos processos. Como conclusão principal, encontra-se que ainda que seja usada biomassa como matéria principal, devido especialmente à entropia gerada nas etapas dos processos, algumas rotas de produção de biocombustíveis podem ser classificados como não-renováveis.

Palavras-chave: Exergia. Exergo-ambiental. Biocombustíveis. Renovabilidade. Etanol. Biodiesel.

ABSTRACT

The industrial revolution led the society to increase the use of energy resources, and in the 20th Century to the intensive use of petroleum derivate, due to the development of internal combustion engines for transport end-use. Therefore, during the last 200 years, the society has used fossil fuel as basis for its development, which actually has originated environmental problems derived of its intensive use. Set against this situation, it arises the necessity to research alternative energy resources with less environmental impacts, such as biofuels, originated from biomass.

In this work, using the exergy and exergo-environmental analysis, different biofuel production processes are evaluated: acid hydrolysis of starch from banana fruit pulp or banana fruit and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic residual material from banana fruit production to produce sugars that are fermented and distilled to produce ethanol; combining production of sugar and ethanol from sugar cane; as well as the african palm oil extraction and transesterification to biodiesel production.

For combining production of sugar and ethanol from sugar cane and african palm oil extraction, were used technical dates from industrial production plants located in Colombia, working in normal conditions. For biodiesel production, was used technical dates from pilot plant production from National University of Colombia and for ethanol production routes from banana fruit, were used technical dates obtained from experimental analysis doing in Biochemical Laboratory of National University of Colombia.

The analysis developed takes into account the different energy conversion processes from biomass growing to final product obtained, dividing each process on its main control volumes: biomass growing and transport, production plant, utility plant and residues treatment plant. The exergy efficiency for each control volume is defined and calculated aiming at the optimization of main thermodynamics variables that are taking part in the production process. From the analysis, it is founded that the greater irreversibilities are generated in processes where thermochemical irreversible reactions take place, specially: the combustion, hydrolysis and fermentation reaction, and the necessity to continue researching to diminish the use of raw material as well as steam and mechanical work.

Finally, based on the exergo-environmental analysis, it is proposed the “Renewability Exergetic Indicator”, which aims to evaluate the relation among the exergy in the products obtained and the non-renewable exergy input, the deactivation exergy consumed in residues

treatment, as well as the exergy destroyed on production processes and exergy lost in non treated residues. The main conclusion is that, despite the use of biomass as raw material, some biofuels production processes may be classified as non-renewable, due to the entropy generation in production phases.

Key-words: Exergy. Exergo-environment. Biofuels. Renewability. Ethanol. Biodiesel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Distribuição percentual do uso das fontes de energia (KHAN, et al., 2008).....	2
Figura 1.2 - Variação das emissões de PM, CO e HC para diferentes misturas de biodiesel (MA; HANNA, 1999).	7
Figura 3.1 - Volume de controle para uma massa levada até as condições do ambiente.	18
Figura 3.2 - Descrição das parcelas de exergia de um fluxo de massa.	21
Figura 3.3 - Uso dos recursos não renováveis pela sociedade e a natureza.	28
Figura 4.1 - Molécula da amilose (DUARTE. T, 1998).....	32
Figura 4.2 - Molécula da amilopectina (DUARTE. T, 1998).....	33
Figura 4.3 – Estrutura química da celulose (WADE, 2004).....	33
Figura 4.4 - Estrutura da lignina(WADE, 2004).	34
Figura 4.5 - Molécula de ácido graxo saturado (esteárico) (AGUDELO; BENJUMEA, 2004).	37
Figura 4.6 - Tri-palmitina, formada por três moléculas de ácido palmítico e um glicerol (DEPARTMENT OF ENERGY, 2006).	38
Figura 4.7 - Reação de transesterificação de uma TG (AGUDELO; PEÑA; MEJÍA, 2001). .	39
Figura 4.8 - Reação de esterificação de Fischer (AGUDELO; PEÑA; MEJÍA, 2001).....	39
Figura 4.9 - Reação de saponificação (AGUDELO; BENJUMEA, 2004).	40
Figura 6.1 - Descrição do processo de produção de biodiesel.....	63
Figura 6.2 - Planta de extração do óleo da palmeira-do-dendê.	67
Figura 6.3 - Distribuição percentual da exergia de entrada na planta de extração do óleo.	70
Figura 6.4 - Planta de produção de biodiesel.....	72
Figura 6.5 - Distribuição percentual da exergia de entrada na planta de produção de biodiesel.	74
Figura 6.6 - Planta de utilidades para produzir óleo e biodiesel.....	76
Figura 6.7 - Balanço de massa e exergia da planta de utilidades (kg e kJ/kg-CFF).....	77
Figura 6.8 - Distribuição percentual da exergia de saída na planta de utilidades.....	77
Figura 7.1- Etapas do processo de produção de etanol usando amido e material lignocelulósico.	82
Figura 7.2 - Planta de hidrólise ácida do amido.	86
Figura 7.3 - Planta de hidrólise enzimática do material lignocelulósico.....	87
Figura 7.4 - Distribuição percentual da exergia na hidrólise: (a) hidrólise da banana, (b) hidrólise da polpa da banana, (c) hidrólise do pedúnculo.	90
Figura 7.5 - Planta de fermentação do xarope de glucose.	92
Figura 7.6– Planta de destilação do vinho.....	94
Figura 7.7 - Planta de utilidades usada na produção do etanol a partir de amido ou lignocelulose.....	96
Figura 7.8 - Balanço mássico e exergético da planta de utilidades usando a banana para produzir etanol (kg ou kJ/t-Biomassa).....	97
Figura 7.9 - Balanço mássico e exergético da planta de utilidades usando a polpa da banana para produzir etanol (kg ou kJ/t-Bio).	98
Figura 7.10 – Planta de utilidades usando o pedúnculo do cacho da banana.	98
Figura 7.11 - Balanço mássico e exergético da planta de utilidades usando o pedúnculo para produzir etanol (kg ou kJ/t-pedúnculo).	99
Figura 7.12 - Distribuição percentual da exergia destruída nos processos.....	101
Figura 8.1 - Diagrama do processo de produção de açúcar e etanol usando cana-de-açúcar.	104
Figura 8.2 - Planta da moenda da cana-de-açúcar.	106
Figura 8.3 - Balanço mássico e exergético da moenda da cana-de-açúcar (kg ou kJ/t-cana).	107
Figura 8.4 - Planta de clarificação do caldo da cana-de-açúcar.	109

Figura 8.5 - Planta de concentração do caldo da cana.	111
Figura 8.6 - Balanço mássico e exergético da concentração do caldo (kg ou kJ/t-cana).	112
Figura 8.7 - Planta de cozimento do xarope da cana-de-açúcar.	114
Figura 8.8 - Balanço exergético do cozimento caldo (kg ou kJ/t-cana).	115
Figura 8.9 - Planta de refino do açúcar.	116
Figura 8.10 - Balanço exergético da refino da açúcar (kg ou kJ/t-cana).	117
Figura 8.11 - Planta de fermentação do vinho.	118
Figura 8.12 - Planta de utilidades da produção de açúcar e etanol.	122
Figura 8.13 - Balanço mássico e exergético da planta de utilidades (kg ou kJ/t-cana).	123
Figura 8.14 - Distribuição percentual da exergia destruída nos processos de produção de açúcar e etanol.	124
Figura 9.1 - Eficiência exergética para os processos das rotas de produção de biocombustíveis, (a) biomassa da bananeira, (b) Cana-de-açúcar e palmeira-do-dendê.	126
Figura 9.2 - Variação da produção de etanol e eficiência exergética com a umidade da polpa da banana.	133
Figura 9.3 - Variação do consumo exergético de insumos, vapor, trabalho mecânico e eficiência com a diluição do H_2SO_4 na hidrólise da banana.	134
Figura 9.4 - Variação do consumo mássico de insumos e eficiência exergética com a diluição de H_2SO_4 na hidrólise da banana.	135
Figura 9.5 - Variação da eficiência exergética e produção de etanol com a eficiência da hidrólise do pedúnculo.	136
Figura 9.6 - Variação da eficiência exergética e produção de etanol na fermentação com a eficiência da reação.	137
Figura 9.7 - Variação da eficiência exergética na destilação com o consumo de vapor.	138
Figura 9.8 - Variação da eficiência exergética da produção do óleo com o consumo de vapor.	139
Figura 9.9 - Relação entre a eficiência exergética e biodiesel produzido com o conteúdo do óleo nos CFF.	140
Figura 9.10 - Variação da eficiência exergética da planta de produção de biodiesel com a qualidade do óleo.	141
Figura 10.1 - Exergia líquida produzida (ExLP) (GONG; WALL, 1997).	150
Figura 10.2 - Transformação da energia do sol na cadeia alimentar ou de processos industriais (BAKSHI, 2002).	156
Figura 11.1 - A Terra trabalha como uma máquina termica entre o Sol e o espaço (WALL, 1977).	159
Figura 11.2 - Ciclo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.	161
Figura 11.3 - Ciclo de vida exergético de um produto usando recursos renováveis (GONG; WALL, 2001).	163
Figura 11.4 - Ciclo de vida exergético de um produto usando recursos não- renováveis (GONG; WALL, 2001).	164
Figura 11.5- Volume de controle usado no cálculo de λ no processo de produção de biocombustíveis.	167
Figura 11.6 - Planta de tratamento da vinhaça (BECERRA. H; GÓMEZ. C; MARRIAGA. C, 2005).	169
Figura 11.7 - Relação entre a eficiência exergética global é o indicador de renovabilidade.	172
Figura 11.8 - Variação de λ com a eficiência da hidrólise do material lignocelulósico.	173
Figura 11.9 - Variação de λ com o aumento na eficiência da fermentação.	174
Figura 11.10 - Variação de λ com o aumento na eficiência na destilação.	175
Figura 11.11 - Índice exergético de renovabilidade para a usina em função do índice do sistema de cogeração (PELLEGRINI, 2009).	177

Figura A.1 - Rendimento mássico e energético na produção de etanol e biodiesel usando diferentes matéria primas. 1:cevada; 2:trigo; 3:milho; 4:beterraba; 5:cana-de-açúcar; 6:soja; 7:mamona; 8:girassol; 9:colza; 10:jatrofa; 11:palma (SOCIETY, 2008)..... 204

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Comparação entre a energia e a exergia (DINCER, 2002; WALL; GONG, 2001).	23
Tabela 5.1- Coeficientes para obter o valor a_i na eq. (5.17) (LARKIN, 1975).	46
Tabela 5.2 - Composição molar, grupos constitutivos e número de átomos dos ésteres do biodiesel da palmeira-do-dendê (RAMIREZ. F, 2004).	52
Tabela 5.3 - Composição molar, grupos constitutivos e número de átomos das TG constitutivas do óleo da palmeira-do-dendê (AGUDELO; BENJUMEA, 2004).	52
Tabela 5.4 - Grupos constitutivos da glicerina (MA; HANNA, 1999).	53
Tabela 5.5 - Peso molecular e fórmula química do óleo da palmeira-do-dendê, biodiesel, glicerina e AGL.	53
Tabela 5.6 - Cp de cada grupo molecular (REID; PRAUSNITZ; POLING, 2000).	55
Tabela 5.7 - Valores dos coeficientes do C_p para o óleo, biodiesel e glicerina.	55
Tabela 5.8 - Constantes para o cálculo da T_c e P_c .	56
Tabela 6.1 – Insumos usados e produção de biomassa no cultivo da palmeira-do-dendê (kg/ha-ano) (HERRERA, 2008).	62
Tabela 6.2 - Balanço de massa da planta de tratamento do óleo (kg/t-CFF).	68
Tabela 6.3 - Balanço exergético da planta de produção do óleo (kJ/t CFF).	69
Tabela 6.4 - Balanço de massa da planta de produção de biodiesel (kg/t-CFF).	73
Tabela 6.5 - Balanço exergético da planta de produção de biodiesel (kJ/t-CFF).	74
Tabela 7.1 - Insumos usados no cultivo da bananeira kg/ha-ano (BOHÓRQUEZ; HERRERA, 2005).	79
Tabela 7.2 – Caracterização química, PCS, PCI e C_p a 298 K, da biomassa da banana (HOYOS; PÉREZ, 2005; MONTES.V; TORREZ. C, 2004).	80
Tabela 7.3 - Variáveis dos processos de produção de etanol usando a biomassa da banana (BOHÓRQUEZ; HERRERA, 2005; MONTES.V; TORREZ. C, 2004; NARANJO; CANO. P, 2002).	83
Tabela 7.4 - Balanço de massa das rotas de produção de etanol usando a biomassa da bananeira (kg/t-biomassa).	85
Tabela 7.5 - Balanço exergético da hidrólise ácida da banana (kJ/t-banana).	88
Tabela 7.6 - Balanço exergético da hidrólise ácida da polpa da banana (kJ/t-polpa).	88
Tabela 7.7 - Balanço exergético da hidrólise enzimática do pedúnculo (kJ/t-pedúnculo).	89
Tabela 7.8 - Resultados da avaliação da eficiência exergética na hidrólise (%).	91
Tabela 7.9 - Balanço da fermentação do xarope (kJ/ t-Biomassa).	93
Tabela 7.10 - Eficiência exergética da fermentação (%).	94
Tabela 7.11 - Balanço exergético da destilação do vinho (kJ/ t-Biomassa).	95
Tabela 7.12 – Eficiência exergética na destilação (%).	96
Tabela 7.13 - Eficiência exergética da planta de utilidades (%).	100
Tabela 8.1 - Insumos usados no cultivo da cana-de-açúcar, kg/ha-ano (ORTIZ, 2005).	103
Tabela 8.2 - Variáveis do processo da moagem (ORTIZ, 2005).	106
Tabela 8.3 - Balanço de massa e dados do processo de clarificação (kg/t-cana).	109
Tabela 8.4 - Balanço exergético da clarificação (kJ/t-cana).	110
Tabela 8.5 - Valores das variáveis dos fluxos na concentração.	112
Tabela 8.6 - Dados das variáveis de processo no cozimento (kg/t-cana).	114
Tabela 8.7 - Balanço de massa e dados de processo na refino (kg/t-cana).	116
Tabela 8.8 - Balanço mássico da fermentação e destilação (kg/t-cana).	119
Tabela 8.9 - Balanço exergético da fermentação do mel B (kJ/t-cana).	119
Tabela 8.10 - Balanço exergético da destilação (kJ/t-cana).	120
Tabela 8.11 - Balanço da planta de utilidades kg/t-cana.	122

Tabela 9.1 – Substância consideradas no cálculo da eficiência exergética global.....	127
Tabela 9.2 - Eficiência exergética global das usinas de produção de biocombustíveis.	127
Tabela 9.3 - Indicadores de rendimento mássico dos processos.	129
Tabela 9.4 - Densidade exergética das biomassas estudadas (MJ/ha).....	131
Tabela 11.1 - Termos do indicador de renovabilidade (kJ/kg-Biomassa).....	170
Tabela A.1 - Rendimento mássico na produção de etanol e biodiesel.	204
Tabela A.2 - Valores de VEN de diferentes fontes de biomassa.....	206
Tabela A.3 - Valores do indicador LCEE na produção de biocombustíveis.....	207
Tabela A.4 - Valores do indicador FER obtidos usando diferentes biomassas na produção de biocombustíveis.	207
Tabela A. 5 - Emissões equivalentes de CO ₂ para várias matéria primas.	209

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Quantidade de CO ₂ absorvido pelas plantas
ACV	Análise de ciclo de vida
ACVE	Análise de ciclo de vida energético
ACVEx	Análise de ciclo de vida exerético
AG	Ácidos graxos
AGL	Ácidos graxos livres
AR	Açúcares redutores
CAEx	Consumo Acumulado de Exergia
CE	Custo ecológico
CFF	Cachos da fruta fresca da palmeira-do-dendê
ECV	Eficiência do ciclo de vida
En	Energia
EECV	Eficiência energética do ciclo de vida
ExLC	Exergia líquida consumida
EER	Eficiência energética renovável
ExLP	Exergia Líquida Produzida
FIA	Fator de Impacto Ambiental
FCC	Fechamento do ciclo de CO ₂
FIB	Fibra no bagaço (%)
G	Glicerina
H ₂ O	Conteúdo água (%)
Hu	Umidade (%)
ME	Metilésteres
manm	Metro acima do nível do mar
Net	Quantidade líquida de CO ₂ liberado
ppm	Partes por milhão
RBD	Óleo refinado
REE	Relação energia emissões
REF	Relação de energia fóssil
RCO	Relação custo operação
RIM	Relação impacto ambiental
TCA	Taxa de carga ambiental
TG	Triglicérides
VEN	Valor energético líquido MJ/L

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos latinos

A	Cinzas
B	Exergia (kJ)
b	Exergia específica (kJ/kg)
Brix	Açúcares solúveis no caldo da cana de açúcar (%)
C	Carbono
C	Calor específico (kJ/kg K)
g	Aceleração da gravidade (m/s ²), energia livre de Gibbs molar (kJ/Kmol)

h	Entalpia específica (kJ/kg)
H	Hidrogênio
KE	Energia cinética
m	Massa (kg)
N	Número de moles, número de átomos
O	Oxigênio
P	Pressão (bar)
PCI	Poder calorífico inferior (kJ/kg)
PCS	Poder calorífico superior (kJ/kg)
PE	Energia potencial
PM	Peso molecular
Pol	Conteúdo de açúcares (%)
ppm	Partes por milhão
Pz	Pureza (%)
Q	Calor (kJ)
R	Constante universal dos gases (kJ/kmol K)
S	Entropia (kJ/K)
s	Entropia específica (kJ/kg K)
t	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), tempo (h), tonelada
T	Temperatura (K)
U	Energia interna
V	Velocidade (m/s), volume m^3
v	Volume específico m^3/kg
W	Potência
x, y	Fração molar
x	Fração mássica
z	Cota de elevação, fase sólida da solução saturada água-sacarose

Símbolos gregos

η	Eficiência
Δ	Mudança
γ	Coeficiente de atividade
ω	Fator acêntrico
ψ	Eficiência racional
ρ	Densidade
Π	Relação emissões CO_2 /energia (kg/MJ)

Subscritos

<i>Ac</i>	Açúcar
<i>B</i>	Exergia, biodiesel
<i>Ba</i>	Bagaço, bagacilho
<i>Bio</i>	Biomassa
<i>C:</i>	Condensados, estado crítico
<i>C,I</i>	Condensados vapor vegetal primeiro efeito
<i>C,II</i>	Condensados vapor vegetal segundo efeito
<i>C</i>	Átomos de carbono, condensados
<i>Ca</i>	Cana-de-açúcar
<i>CaO</i>	Hidróxido de cálcio

<i>CC</i>	Caldo da cana
<i>CFF</i>	Cachos da fruta fresca
<i>CH₃OH</i>	Metanol
<i>Cl</i>	Caldo clarificado
<i>Coc</i>	Cocção
<i>D</i>	Destruída, diluição
<i>DE</i>	Desativação
<i>Des</i>	Destilação
<i>e</i>	Entrada
<i>el</i>	Energia elétrica
<i>Et</i>	Etanol
<i>ex</i>	Água extraída por evaporação
<i>f</i>	Formação, fósfil
<i>Fer</i>	Fermentação
<i>G</i>	Gases combustão
<i>ger</i>	Gerada
<i>H</i>	Átomos de hidrogênio, hidrólise
<i>H₂O</i>	Água
<i>i</i>	Componente de uma mistura
<i>In</i>	Insumos
<i>j</i>	Massa do caldo da cana
<i>m</i>	Mistura
<i>MB</i>	Mel tipo B
<i>Mo</i>	Moagem
<i>O</i>	Átomos de oxigênio, óleo
<i>p</i>	Produtos
<i>R</i>	Resíduos, renovável, reativos
<i>Re</i>	Retornos, reprocesso da refinação
<i>s</i>	Saída
<i>Sac</i>	Sacarose
<i>sat</i>	Saturação
<i>sol</i>	Solução água-sacarose
<i>S_p</i>	Subprodutos
<i>T</i>	Número de átomos totais, torta de filtro
<i>U</i>	Utilidades
<i>V</i>	Vapor, vácuo
<i>V,I</i>	Vapor vegetal do primeiro efeito
<i>V,II</i>	Vapor vegetal do segundo efeito
<i>Vça</i>	Vinhaça
<i>Vnh</i>	Vinho fermentado
<i>W:</i>	Trabalho
<i>X</i>	Xarope
<i>x</i>	Fração mássica

Sobrescritos

$\dot{}$	Fluxo ou taxa de transferência
$\subscript{0}$	Estado de referência
ch	Exergia química
E	Propriedade de excesso

F	Exergia física
gi	Gás ideal
id	Ideal

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
1. Introdução	1
1.1. Os biocombustíveis	4
1.2. Vantagens do uso dos biocombustíveis	5
1.3. Desvantagens do uso dos biocombustíveis.....	9
1.4. Exergia.....	11
2. Objetivo	15
3. Considerações com relação à exergia	17
3.1. O conceito de exergia	17
3.2. Balanço de exergia aplicado a um volume de controle	17
3.3. Notas adicionais sobre o conceito de exergia.....	22
3.4. Exergia nos organismos vivos	25
3.5. Exergia e desenvolvimento sustentável	27
3.6. Critérios de eficiência exergetica	29
4. Bioquímica básica da produção dos biocombustíveis.....	32
4.1. O amido	32
4.2. Material lignocelulósico	33
4.3. Hidrólise do amido e material lignocelulósico	34
4.4. Pré-tratamento do material lignocelulósico	35
4.5. Fermentação dos açúcares	36
4.6. Ácidos graxos	37
4.7. Métodos de produção de biodiesel	38
4.8. Variáveis que afetam o rendimento da produção de biodiesel	40
4.9. Métodos não convencionais de produção de biodiesel.....	41
5. Cálculo das propriedades termodinâmicas.....	43
5.1. Princípios termodinâmicos básicos usados para o cálculo das propriedades	43
5.2. Misturas de gases dos processos.....	45
5.3. A solução água-etanol	45
5.4. bagaço da cana-de-açúcar	47
5.5. A solução água-sacarose.....	47
5.6. Propriedades dos compostos orgânicos usados na produção de biodiesel	51
5.6.1 Peso molecular e fórmula química das substâncias.....	53
5.6.2 Cálculo da entalpia das substâncias.....	53
5.6.3 Cálculo da entropia.....	57
5.7. Cálculo do poder calorífico dos compostos biomássicos	58
5.8. Cálculo da entalpia de formação dos compostos biomássicos	59
5.9. Cálculo da exergia química	59
6. Avaliação exergetica do processo de produção de biodiesel usando a palmeira-do-dendê	61
6.1. Cultivo e transporte da fruta	61
6.2. Processo de produção ou separação do óleo.....	62
6.2.1 Esterilização.....	62
6.2.2 Debulhação	62
6.2.3 Digestão	64
6.2.4 Extração do óleo	64
6.2.5 Clarificação.....	64
6.2.6 Tratamento da torta de prensa	64

6.3.	Processo de produção do biodiesel.....	64
6.3.1	Mistura do catalisador com o álcool.....	64
6.3.2	Transesterificação	65
6.3.3	Purificação do biodiesel.....	65
6.3.4	Purificação da glicerina	65
6.4.	Análise exergética do processo de produção de biodiesel.....	66
6.4.1	Análise exergética da produção do óleo	66
6.4.2	Análise exergética da produção de biodiesel.....	71
6.5.	Análise exergética da planta de utilidades.....	75
7.	Avaliação exergética da produção de etanol usando amido e material lignocelulósico	79
7.1.	Descrição das etapas do processo produtivo	79
7.2.	análise exergética do processo de produção de etanol usando a biomassa da bananeira.....	84
7.3.	Análise exergética da hidrólise.....	85
7.4.	Análise exergética da fermentação do xarope	92
7.5.	Balanco exergético de destilação do vinho.....	94
7.6.	Balanco exergético da planta de utilidades.....	96
8.	Avaliação exergética da produção de etanol e açúcar usando cana-de-açúcar	102
8.1.	Etapas do processo	102
8.1.1	Cultivo da cana-de-açúcar	103
8.1.2	Sistema de extração	103
8.1.3	Tratamento de caldo	104
8.1.4	Concentração do caldo.....	104
8.1.5	Cozimento do xarope.....	105
8.1.6	Refino do açúcar.....	105
8.1.7	Processo de produção de etanol.....	105
8.1.8	Sistema de cogeração.....	105
8.2.	Análise exergética dos processos	105
8.2.1	Análise exergética da moenda da cana-de-açúcar	105
8.2.2	Análise exergética da clarificação do caldo da cana-de-açúcar	108
8.2.3	Análise exergética da concentração do caldo clarificado.....	111
8.2.4	Análise exergética do cozimento do xarope.....	113
8.2.5	Análise exergética do refino do açúcar virgem	115
8.2.6	Análise exergética da fermentação da sacarose e destilação do etanol	118
8.2.7	Análise exergética da planta de utilidades da produção de açúcar e etanol ...	121
9.	Avaliação exergetica dos processos.....	125
9.1.	Avaliação exergética global das usinas de produção de biocombustíveis.....	125
9.2.	Indicadores de rendimento mássico dos processos.....	128
9.3.	Avaliação exergética dos processos	132
9.3.1	Avaliação da hidrólise do amido e do material lignocelulósico.....	132
9.3.2	Avaliação da fermentação	136
9.3.3	Análise da destilação	137
9.3.4	Avaliação exergética na extração do óleo da palmeira-do-dendê	138
9.3.5	Avaliação da planta de produção de biodiesel.....	141
9.3.6	Considerações em relação ao processo de produção de açúcar.....	141
9.3.7	Planta de cogeração dos processos	143
10.	Relação entre a exergia e o meio ambiente	145

10.1.	Características da exergia como indicador ambiental	145
10.2.	Metodologias e indicadores baseados na exergia	148
10.3.	O conceito de exergia	155
11.	Análise exergo- ambiental	158
11.1.	Consumo exergético do planeta.....	158
11.2.	Exergia e renovabilidade	160
11.3.	Indicador exergético ambiental	164
11.4.	Cálculo do indicador de renovabilidade na produção de biocombustíveis	170
11.5.	Estudo paramétrico do indicador de renovabilidade	172
11.5.1	Variação de λ com a eficiência na hidrólise	172
11.5.2	Variação de λ com a eficiência na fermentação	173
11.5.3	Variação de λ com a eficiência na destilação	174
11.5.4	Variação de λ com o uso dos resíduos.....	175
11.5.5	Estudo de λ para configurações de usinas de açúcar e etanol	176
11.6.	Comentários gerais	178
12.	Conclusões.....	179
12.1.	Sugestões para trabalhos futuros	184
13.	Referências bibliográficas.....	186
Apêndice A. Indicadores de rendimento mássico e do comportamento ambiental usados para avaliar os biocombustíveis.....		202

1. INTRODUÇÃO

Antes da revolução industrial, a energia obtida dos músculos de seres humanos e animais, os moinhos de vento e o aproveitamento das quedas de água foram as formas de trabalho que movimentaram o mundo. Porém, desde o século XIX as forças motivadoras do crescimento econômico têm sido substituídas por máquinas movimentadas por combustíveis fósseis, que simplesmente são a biomassa produzida num passado distante em processos geológicos naturais. Em outras palavras, como consequência do crescimento da população e a industrialização acelerada de alguns países, a sociedade está consumindo a biomassa processada pela natureza durante milênios para satisfazer as necessidades energéticas da sociedade moderna. (AYRES; TURTON; CASTEN, 2007; AYRES; WARR, 2005; FERNANDES, 2003).

Até os anos 70 do século passado, os recursos energéticos, especialmente os combustíveis de origem fóssil, eram considerados ilimitados e pouco importava, ou era até desconhecido, o impacto ambiental gerado pelo seu uso. Seu custo era baixo, razão que levou ao uso de forma ineficiente, sem considerar os problemas ambientais originados (ROSEN, 2002a).

No entanto, no começo dos anos 80, a sociedade entende que o uso dos recursos não renováveis, e em especial os combustíveis fósseis, é limitado. Dá-se maior importância aos processos de transformação da energia e sua relação com o meio ambiente começa a ser importante devido principalmente aos resultados das pesquisas adiantadas sobre o impacto ambiental derivado do seu uso, classificados da seguinte maneira (ROSEN, 2002b; ROSEN; DINCER, 2003):

- A mudança do clima devido às emissões de gases do efeito estufa;
- A destruição da camada de ozônio devido especialmente ao uso de substâncias cloro-fluoro-carbonatadas;
- As chuvas ácidas originadas pelo uso de combustíveis com conteúdos de enxofre;
- A contaminação atmosférica e a diminuição da qualidade do ar;
- A contaminação das fontes de água;
- A disposição dos rejeitos sólidos;
- A disposição dos rejeitos perigosos (radioativos);

- Os danos ocasionados pelos vazamentos de petróleo;
- A degradação do solo pelo uso intensivo de fertilizantes químicos nos cultivos.

A distribuição do uso dos recursos energéticos na atualidade pode ser vista na Fig. 1.1. A mesma mostra que os recursos energéticos de origem fóssil fornecem 86,0% da energia do mundo, dos quais o petróleo representa 38,0%, carvão 25,0% e gás natural 23,0%. Dos 14,0% restantes, 41,0% é energia nuclear, 27,0% é biomassa para produção de energia e calor – especialmente nos países do terceiro mundo, 23,0% é o aproveitamento das quedas de água e os restantes 9,0% correspondem às fontes consideradas renováveis (vento, biocombustíveis, solar, geotérmicas) (KHAN, et al., 2008).

Figura 1.1 - Distribuição percentual do uso das fontes de energia (KHAN, et al., 2008).

Apesar da inexatidão das medições, estima-se que as reservas de óleo estão entre 167 e 203 km³, as de gás natural entre 171.040 e 192.720 km³, e as de carvão em $1,0 \times 10^{21}$ kg. (KHAN, et al., 2008). No ritmo atual de consumo, as reservas de petróleo serão suficientes para 41 anos, as de gás natural para 64 anos e as de carvão para 155 anos. (CAMPBELL; LAHERRÈRE, 1998).

Ou seja, no futuro os combustíveis fósseis irão escassear, gerando uma mal denominada crise energética, uma vez que, se a energia se conserva, a crise será por fontes de energia de qualidade ou alta exergia. Portanto, é necessário fazer um melhor uso da exergia disponível, aumentando a eficiência dos sistemas e procurando fontes alternativas de exergia (ROSEN, 2002c).

Até 2002 consumiu-se $1,43 \times 10^{14}$ L de petróleo, e ainda fica por explorar uma quantidade parecida. (CAMPBELL; LAHERRÈRE, 1998). Desde as origens da revolução industrial,

quase $2,9 \times 10^{14}$ kg de carbono nos combustíveis fósseis foram oxidadas e liberadas na atmosfera. As reservas conhecidas, incluindo carvão, petróleo e gás natural, produziram a oxidação de quase $5,0 \times 10^{15}$ kg de carbono adicionais, ocasionando um grave desequilíbrio ambiental. Assim, a necessidade de usar outras fontes de energia não se deve apenas à escassez de recursos fósseis, mas sim pelas mudanças no meio ambiente que podem acontecer. As inevitáveis consequências ambientais do excessivo uso dos combustíveis fósseis restringem seu consumo ainda mais rapidamente do que seu esgotamento. (SIMS; ROGNER; GREGORY, 2003).

A partir do início da era industrial, a concentração de CO_2 na atmosfera aumentou de 200,0 ppm para 385,0 ppm (MARQUIS; TANS, 2009). Portanto, se forem oxidadas as reservas fósseis que ainda podem ser usadas, a mudança do clima seria inevitável. No futuro, a diminuição das emissões de CO_2 é uma necessidade. Deste modo, além de aumentar tanto a eficiência dos sistemas como uso racional da exergia dos recursos, têm-se proposto alguns métodos para se consegui-la (SIMS; ROGNER; GREGORY, 2003):

- Mudar para o uso de combustíveis fósseis de baixo carbono, através do incremento do uso de gás natural ou gaseificando o carvão antes de seu uso;
- Tirar o carbono do combustível antes do mesmo ser queimado e produzir combustíveis enriquecidos em hidrogênio para serem usados em células de combustível;
- Seqüestrar o CO_2 gerado e armazená-lo em campos especiais até que se encontre, no futuro, a tecnologia para tratá-lo;
- Incrementar o uso da energia nuclear;
- Incrementar o uso de fontes renováveis de energia.

O uso dos combustíveis fósseis tem sido benéfico para a humanidade, permitindo seu desenvolvimento. Porém, em curto prazo, é necessário reduzir seu consumo, por exemplo, usando fontes alternativas de energia. Os biocombustíveis, tais como o etanol ou biodiesel, são parte dessas fontes que podem diminuir o uso de gasolina e óleo diesel. Pelo menos, podem ser usados até que outras tecnologias estejam disponíveis, como as células de hidrogênio, ou outros meios de transporte sejam comercializados.

Em 1912 Rudolf Diesel escreveu o seguinte “O uso de óleos vegetais nos motores pode ser insignificante hoje, mas no decorrer do tempo pode ser que sejam tão importantes como o

petróleo ou o carvão” (MURUGESAN, et al., 2008). Quase um século depois estas palavras estão sendo cumpridas pelos problemas ambientais derivados do uso dos combustíveis fósseis.

1.1. OS BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis definidos como qualquer combustível de origem biológica desde que não seja de origem fóssil, especialmente o etanol e o biodiesel, surgem como uma alternativa com capacidade de competir no mercado com os combustíveis derivados do petróleo. Ambientalmente, seu uso se justifica pela diminuição dos gases que contribuem para o aquecimento global, tais como: CO_2 , CO e CH_4 (CARDONA. A; SANCHEZ. T, 2006).

O carbono e o oxigênio acumulado na biomassa durante o crescimento das plantas são obtidos do CO_2 e H_2O absorvidos durante a fotossíntese aproveitando a radiação solar. Após o ciclo de vida produtivo dos biocombustíveis, os átomos de carbono são liberados de novo na forma de CO_2 , CO, hidrocarbonetos e CH_4 . O fechamento do ciclo depende da velocidade de captura das plantas (KADAM, 2002).

O etanol é o biocombustível que tecnicamente cumpre as características para substituir a gasolina nos motores de ignição provocada. Seu uso não é novo: no começo do século XX, Henry Ford projetou um automóvel conhecido como o Modelo T que usava etanol como combustível (KNOTHE, 2004; MALÇA; FREIRE, 2006).

O etanol pode ser produzido de duas formas: mediante a fermentação de mostos açucarados ou mediante a hidrólise e fermentação de amido ou material celulósico contido na biomassa (KADAM, 2002). Desta forma, as matérias vegetais úteis para a produção de etanol são classificadas em três grupos (CAMARGO, 1990):

- Matérias com alto conteúdo de açúcares: cana-de-açúcar, beterraba ou banana;
- Matérias com alto conteúdo de amido: milho, trigo, cevada, batata ou mandioca;
- Materiais lignocelulósicos: resíduos florestais ou vegetais em geral.

À velocidade com a qual os processos biotecnológicos estão sendo desenvolvidos na atualidade, vai ser possível em curto prazo a transformação de qualquer material vegetal em etanol. Até o momento, a cana-de-açúcar e o milho são as matérias primas usadas na sua

produção industrial. Em 2007, entre o Brasil usando cana-de-açúcar, e os Estados Unidos da América (US) usando milho, foram produzidos $35,4 \times 10^6 \text{ m}^3$, equivalente a 72,0% da produção mundial (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008).

De outro lado, o biodiesel é usado para substituir o óleo diesel nos motores de ignição por compressão. De forma análoga ao etanol, este não é um combustível novo, pois no final do século XIX Rudolf Diesel projetou seu primeiro motor usando óleo de amendoim (VAN. G, 2005).

O nome técnico do biodiesel tem relação com sua composição química: mono-álquil-ésteres de óleos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou graxos animais. A forma mais conhecida de sua produção é por meio da reação de transesterificação, onde um óleo mistura-se com um álcool até formar biodiesel e glicerina (SHEEHAN, et al., 1998).

Entre os óleos vegetais usados de forma industrial estão: óleo de colza e jatrofa na Europa, soja nos Estados Unidos, e outros tipos tais como: óleo do girassol, palmeira-do-dendê, graxos animais e óleos usados de frituras (CARRARETTO, et al., 2004).

1.2. VANTAGENS DO USO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

As vantagens decorrentes da fabricação e consumo de biocombustíveis podem ser classificadas em cinco categorias: tecnológicas, ambientais, políticas, econômicas e sociais.

As vantagens tecnológicas estão diretamente relacionadas com seu uso nos motores. Para o etanol encontram-se as seguintes (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008; HSIEHA, et al., 2002; SHEEHAN, et al., 1998):

- O etanol é uma substância pura ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) com propriedades bem definidas, diferentemente da gasolina, que tem propriedades variáveis em função do tipo de cadeias de carbono (entre C_4 – C_{12}) em sua composição;
- A temperatura de auto-ignição é maior que da gasolina facilitando tanto o armazenamento como o transporte. Igualmente acontece com o biodiesel em comparação com o óleo diesel;
- A octanagem do combustível aumenta ao se adicionar etanol à gasolina;

- A eliminação total do uso de aditivos, tais como o benzeno;
- Como o etanol tem um átomo de oxigênio na molécula e o biodiesel tem 11% de oxigênio, diminui a relação estequiométrica do ar, reduzindo também a quantidade de ar necessária para a combustão;
- Os biocombustíveis podem ser usados puros ou misturados em qualquer proporção. O Brasil tem desenvolvido a tecnologia flex, que permite misturas 0-100% (E0-E100) entre o etanol e a gasolina. Situação análoga acontece com o biodiesel na Europa, que é usado puro ou misturado com óleo diesel (B0-B100);
- Como a entalpia de vaporização do etanol é maior, há o aumento do rendimento volumétrico do motor.

Para o biodiesel são encontradas as seguintes vantagens tecnológicas (CARRARETTO, et al., 2004; GROSCURTH, et al., 2000; MURUGESAN, et al., 2008):

- O biodiesel tem boas propriedades lubrificantes diminuindo o desgaste do motor;
- Pode ser usado diretamente em caldeiras com uma eficiência comparável à obtida usando diesel como combustível;
- O biodiesel é biodegradável diminuindo os riscos ambientais quando se apresentam escapes ou dispersões do combustível;
- Diminui a temperatura dos gases de combustão.

Tanto para o etanol como para o biodiesel são muitos os trabalhos em que têm sido realizadas medições das emissões dos motores. Em geral, quase todos os trabalhos chegam às mesmas conclusões, apresentadas a seguir (CARRARETTO, et al., 2004; GROSCURTH, et al., 2000; KALAM; MASJUKI, 2002):

- Tanto para o etanol como para o biodiesel, as emissões de CO e HC diminuem em proporção à quantidade de biocombustível na mistura;
- Com o uso do biodiesel diminuem as emissões de material particulado
- Como as quantidades de fósforo e enxofre no biodiesel são pequenas, diminuem as emissões de SO_x, sendo quase desprezíveis, e não se apresenta formação de compostos aromáticos.

O comportamento das emissões usando diferentes misturas de óleo diesel-biodiesel (B0-B100) pode ser observado na Fig. 1.2. O eixo vertical da figura mostra a variação percentual das emissões, e o eixo horizontal o conteúdo de biodiesel. A Fig. 1.2 é um resumo do comportamento das emissões comentado no parágrafo anterior.

Figura 1.2 - Variação das emissões de PM, CO e HC para diferentes misturas de biodiesel (MA; HANNA, 1999).

As emissões de NO_x quando é usado biodiesel, não apresentam um comportamento definitivo, dependendo da origem do biodiesel elas podem aumentar com relação ao uso do diesel fóssil ou diminuir.

As emissões de CO₂ merecem uma análise especial pelo problema do aquecimento global. Elas variam dependendo da fonte ou tipo de biomassa usada na produção do biocombustível e são calculadas fazendo a análise do ciclo de vida do biocombustível (ACV, ver apêndice A). Alguns destes resultados são apresentados a seguir:

- Usando milho na produção de etanol, se consegue uma diminuição entre 377 - 681 kg CO₂/ha-ano. Quando é usada uma mistura E85 no motor, as emissões de efeito estufa são reduzidas entre 41,0 e 61,0% comparadas ao uso de gasolina pura (KIM; DALE, 2005b);
- Usando batata, beterraba ou milho para produzir etanol, as emissões se reduzem em 1.594, 3.752 e 2.158 kg CO₂ equivalente/ha-ano, respectivamente (KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997);

- Na incineração do bagaço de resíduo da produção de açúcar na Índia são emitidos entre 586 e 731 kg de CO₂ equivalentes/t-bagaço. Porém, quando o bagaço é usado para a produção de etanol são substituídos combustíveis fósseis pelo etanol produzido, assim as emissões diminuem entre 77 e 152 kg CO₂ equivalentes/t bagaço (KADAM, 2002);
- O óleo de colza é usado na Alemanha para a produção de biodiesel substituindo o uso do óleo diesel, o que reduz as emissões equivalentes de CO₂ em 2.158 kg/ha-ano (KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997).

A diminuição do CO₂ na atmosfera depende da capacidade do sequestro do carbono das plantas. Quando a planta consegue reciclar a mesma quantidade de carbono liberada na combustão, o ciclo de geração de CO₂ é fechado, ou seja, “zero” emissões de CO₂ ou 100% do fechamento do ciclo. A capacidade de sequestro do carbono das plantas varia entre -643 e 5.557 kg/ha-ano, que em termos do fechamento do ciclo está entre 83% e 200% de reciclagem do CO₂ na atmosfera (MANN; SPATH, 1997).

Várias conclusões são obtidas da maioria das análises ACV feitas com os biocombustíveis: o balanço energético é positivo, diminui-se o consumo de combustíveis fósseis, e são menos tóxicos. Estes conceitos serão ampliados no apêndice A (HSIEHA, et al., 2002; WANG; SARICKS; SANTINI, 1999).

Quando a biomassa é usada para a produção de eletricidade onde as termoeletricas usam combustíveis fósseis, o benefício ambiental é ainda maior (BOTHÁ; BLOTTNITZ, 2006; KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997). No entanto, esta conclusão não pode ser generalizada aos países em que a geração de eletricidade é feita usando energia hidráulica em vez de combustíveis fósseis, como acontece no Brasil e na Colômbia.

Entre as vantagens sociais se encontra o aumento do nível de emprego pelo incremento de mão de obra usada na produção. Por exemplo, enquanto a indústria do petróleo gera um emprego, a indústria da cana-de-açúcar gera 152 empregos para produzir a mesma quantidade de energia. Isto sem ter em conta o aumento do mercado dos insumos relacionados com sua produção (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008). No entanto, fica por discutir a qualidade dos empregos gerados.

Entre as vantagens políticas, está uma maior independência energética pela redução da dependência do petróleo. Como consequência, aumenta a segurança nacional e alonga o período do uso dos combustíveis fósseis (ARIAS, 2006).

Entre as vantagens econômicas poder ser enumeradas: a economia de divisas pela redução das importações de combustíveis, o aumento do parque industrial devido ao incremento nas plantas de produção de biocombustíveis e uma melhor regulação dos preços dos combustíveis.

1.3. DESVANTAGENS DO USO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Como qualquer processo de produção, os biocombustíveis apresentam inconvenientes. Entre as desvantagens técnicas podem-se assinalar as seguintes (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008; KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997; KIM; DALE, 2005a; KIM; DALE, 2005b):

- O poder calorífico inferior do etanol (PCI) é menor do que a gasolina, necessitando entre 1,5 e 1,8 vezes mais quantidade mássica de etanol para obter a mesma potência de saída no motor;
- Como o etanol tem a capacidade de se dissolver completamente na água, facilmente pode ser usado úmido, provocando problemas de corrosão nos motores;
- Quando o biodiesel é armazenado por longos períodos, se apresentam depósitos de carbono nos recipientes de armazenamento e nos sistemas de injeção dos motores;
- O etanol pode reagir com materiais de borracha usados nos motores, criando entupimentos nas tubulações. Portanto, é preciso substituir as partes de borracha por outros tipos de materiais;
- O cultivo dos vegetais incrementa a acidificação e eutrofização do solo devido às cargas do nitrogênio e fósforo adicionado com os adubos inorgânicos durante o cultivo (KIM; DALE, 2005b);
- A contaminação das fontes de água com substâncias como nitratos, fosfatos, pesticidas e praguicidas.

O maior problema na produção de biocombustíveis se apresenta pela necessidade de terra para cultivo. Em 2006, o Brasil produziu 16 bilhões de litros de etanol cultivando 3.000 km² de

terra com cana-de-açúcar. Isto representa 10% da terra dedicada à agricultura. (GOLDEMBERG, 2007).

Numa revisão de 17 trabalhos sobre o uso da biomassa como agente energético, conclui-se que a biomassa pode passar a fornecer, em 2050, entre 1,0 e $4,0 \times 10^{17}$ kJ/ano de energia. Atualmente, este valor está entre 3,5 e $5,5 \times 10^{16}$ kJ/ano (BERNDES; HOOGWIJK; BROEK, 2003). A diferença nas cifras deve-se à incerteza de 3 fatores:

- O incremento esperado na eficiência da produção de biocombustíveis;
- A possibilidade de usar os resíduos de biomassa no futuro tais como madeira e resíduos de colheita para a produção de etanol;
- A disponibilidade de terras para os cultivos energéticos.

Para cumprir estes requisitos aos valores atuais de rendimento na produção de etanol, seria necessário cultivar entre $5,0 \times 10^4$ km² e $5,0 \times 10^6$ km² de cana-de-açúcar, o que comparado com a extensão do Brasil ($8,5 \times 10^6$ km²), evidencia a dimensão do problema.

Em 2007 o mundo consumiu $9,34 \times 10^{11}$ kg de óleo diesel (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2008). Assumindo um rendimento de 4.500 L/h-ano de biodiesel quando é usada palmeira-do-dendê como matéria prima (SOCIETY, 2008) e sabendo-se que se precisa 12% de massa adicional de biodiesel para obter o mesmo rendimento (MA; HANNA, 1999), seriam necessárias quase $3,0 \times 10^6$ km² de terra.

Os valores anteriores mostram que os biocombustíveis devem ser entendidos como substitutos parciais dos combustíveis fósseis. Pensar numa substituição total poderia ser um problema ambiental ainda maior que o atual. Portanto, são necessárias medidas políticas claras sobre o uso da terra que evitem o desmatamento da floresta, a perda da biodiversidade e práticas de mono-cultivo.

Outra desvantagem da produção de biocombustíveis relaciona-se às matérias primas utilizadas. Até o momento, são usadas matérias primas que competem no mercado dos alimentos, podendo levar a uma escassez e aumento dos preços (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

Esta situação pode ser resolvida fazendo-se uma diferenciação entre os cultivos que serão dedicados à indústria alimentícia, e os cultivos que serão dedicados à produção de energia (cultivos energéticos). Outra possível solução seria pesquisar novas matérias primas a serem usadas na produção de biocombustíveis.

1.4. EXERGIA

O conceito de exergia é a base na qual se fundamenta este trabalho. Sua derivação surge do uso combinado da primeira e da segunda lei da termodinâmica. Exergia é definida como a máxima quantidade de trabalho obtida quando uma massa é trazida até um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes comuns do meio ambiente, através de processos reversíveis, envolvendo interações apenas com os componentes do meio ambiente. (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

Exergia é uma medida do potencial de produzir mudanças por um sistema ou fluxo como consequência de não estar em completo equilíbrio com o meio ambiente. Quando um sistema está em desequilíbrio com o meio ambiente, tem uma quantidade positiva de exergia e quando se encontra em equilíbrio sua exergia é zero. Esta propriedade leva a considerar a exergia como uma alternativa para ser usada em estudos de tipo ambiental (SZARGUT, 2005).

A exergia está sujeita às leis da conservação somente para processos reversíveis, logo pode ser destruída por causa das irreversibilidades que acontecem nos processos reais (KOTAS, 1995). O balanço de exergia é completado com as perdas de exergia que são contabilizadas como exergia destruída. O balanço é feito usando um método similar ao balanço de energia e entropia, e pode ser aplicado aos mesmos sistemas. As unidades nas quais se expressa a exergia são as mesmas da energia, mas a análise exergética fornece um ponto de vista adicional e diferente da análise energética.

Exergia é um conceito que pode ser usado como uma ferramenta útil na determinação da eficiência dos processos e equipamentos que permite conhecer as causas, localização, magnitude das ineficiências e quantificação das perdas e resíduos gerados (BEJAN; TSATSARONIS; MORAN, 1996; SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

A exergia tem três características que a tornam uma ferramenta para ser usada na obtenção de indicadores ambientais: inclui tanto quantidade como qualidade e mede o desequilíbrio de um sistema com relação ao meio ambiente (WALL, 1977).

Estas características junto com outras que serão explicadas num capítulo posterior, serão usadas na determinação da renovabilidade dos biocombustíveis ou combustíveis biomássicos, objeto deste trabalho.

A pegada ecológica é um conceito que determina a área biologicamente produtiva necessária para produzir os recursos e absorver os resíduos que a população consome (RESS; WACKERNAGEL, 1996). No planeta existem 2,1 ha de espaço biologicamente produtivo disponível para cada pessoa. No entanto, o vestígio ecológico médio no mundo é de 2,9 ha. Países como os Estados Unidos têm uma média de 9,1 ha. Isto quer dizer que atualmente a humanidade ultrapassa a capacidade ecológica da biosfera em 35%, usando mais do que a natureza pode oferecer (MORAN, et al., 2008).

Em suma, são muitos os problemas atuais do meio ambiente e são muitas as medidas que devem ser tomadas. A produção de biocombustíveis acompanhada de decisões políticas corretas pode contribuir para a diminuição desses problemas.

Neste trabalho, fazendo-se uso da análise exergética são avaliadas cinco rotas de produção de biocombustíveis:

- Produção de biodiesel usando o óleo da palmeira-do-dendê avaliando a extração do óleo e sua transformação em biodiesel mediante a reação de transesterificação.
- Hidrólise ácida do amido da polpa ou da fruta da banana para obter os açúcares que depois são fermentados e destilados para transformá-los em etanol;
- Hidrólise enzimática do material lignocelulósico de resíduo do cultivo da bananeira para obter os açúcares que depois, mediante fermentação e destilação são transformados em etanol;
- Produção combinada de açúcar e etanol da cana-de-açúcar, avaliando os volumes de controle de moagem, clarificação, concentração, cocção e refino para a produção de açúcar e fermentação e destilação para a produção de etanol.

A análise é feita considerando desde o cultivo da biomassa até a obtenção do biocombustível, dividindo cada rota de produção em seus principais volumes de controle: cultivo da biomassa, processos de produção, planta de utilidades e planta de tratamento dos resíduos. Em cada volume de controle é definida e obtida a eficiência exergética, visando a otimização dos parâmetros que participam do processo produtivo.

Os dados do cultivo da palmeira-do-dendê e produção do óleo foram subministrados pela empresa Aceitesa S.A., e de produção de biodiesel, pela planta piloto da Universidade Nacional da Colômbia. As rotas de produção do uso da banana para a produção de etanol são resultado de um projeto de pesquisa desenvolvido entre a Universidade Nacional da Colômbia e a Associação dos Cultivadores da Banana de Uraba (Augura) que visa a construção de uma planta piloto com capacidade de processar até 5 t/dia de fruta da banana de resíduo e a biomassa adicional obtida dos cachos da banana (o pedúnculo) para a produção de etanol. Os dados para a produção de açúcar e etanol foram subministrados pela empresa Azucar Manuelita.

Finalmente, por meio da análise exergo-ambiental é proposto o “Indicador Exergético de Renovabilidade”, o qual avalia a exergia dos produtos em relação à exergia não-renovável nos insumos, de desativação dos resíduos, perdida nos resíduos não desativados e a exergia destruída nos processos.

A tese ora apresentada está dividida em onze capítulos e um apêndice.

O Cap.2 expressa os objetivos da presente tese.

O Cap. 3 apresenta o conceito de exergia e justifica seu uso na área ambiental.

O Cap. 4 mostra os principais processos bioquímicos e as reações termoquímicas que acontecem na produção dos biocombustíveis.

O Cap. 5 descreve os conceitos termodinâmicos usados para o cálculo das propriedades que participam na realização dos balanços termodinâmicos dos processos.

O Cap. 6 mostra e descreve a cadeia de processos usados para a produção do biodiesel, assim como uma descrição da forma de como foram feitos os balanços de exergia e os resultados obtidos.

Os Cap. 7 e 8 desenvolvem a mesma análise feita para o biodiesel, mas no Cap. 7 é avaliado o uso da biomassa da bananeira para produzir etanol, e no Cap. 8, o uso para a produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar.

O Cap. 9 mostra a integração exergética dos processos estudados apresentando algumas recomendações com relação à otimização dos parâmetros dos processos de produção de biocombustíveis.

O Cap. 10 apresenta uma revisão bibliográfica crítica e discussão das metodologias e indicadores ambientais propostos até o momento que usam como base de cálculo o conceito de exergia.

O Cap. 11 apresenta uma nova visão sobre a renovabilidade dos processos, mostra os resultados da análise exergo-ambiental, e introduz o Indicador Exergético de Renovabilidade.

O apêndice A mostra os principais indicadores usados para avaliar em termos mássicos e energéticos dos biocombustíveis.

2. OBJETIVO

O presente trabalho objetiva a realização da análise exergética e exergo-ambiental de diferentes rotas de produção e matérias primas usadas para a obtenção de biocombustíveis:

1. Produção de biodiesel usando o óleo da palmeira-do-dendê, avaliando a extração do óleo e sua transformação em biodiesel mediante a reação de transesterificação.
2. Hidrólise ácida do amido da polpa ou da fruta da banana para obter os açúcares que depois são fermentados para transformá-los em etanol;
3. Hidrólise enzimática do material lignocelulósico de resíduo do cultivo da bananeira para obter os açúcares que depois, mediante fermentação são transformados em etanol;
4. Produção combinada de açúcar e etanol da cana-de-açúcar.

Para a análise da produção combinada de açúcar e etanol usando a cana de açúcar e a extração do óleo da palmeira do dendê foi usando dados técnicos obtidos de plantas de produção localizadas na Colômbia operando em condições normais. Para a produção do biodiesel foram usados dados técnicos obtidos da planta de produção piloto da Universidade Nacional de Colômbia, e para a modelagem das rotas de produção de etanol usando o material vegetal da banana, os dados de análises experimentais feitos no Laboratório do Bioprocessos da Universidade Nacional de Colômbia.

Para a realização do estudo é feita a descrição das rotas de produção desde o cultivo da biomassa até a obtenção do biocombustível. São feitos os balanços de massa, energia e exergia nos volumes de controle que identificam cada etapa do processo. Para cada processo, suas respectivas etapas são listadas nos parágrafos seguintes.

Para a produção do biodiesel: o refino do óleo da palmeira-do-dendê, produção do biodiesel e planta de utilidades.

Para a produção de etanol usando o amido da polpa da banana, a banana e material lignocelulósico de resíduo da bananeira: a hidrólise da biomassa, fermentação dos açúcares, destilação do etanol e planta de utilidades.

Para a produção combinada de açúcar e etanol a partir da cana de açúcar: moagem da cana, clarificação e concentração do caldo, cocção do xarope, refino do açúcar, fermentação dos açúcares residuais, destilação do etanol e planta de utilidades.

Nos balanços de exergia das etapas dos processos são identificados e quantificados os insumos, vapor, trabalho mecânico, produtos, resíduos líquidos e sólidos, emissões gasosas e exergia destruída. São propostas definições de eficiência exergética, visando a otimização dos parâmetros que participam de cada etapa do processo.

A realização da análise exergo-ambiental usando uma visão distinta da renovabilidade dos processos, visa a obtenção de indicadores baseados na exergia que permitam avaliar o comportamento ambiental das rotas de produção.

Foi feita uma revisão bibliográfica das metodologias e indicadores ambientais baseados no conceito de exergia que permitiram identificar a necessidade de propor um indicador que avaliasse o desempenho ambiental dos processos de produção de biocombustíveis, mas que pudesse também ser utilizado para outros processos.

Além dos processos avaliados na análise exergética, na análise exergo-ambiental incluiu-se dentro do volume de controle, as etapas de produção de cada tipo de biomassa e tratamento dos resíduos, o que permitiu quantificar o “Indicador Exergético de Renovabilidade”, proposto neste trabalho para cada rota de produção do biocombustível estudado.

3. CONSIDERAÇÕES COM RELAÇÃO À EXERGIA

O conceito de exergia é a base teórica usada na realização deste trabalho. Resulta da aplicação combinada da primeira e segunda lei da termodinâmica, da qual Einstein falou: “...a termodinâmica é a única teoria física geral cujos conceitos básicos jamais serão refutados ...” (WALL; GONG, 2001). Embora seja um conceito claramente definido na literatura, nesta secção são feitas algumas considerações sobre sua definição e aplicação.

3.1. O CONCEITO DE EXERGIA

A definição de exergia foi apresentada na introdução como a máxima quantidade de trabalho obtida quando uma massa é trazida até um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes comuns do meio ambiente, através de processos reversíveis, envolvendo interações apenas com os componentes do meio ambiente. De outra forma, a exergia é a mínima quantidade de trabalho útil requerido se uma quantidade de matéria às condições do ambiente é levada até outro estado termodinâmico (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

A exergia é um atributo tanto das propriedades termodinâmicas do sistema (pressão, temperatura e composição), quanto do sistema definido como ambiente de referência (BEJAN; TSATSARONIS; MORAN, 1996). Neste trabalho é considerado o ambiente de referência composto pelas substâncias que existem em abundância em estado estável e em forma natural dentro da atmosfera, os oceanos e a camada terrestre, a uma pressão de 1 atm e temperatura de 298.15 K (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

Define-se como estado de referência restrito o estado no qual o sistema alcança o equilíbrio mecânico (P) e térmico (T) com o ambiente, e estado morto quando o sistema também chega até o equilíbrio químico com o ambiente. Ou seja, a pressão, a temperatura e a composição química são iguais às do ambiente. Além disso, a velocidade e elevações com relação ao ambiente são zero.

3.2. BALANÇO DE EXERGIA APLICADO A UM VOLUME DE CONTROLE

Os sistemas estudados neste trabalho são modelados como volumes de controle em estado estável. Portanto, é feita a dedução da equação fundamental do balanço exergético para estes sistemas. Um sistema aberto que passa de um estado termodinâmico qualquer até o estado definido como ambiente é mostrado na Fig. 3.1. Não são considerados os efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial. Aplicando a primeira lei da termodinâmica e levando o fluxo de massa até as condições do equilíbrio com o ambiente, a equação representativa será (MORAN; SHAPIRO, 2006):

$$\frac{d(U + KE + PE)_{vc}}{dt} = \dot{Q} - \left(\dot{W} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt} \right) + \sum_e \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) - \sum_s \dot{m} (h_0) \quad (3-1)$$

Usando o mesmo volume de controle é feito o balanço de entropia apresentado na eq. (3.2).

$$\frac{d(S)_{vc}}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_s \dot{m}_s s_0 + \dot{S}_{gen} \quad (3-2)$$

Figura 3.1 - Volume de controle para uma massa levada até as condições do ambiente.

Quando a troca do calor com o ambiente ($\dot{Q}_0$) é separada das equações anteriores e a eq. (3.2) é multiplicada por T_0 , surge a expressão geral para o balanço de exergia em regime permanente apresentado na eq. (3.3). Portanto, a equação que caracteriza o balanço de exergia é a combinação linear da primeira e da segunda lei da termodinâmica.

$$\frac{d(U + KE + PE - T_0 S)_{vc}}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt} \right) + \sum \dot{m} \left((h - h_0) - T_0 (s - s_0) + \frac{1}{2} V^2 + gZ \right) - T_0 \dot{S}_{gen} \quad (3-3)$$

Cada termo da equação anterior é resumido na eq. (3.4).

$$\frac{dB_{vc}}{dt} = \dot{B}^Q - \dot{B}^W + \sum \dot{m} b - \dot{B}_D \quad (3-4)$$

O termo $\frac{dB_{vc}}{dt}$ corresponde à expressão mostrada na eq. (3.5).

$$\frac{dB_{vc}}{dt} = \frac{d(U + KE + PE - T_0 S)}{dt} \quad (3-5)$$

e representa a variação temporal da exergia dentro do volume de controle. O termo $\dot{B}^Q$ simboliza o fluxo de exergia associado ao fluxo de calor devido à diferença de temperatura entre a fronteira (T_j) e o ambiente (T_0). Corresponde à eq. (3.6).

$$\dot{B}^Q = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j \quad (3-6)$$

Se não é aproveitada a diferença de temperatura, o sistema chega até a temperatura T_0 , e então é contabilizado como exergia destruída. O termo $\dot{B}^W$ significa o trabalho útil obtido no processo, e é dado pela eq. (3.7).

$$\dot{B}^W = \dot{W} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt} \quad (3-7)$$

O termo b da eq. (3.4) representa a exergia associada aos fluxos de massa até chegar às condições de P_0 e T_0 do ambiente, onde:

$$b = (h - h_0) - T_0 (s - s_0) + \frac{1}{2} V^2 + gz \quad (3-8)$$

quando o sistema alcança o equilíbrio termodinâmico com o ambiente. O termo b é composto pelos termos da eq. (3.9).

$$b = b^F + b^K + b^P + b^{CH} \quad (3-9)$$

O termo b^F corresponde à exergia física do sistema, equivalente à relação:

$$b^F = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (3-10)$$

A exergia física é a exergia obtida quando o sistema alcança as condições de P_0 e T_0 do ambiente. Ou seja, quando o sistema adquire as condições do estado restrito. O termo b^K é a exergia cinética avaliada pela eq. (3.11).

$$b^K = \frac{1}{2} V^2 \quad (3-11)$$

e representa o trabalho que se pode produzir quando a massa é levada até o repouso. O termo b^P é a exergia potencial, apresentada na eq. (3.12), e significa o trabalho que se pode produzir quando a massa é levada até o nível de referência.

$$b^P = gZ \quad (3-12)$$

Tanto b^K como b^P são considerados desprezíveis em comparação aos outros termos neste trabalho. O termo b^{CH} é a exergia química obtida quando o sistema passa do estado restrito até o estado morto. Significa dizer que o sistema chega ao equilíbrio mecânico, térmico e químico com o ambiente. É dado pela eq. (3.13) (KOTAS, 1995):

$$b^{CH} = -\Delta G + \left\{ \sum_p n b^{CH} - \sum_R n b^{CH} \right\} \quad (3-13)$$

Para misturas de substâncias, b^{CH} é calculado pela relação:

$$b^{CH} = \sum_i x_i b_i^{CH} + RT_0 \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (3-14)$$

O termo $\dot{B}_D$ quantifica a exergia destruída, a qual está relacionada à entropia gerada mediante o teorema de Gouy-Stodola, apresentado na eq. (3.15).

$$\dot{B}_D = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (3-15)$$

O conceito de exergia é explicado na Fig. 3.2. Um sistema às condições de P e T é levado ao completo equilíbrio com o ambiente. Fazendo uso de uma máquina de Carnot, o sistema é levado até a temperatura T_0 , produzindo trabalho útil ou exergia térmica ($b^{\Delta T}$). A seguir, por meio de uma turbina reversível o sistema é levado até a pressão P_0 , produzindo exergia mecânica ($b^{\Delta P}$). A soma das duas componentes corresponde à exergia física b^F . Deste modo, o sistema alcança a pressão P_0 e a temperatura T_0 do meio.

Finalmente, é obtida a exergia química (b^{CH}). Fazendo uso de uma célula de equilíbrio de van't Hoff, as substâncias do sistema reagem de forma reversível com os reagentes do meio, produzindo trabalho igual a $-\Delta g$. Os reagentes do meio ambiente são levados à temperatura constante T_0 desde a pressão parcial do meio até a pressão P_0 fazendo uso de um compressor reversível, e os produtos são descarregados à pressão parcial do meio fazendo uso de uma turbina reversível.

Figura 3.2 - Descrição das parcelas de exergia de um fluxo de massa.

Com as restrições envolvidas no volume de controle (estado estável, fronteira física fixa, desprezando a exergia cinética e potencial e tomando a fronteira a T_0), a eq. (3.16) será utilizada neste trabalho para os balanços exergéticos dos processos.

$$\left(\sum_i \dot{m}_i (b^{CH} + b^F)_i \right)_e = \left(\sum_j \dot{m}_j (b^{CH} + b^F)_j \right)_s + \dot{W} + \dot{B}_D \quad (3-16)$$

A equação é usada na modelagem de processos tais como: hidrólise, produção de açúcar, fermentação, destilação e extração do óleo da palmeira-do-dendê, entre outros.

3.3. NOTAS ADICIONAIS SOBRE O CONCEITO DE EXERGIA

A exergia não é uma variável conservativa. Pode aumentar ou diminuir nos processos de transformação de matéria e energia, ser armazenada nas substâncias da natureza como acontece nos minerais e nos combustíveis, ou pode ser destruída ou não utilizada, terminando nos rejeitos e ocasionando problemas ambientais.

Quando a análise do uso dos recursos pela sociedade é feita em termos de exergia, as ineficiências e geração de resíduos aparecem de maneira muito clara, permitindo-se conhecer onde devem ser feitas melhorias nos processos.

A crise energética pode ser entendida melhor desde o ponto de vista exergético, porque a crise é realmente sobre os recursos energéticos de qualidade que podem ser usadas para satisfazer as necessidades da humanidade. Em outras palavras, a crise é exergética (ROSEN, 2002c).

A exergia estabelece uma clara relação entre matéria e energia. Um exemplo desta situação acontece no refino dos minerais onde é usada exergia física no tratamento do mineral, para aumentar a exergia acumulada como exergia química no material puro ou refinado (WALL, 1977).

Os recursos têm que ser medidos tanto por sua quantidade como também por sua qualidade. Como a exergia é a parte da energia que pode ser convertida em trabalho, a mesma permite relacionar a energia com a qualidade. Por exemplo, as energias cinética, elétrica e potencial

podem ser transformadas totalmente em trabalho mecânico; assim, seu conteúdo energético é exergia pura.

Entretanto, calor não pode ser convertido inteiramente em trabalho, porque sempre aparece o calor rejeitado ao meio ambiente; por conseguinte, seu valor exergético é menor. Um exemplo extremo ocorre com a energia radiante, que em forma de calor, abandona o planeta à temperatura T_0 , cujo valor exergético é zero. Uma comparação e as principais diferenças entre a energia e a exergia são resumidas na Tab. 3.1.

Tabela 3.1 - Comparação entre a energia e a exergia (DINCER, 2002; WALL; GONG, 2001).

Energia	Exergia
Primeira lei da termodinâmica.	Primeira e segunda lei da termodinâmica.
Energia é movimento ou habilidade para produzir movimento.	Exergia é trabalho ou movimento ordenado com capacidade para produzir trabalho.
Energia e matéria são a mesma coisa.	Exergia e informação são a mesma coisa.
Energia sempre se conserva: não pode ser produzida ou consumida.	Exergia é destruída nos processos irreversíveis e não pode ser conservada em processos reais.
Energia é uma medida de quantidade.	Exergia é uma medida tanto de quantidade quanto de qualidade.

Vários exemplos mostram as diferenças entre a análise energética e exergética:

Numa válvula de expansão, ainda que a entalpia se conserve, exergia é destruída no escoamento do fluido. Em termos energéticos, a energia se conserva sendo um processo 100% eficiente, mas em termos exergéticos é um processo completamente irreversível (KOTAS, 1995).

Um espaço fechado pode ser aquecido usando uma resistência elétrica. Neste caso, todo o calor liberado da conversão da energia elétrica em calor fica no espaço, sendo um processo 100% eficiente em termos energéticos, o que dá a falsa constatação de ser completamente eficiente. Realmente, no processo ocorre uma alta destruição de exergia, o que pode ser otimizado aquecendo-se o espaço com uma bomba de calor que consome menor quantidade de energia que a resistência elétrica, diminuindo a destruição de exergia.

Outro exemplo da diferença nos resultados entre as duas análises acontece quando é avaliada uma planta geotérmica. Para as mesmas condições, os resultados obtidos de eficiência energética e exergética são diferentes, sendo um dos poucos processos onde a eficiência exergética é maior que a energética. Este resultado pode ser explicado pela pequena diferença de temperatura entre os fluxos. Se fosse feito um único tipo de análise, as conclusões seriam completamente diferentes (ROSEN; DINCER; KANOGLU, 2008).

A exergia oferece a possibilidade de medir qualquer recurso, seja energético ou material, na mesma unidade de medida, sendo esta característica possível de ser aproveitada nos estudos das ciências econômicas. Na década de 70 do século passado, apareceram muitas publicações em que os recursos usados, tais como alimentos, produtos florestais, minerais e combustíveis foram quantificados em base exergética. Estudos deste tipo foram feitos na Suíça, Japão, Itália, Canadá e Brasil, entre outros (AYRES; AYRES; MARTINÁZ, 1998). O objetivo foi obter uma base natural de medição da eficiência no uso dos recursos, visando políticas para sua conservação e otimização. Como todos os recursos são medidos na mesma base, é possível fazer a comparação entre processos e produtos de naturezas diferentes.

No campo da micro-economia é cada vez maior o número de publicações na área da termo-economia, visando obter o custo exergo-econômico, e na área da macro-economia, esta é uma ferramenta útil na avaliação do esgotamento dos recursos.

Vários autores têm proposto mudar a função de produção para incluir a exergia como um fator de produção adicional aos fatores de produção atualmente considerados, capital e trabalho. Mais exatamente, propõem considerar a exergia dos produtos (alimentos, combustíveis e matérias primas) como terceiro fator de produção (AYRES, 1998). Quando a exergia é usada como fator de produção, o crescimento econômico das últimas décadas fica mais bem entendido e calculado com exatidão, sem a necessidade de usar multiplicadores como o chamado progresso tecnológico (AYRES; AYRES; WARR, 2003).

Vários ecologistas, como H. D. Odum e F. Soddy (ganhador do prêmio Nobel de química em 1922), ou pesquisadores da economia ecológica, como R. Conzanza, têm sugerido que o valor econômico de um produto ou serviço deveria estar relacionado com a quantidade de exergia envolvida na sua produção, levando o conceito econômico de valor ao campo da ecologia (AYRES, 2004).

Na literatura são encontrados inúmeros exemplos do uso da exergia como ferramenta para a avaliação de processos. Lamentavelmente, este ainda não é um conceito amplamente difundido. Agências energéticas mundiais, como o Departamento de Energia dos USA (DOE), a Agência Internacional de Energia (IEA), ou o Conselho Energético Mundial, ainda usam o PCS como unidade de medida em seus trabalhos, o que não é aplicável a outros recursos, como metais ou minerais (AYRES; AYRES; MARTINÁZ, 1998).

3.4. EXERGIA NOS ORGANISMOS VIVOS

A evolução tem a tendência de produzir organismos que aproveitam os fluxos de energia para manter ou criar o que I. Prigogine chamou estruturas dissipativas, que são organismos cada vez mais complexos com maiores valores de exergia, e que seguem as leis físicas, incluindo as leis da termodinâmica (AYRES, 1998; JORGENSEN; SVIREZHEV, 2004).

Os organismos vivos são sistemas abertos que trocam energia, massa e informação com o meio, com capacidade de auto-organização e produção de novas estruturas. São sistemas abertos que recebem do exterior fluxos de baixa entropia e produzem fluxos de alta entropia. Ou seja, sem violar a segunda lei da termodinâmica, criam estruturas complexas num fenômeno que não pode ser explicado pela termodinâmica do equilíbrio (BENDORICCHIO; JORGENSEN, 1997).

A exergia química das substâncias é função da composição. Portanto, organismos com igual composição terão igual valor de exergia química. Contudo, os organismos vivos também têm um conteúdo adicional de exergia fruto da sua complexidade, ou quantidade de informação neles armazenada, conhecida como exergia estrutural. Deste modo, para considerar o conteúdo exergético estrutural dos organismos vivos, surge o termo exergia ecológica ou eco-exergia.

A eco-exergia é calculada como a soma de duas componentes: a exergia química, função da composição do organismo morto (detrito) e considerada como uma mistura de carboidratos, graxas e proteínas, e a exergia estrutural, função da complexidade do organismo vivo. Assim, quanto maior for o conteúdo de biomassa e informação maior será o valor exergético do organismo. Existem várias expressões matemáticas para o cálculo, uma delas é mostrada na

eq. (3.17) (BENDORICCHIO; JORGENSEN, 1997; JORGENSEN; NIELSEN, 2007; JORGENSEN; NIELSEN; MEJER, 1995).

$$b = 18.7 \sum_{i=1}^N c_i + \frac{RT_0(700 \ln 20)}{PM} \sum_{i=1}^N c_i g_i \quad (3-17)$$

Na equação anterior:

- c_i é a concentração de cada componente do organismo;
- 20 é o número possível de aminoácidos dos organismos vivos;
- 700 é o número de aminoácidos que compõem os genes dos organismos;
- PM é o peso molecular, com um valor médio de 1×10^5 g/mol para todos os organismos;
- g_i é o número de códigos genéticos do microorganismo.

Na eq. (3.17), o primeiro termo representa a exergia do detrito e o segundo a exergia da informação armazenada no organismo. Para o detrito, o termo g_i da eq. (3.17) adquire o valor de zero porque se considera que o organismo está sem vida. Neste caso é obtido o valor exergético de 18,7 kJ/g.

Os valores de eco-exergia variam como função da complexidade genética dos organismos. Por exemplo:

- Para uma célula com 470 genes, o valor eco-exergético será de 43,8 kJ/g;
- A levedura com 2.000 genes terá o valor de 108,5 kJ/g;
- Nas plantas que têm entre 10.000 e 30.000 genes, o valor estará entre 554 e 1.623 kJ/g;
- O maior valor de eco-exergia, avaliado em 13.389 kJ/g, é alcançado pelos seres humanos, por sua maior quantidade de genes (250.000).

Baseado neste modelo é possível construir novos indicadores de eficiência exergética e ecológica (JORGENSEN, 2000; ZHOU; MA; HINMAN, 1996).

Neste trabalho são usados produtos vegetais tais como cana-de-açúcar, palmeira-do-dendê, banana e material celulósico. Conseqüentemente, deveria ser levado em consideração seu

conteúdo exergético como organismo vivo. Entretanto, essa componente não será usada, preferindo-se fazer o cálculo de exergia com relação ao PCI, já que os vegetais usados na produção do biocombustível são semeados de novo e regenerados como resultado da fotossíntese. Portanto, o balanço líquido eco-exergético é zero (PETELA, 2008).

Na produção de biocombustíveis é questionada a perda da diversidade biológica ou biodiversidade pela prática do mono-cultivo ou o desmatamento dos bosques e florestas. O conceito de eco-exergia poderia servir para avaliar estes fatores, levando à conclusão de que usar terras com uma grande diversidade biológica, como a Selva Amazônica, para semear biomassa com o objetivo de produzir biocombustíveis poderia ser ambientalmente desfavorável. No entanto, usar terras desflorestadas ou dedicadas ao pastoreio ou à criação de gado a situação poderia ser diferente.

3.5. EXERGIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O desenvolvimento econômico dos últimos séculos explica-se pela presença de três fatores de produção: capital, trabalho e uso de exergia (energia disponível) dos combustíveis de origem fóssil. As sociedades industriais estão construídas sobre a base de um uso não sustentável dos recursos, porque, depois de serem usados, são espalhados no meio ambiente na forma de resíduos, mudando as condições ambientais que pela complexidade dos fenômenos ainda é difícil de entender e impossível de prever (AYRES; WARR, 2005).

A natureza funciona de forma inversa, como pode ser observado na Fig. 3.3. Aproveitando a exergia proveniente do sol mediante a fotossíntese, a matéria é reaproveitada continuamente em processos biológicos que têm acontecido durante milhões de anos. A natureza construiu os depósitos de recursos não renováveis (combustíveis fósseis e minerais), que a sociedade usa em seus processos, criando as condições para a vida do planeta (WALL; GONG, 2001).

O modelo atual de sociedade não é sustentável no longo prazo. Com os seres humanos pode acontecer o mesmo que ocorre com colônias de bactérias: crescer em forma exponencial num curto período de tempo para depois colapsar destruindo o meio e a vida (AYRES, 2004). O problema está na forma como o sistema econômico avalia os recursos não renováveis: considera seu uso como criação de valor sem considerar seu esgotamento. Todavia, os recursos não renováveis, especialmente os combustíveis fósseis, são limitados. Portanto, é

preciso um novo conceito que relacione as leis econômicas com as leis da física e da ecologia (AYRES, 1999).

Figura 3.3 - Uso dos recursos não renováveis pela sociedade e a natureza.

Frente a este panorama, em 1987 a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento da Organização das Nações Unidas (ONU) definiu o desenvolvimento sustentável como o desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações para satisfazer suas próprias necessidades (UNITED NATIONS, 2006). O conceito tem quatro princípios básicos:

1. Os recursos naturais extraídos da litosfera não podem ser sistematicamente acumulados na ecosfera;
2. As substâncias produzidas pela sociedade não podem ser acumuladas na ecosfera;
3. As condições físicas de produção e diversidade dentro da ecosfera não devem ser sistematicamente deterioradas;
4. O uso dos recursos tem que ser eficiente e ajustado à satisfação das necessidades humanas.

A natureza funciona baseada nestes 4 princípios. No entanto, a sociedade caminha na direção contrária, dando prioridade às condições do mercado e deteriorando o meio ambiente (GONG; WALL, 2001).

Dos seis postulados de Georgescu-Roegen com relação ao meio ambiente, ecologia e crescimento econômico, três têm relação direta com a exergia (GEORGESCU-ROEGEN, 1971):

1. Os depósitos de alta qualidade (alta exergia) incluindo matérias e combustíveis na terra são finitos;
2. A reciclagem dos materiais de baixa exergia requer um fluxo externo de maior qualidade (exergia) para seu processamento;
3. Os materiais não podem ser reciclados completamente.

Para diminuir o consumo dos recursos naturais alguns avanços têm sido realizados. Por exemplo, o desenvolvimento tecnológico dos sistemas de geração de energia de maior eficiência. No começo do século XX, a eficiência exergética das plantas de energia elétrica era de 4,0%. Ao final do século, a eficiência era de 35,0% (AYRES; AYRES; WARR, 2003). Mas em curto prazo, outras coisas devem ser feitas procurando o desenvolvimento sustentável, como o incremento do uso da exergia renovável.

3.6. CRITÉRIOS DE EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

Definir um critério único de avaliação exergética é difícil porque depende do tipo de processo e objetivo da avaliação. Deste modo, existem vários critérios de eficiência exergética. Nesta seção serão definidos alguns deles, usados posteriormente na avaliação dos processos estudados neste trabalho.

A forma mais simples de definir eficiência exergética surge do balanço exergético, considerando a exergia de entrada (B_e), a exergia de saída (B_s) e a exergia destruída B_D como é feito na eq. (3.18):

$$B_e = B_s + B_D \quad (3-18)$$

Em 1950, baseado na eq. (3.18), Grossman definiu a exergia útil como todas as correntes de saída (B_s), e a exergia usada como todas as correntes de entrada (B_e), também conhecida como eficiência exergética simples:

$$\eta_B = \frac{B_s}{B_e} \quad (3-19)$$

Entretanto, esta definição não proporciona uma adequada avaliação exergética dos processos porque algumas correntes de saída são na realidade resíduos que não apresentam nenhum efeito útil. Além disso, muitas delas precisam ser tratadas para evitar efeitos nocivos ao meio ambiente. Deste modo, foi proposto modificar a definição de eficiência exergética considerando apenas a exergia útil dos processos, como é mostrado na eq. (3.20) (GONG; WALL, 1997; TSATSARONIS; PARK, 2002):

$$\eta_B = \frac{B_s - B_R}{B_e} = \frac{B_p}{B_e} \quad (3-20)$$

Baseado neste critério, pode ser dito que as irreversibilidades dentro do sistema junto com os fluxos considerados como resíduos representam a ineficiência exergética do sistema.

Outro critério de eficiência exergética é a eficiência racional, definida como a exergia útil com relação à exergia usada (KOTAS, 1995).

$$\psi = \frac{B_{util}}{B_{usada}} = 1 - \frac{B_D}{B_{usada}} \quad (3-21)$$

A seleção do que pode ser considerado como exergia útil ou efeito útil com relação à exergia usada depende do processo. Esta definição pode ser usada em qualquer tipo de processo, exceto processos completamente dissipativos, porque nesse caso nenhum efeito útil pode ser definido.

Todas as etapas pelos quais passa a biomassa para ser convertida em biocombustível podem ser classificadas em duas categorias:

- Processos de separação entre substâncias, como acontece na moagem da cana-de-açúcar, na concentração do caldo da cana, a extração do óleo da palmeira-do-dendê e a destilação do etanol;
- Processos onde acontecem reações químicas, como a hidrólise, a fermentação, a transesterificação e a reação de combustão na planta de utilidades.

Visando uma definição de eficiência exergética que possa contribuir para a otimização, será definido o efeito útil para cada processo em particular.

4. BIOQUÍMICA BÁSICA DA PRODUÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Os compostos orgânicos usados na produção de biocombustíveis são os hidratos de carbono, tais como: material lignocelulósico, amidos, ácidos graxos e açúcares. O tipo de matéria prima define a cadeia de processos usados para a produção dos biocombustíveis. Neste capítulo, será feita uma descrição das matérias primas e processos empregados.

4.1. O AMIDO

Os amidos são compostos químicos produzidos pela natureza como reserva de carboidratos. São constituídos por dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina. Ambos são polímeros da D-glucose presentes especialmente nos cereais como o milho e o trigo, e em menor quantidade em outros vegetais como: mandioca, batata e frutas como a banana (WHEALS, et al., 1999).

A amilose é um polímero de cadeia linear constituído por 250 a 2.500 unidades de maltose, unidas nos enlaces α -(1 $\rightarrow$ 4), que se repetem adquirindo uma configuração helicoidal tridimensional, como se mostra na Fig. 4.1.

Figura 4.1 - Molécula da amilose (DUARTE. T, 1998).

A amilopectina é outro polímero composto de ramificações unidas por um eixo central nos enlaces α -(1 $\rightarrow$ 6), localizados entre 15 a 25 unidades lineares de glucose, como se pode observar na Fig. 4.2.

O teor de amilose e amilopectina no amido varia dependendo do tipo de vegetal, mas se encontra entre 17,0% e 39,0% de amilose, sendo o restante amilopectina (BAUDI, 1996; BELITZ; WERNER, 1985).

Figura 4.2 - Molécula da amilopectina (DUARTE. T, 1998).

Os dois polissacarídeos têm alto peso molecular, uma estrutura estável e estão organizados em grânulos semicristalinos que possuem a propriedade de ser insolúveis em água a baixas temperaturas. Quando amilose e amilopectina estão em solução em condições adequadas de pH, tempo e temperatura, ocorre o rompimento dos grânulos num processo conhecido como hidrólise. Como resultado final tem-se uma solução açucarada (JENNYLYND; BYONG, 1997; ROY; IPSITA; NATH, 2004).

4.2. MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Os materiais lignocelulósicos são carboidratos compostos de celulose, hemicelulose e lignina na sua composição básica. A celulose é a biomolécula orgânica de maior abundância na natureza, e tem a característica de ser rígida e insolúvel em água. É formada por uma cadeia polimérica linear composta somente de moléculas de glucose. Assim, é um homopolissacarídeo representado com a fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ onde n tem como valor mínimo 200 unidades. Sua estrutura é mostrada na Fig. 4.3.

Figura 4.3 – Estrutura química da celulose (WADE, 2004).

Diferentemente da celulose, a hemicelulose é formada por cadeias de vários monossacarídeos, entre eles glucose, frutose e maltose. Deste modo, é um hetero-polissacarídeo que forma uma cadeia linear ramificada, unida pelos enlaces β -(1-4).

A lignina é um composto químico resultante da ação de vários ácidos e alcoóis acoplados em forma heterogênea e tridimensional, complexa e difícil de caracterizar, como se mostra na Fig. 4.4. Encontra-se nas paredes celulares, dando rigidez à madeira.

Figura 4.4 - Estrutura da lignina(WADE, 2004).

O conteúdo destas três moléculas básicas varia amplamente dependendo do tipo de material, mas para a madeira os valores são: de 39,0% a 54,0% de celulose, 14,0% a 37% de hemicelulose, e 11,0% a 30,0% de lignina (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

4.3. HIDRÓLISE DO AMIDO E MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

A hidrólise é o processo que permite a obtenção de açúcares redutores (AR) a partir do amido ou lignocelulose. É um processo necessário na produção de etanol, quando a mesma é feita a partir desses carboidratos, uma vez que os microorganismos que fazem a fermentação não têm a capacidade de metabolizá-los diretamente. A reação que ocorre durante a hidrólise é apresentada na eq. (4.1) (NOURI, 1991).

Tal como acontece com o amido, o material lignocelulósico pode ser hidrolisado de duas maneiras: ácida (via química) ou enzimática (via bioquímica) (MOVAGHARNEJAD; SOHRABI, 2003; SPANO; MEDEIROS; MANDELS, 1976; WYKVAN. J, 1999).

A hidrólise ácida foi um processo descoberto em 1819 por Braconnot (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). O ácido mais utilizado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4), por sua disponibilidade e baixo custo. Ainda podem ser usados o ácido clorídrico (HCl) ou nítrico (HNO_3). Normalmente, a hidrólise é feita à pressão ambiente por 15 a 600 minutos, aquecendo o material até 100°C. O rendimento de conversão do amido varia entre 60,0% e 90,0% (BALLESTEROS, et al., 2002; MÉNDEZ G; GAVIRIA. C, 1979; NARANJO; CANO. P, 2002).

A hidrólise enzimática emprega enzimas, tais como α -amilase, celulasas e celubiase, para converter os carboidratos em açúcares (CAO; TAN, 2002; JENNYLYND; BYONG, 1997). Em geral a celulose é convertida em glucose, e a hemicelulose em pentose e hexose (DAVID; FORNASIER; THIRY, 1986; MOHAMED, et al., 1983).

A hemicelulose pode se decompor facilmente em açúcares. Já a celulose, devido à sua estabilidade química e à proteção da lignina, apresenta maiores dificuldades. Por conseguinte, é necessário remover a lignina para poder hidrolisar a celulose. A hemicelulose também pode ser hidrolisada usando raios gama e microondas, porém estes métodos ainda não são comerciais (HOYOS; PÉREZ, 2005).

Embora existissem plantas operando comercialmente até a segunda guerra mundial para hidrolisar madeira especialmente nos Estados Unidos, atualmente só operam algumas plantas na Rússia, com capacidade de produção até 12,4 milhões de litros por ano, e na Suíça, com capacidade de produzir até 10 milhões de litros (NIKOLOV, et al., 2000).

4.4. PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Por pré-tratamentos são entendidos aqueles processos prévios à hidrólise do material lignocelulósico, com o objetivo de permitir a atividade química dos ácidos ou enzimas.

(CARRASCO, et al., 1992; FERRER, et al., 2002). Estes podem ser classificados em três categorias: processos físicos, químicos e biológicos:

- Dentro dos tratamentos físicos têm-se a moagem mecânica e a extrusão; quaisquer dos dois processos diminuem a cristalinidade da celulose, aumentando a superfície de contato entre o material e os reativos e enzimas;
- Os tratamentos químicos usam solventes para destruir a estrutura cristalina e remover a lignina, permitindo a ação das enzimas e aumentando o rendimento na produção de glucose (CARRASCO, et al., 1992; CHEN; ZHAO; XIA, 2008; FERRER, et al., 2002).

Em geral, os pré-tratamentos apresentam o problema de incrementar os requerimentos energéticos.

4.5. FERMENTAÇÃO DOS AÇÚCARES

Leveduras são usadas no processo de fermentação. Em condições anaeróbicas, modificam a rota metabólica para converter os açúcares em etanol, numa reação química irreversível. A sacarose em presença das enzimas absorve uma molécula da água e se desdobra em açúcares redutores (glucose e frutose), para terminar convertida em etanol, liberando CO₂. A reação é apresentada na eq. (4.2) (CAMARGO, 1990).

Em termos mássicos, 342 kg de sacarose (1 mol) reagem com 18 kg de água para formar 180 kg de glucose e 180 kg de frutose, que ao final da fermentação se tornam 184 kg de etanol e 176 kg de CO₂. Ou seja, por 100 kg de sacarose são formados 105,26 kg de açúcares redutores (AR), e para 100 kg de AR são produzidos 51,1 kg de etanol, caso a reação seja completa. No entanto, a eficiência da reação chega a 91%, além de serem formados outros compostos químicos como aldeídos e alcoóis pesados (CORREA; LEVAZA, 2006).

A levedura *Saccharomyces cereviaseae* pode ser usada durante a fermentação. Contudo, este microorganismo não tem a capacidade de assimilar a pentose que é produzida na hidrólise da hemicelulose, ainda que tenha a habilidade de assimilar a hexose. A pentose é assimilada pelas leveduras *Candida shehatae* ou *Pichia stipitis*. Começam a ser produzidas bactérias

modificadas geneticamente chamadas *Zymomonas mobilis*, que assimilam tanto a pentose como a hexose (WOOLEY, et al., 1999).

A levedura tem a desvantagem de produzir dois moles do composto portador da energia nos seres vivos (ATP), o que diminui o rendimento, mas tem a vantagem de suportar maiores concentrações de etanol (150 g/L), o que diminui a produção de vinhaça. As *Zymomonas mobilis* tem a vantagem de produzir só um mol de ATP, o que aumenta o rendimento (até 97,0% do máximo teórico), mas a tolerância ao etanol é de apenas 100 g/L, o que aumenta a geração de vinhaças (SÁNCHEZ; CARDONA, 2005).

4.6. ÁCIDOS GRAXOS

Um ácido graxo (AG) é uma molécula do grupo químico dos lipídios, formada por uma longa cadeia linear de hidrocarbonetos, com número par de átomos de carbono que termina num grupo carboxila ($-\text{COOH}$) e começa com um grupo CH_3 . Cada átomo de carbono está ligado ao seguinte por meio de ligações covalentes simples ou duplas. As outras ligações são formadas por átomos de hidrogênio e carbono, como mostra a Fig. 4.5.

Figura 4.5 - Molécula de ácido graxo saturado (esteárico) (AGUDELO; BENJUMEA, 2004).

Os AG classificam-se em três grupos:

- AG saturados: aqueles cujas ligações entre os átomos de carbono são simples. À temperatura ambiente, apresentam-se em estado sólido (exceto os de cadeia curta);
- AG insaturados: apresentam ligações duplas entre os átomos de carbono e normalmente estão em estado líquido à temperatura ambiente;
- AG poli-insaturados: são aqueles que apresentam várias ligações duplas entre os átomos de carbono.

A fórmula química básica de uma molécula de AG saturada é representada como $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, ou em forma genérica como $\text{R}-\text{COOH}$, onde R é a cadeia de hidrocarbonetos que identifica um ácido em particular.

As triglicérides (TG) são as formas como se apresentam os AG na maioria dos óleos de origem vegetal ou animal em estado líquido. São constituídas por uma molécula de glicerol em que o grupo (-OH) da glicerina está ligado ao grupo carboxila (-COOH) de três AG que podem ser iguais ou diferentes, como se mostra na Fig. 4.6.

Figura 4.6 - Tri-palmitina, formada por três moléculas de ácido palmítico e um glicerol (DEPARTMENT OF ENERGY, 2006).

“Uma molécula de TG é representada pela formula química “ $\text{CH}_2\text{COOR}-\text{CHCOOR}'-\text{CH}_2\text{COOR}''$ ”, na qual R, R', e R'' são AG, que podem ser diferentes entre si. O tamanho da cadeia varia entre 16 e 22 átomos de carbono.

4.7. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Os métodos de produção de biodiesel foram desenvolvidos na década de 40 do século passado, especialmente pelas companhias E.I. duPont e Colgate-Palmolive-Peet. No entanto, só a partir do início da década de 70 recomeça seu estudo pela crise originada nos preços do petróleo (VAN. G, 2005).

Os métodos são classificados em duas categorias, convencionais e não convencionais, de acordo com a natureza química do biodiesel obtido. Entre os métodos convencionais estão a transesterificação e a esterificação, e entre os não convencionais a pirólise, os métodos biotecnológicos e as micro-emulsões (MA; HANNA, 1999).

A transesterificação é uma reação reversível que se apresenta entre um óleo ou graxa e um álcool, num meio ácido ou básico, para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina, como apresentado na Fig. 4.7. A reação também recebe o nome de alcoólise e, dependendo do álcool empregado, é denominada de metanólise, etanólise, etc (GERPER; KNOTHE, 2004).

Várias combinações entre o tipo de álcool e catalisador têm sido estudadas, usando diferentes variáveis termodinâmicas, por exemplo: CH₃OH e HCL, CH₃OH e H₂SO₄, CH₃OH e NaOH, CH₃OH e KOH. Além disso, se está estudando o uso de CH₃OH ou C₂H₅OH a condições termodinâmicas super críticas de pressão e temperatura (DEMIRBAS, 2008).

Figura 4.7 - Reação de transesterificação de uma TG (AGUDELO; PEÑA; MEJÍA, 2001).

Para realizar a reação de transesterificação de uma TG, requerem-se três moléculas de álcool para formar três moléculas de alquilesteres (biodiesel) e uma de glicerina (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2008).

A reação de esterificação de Fisher, conhecida simplesmente como esterificação, é a reação entre um ácido graxo livre (AGL) e um álcool, num meio ácido, para formar uma molécula de éster e outra de água, como mostra a Fig. 4.8.

Figura 4.8 - Reação de esterificação de Fischer (AGUDELO; PEÑA; MEJÍA, 2001).

A esterificação é usada como um processo inicial à transesterificação quando os óleos vegetais contêm AGL em baixa proporção para convertê-los em ésteres. Se a esterificação fosse usada para produzir biodiesel, as TG teriam que ser as primeiras a serem hidrolisadas, para depois esterificarem os AGL obtidos.

Duas reações secundárias indesejáveis se apresentam na reação de transesterificação quando o óleo tem AGL: a neutralização dos AGL e a hidrólise ou saponificação. As duas reações são prejudiciais porque diminuem a eficiência da conversão, consomem parte do catalisador e necessitam de álcool em excesso, aumentando os custos do processo (ZHANG, et al., 2003).

Na reação de neutralização, quando é usado um catalisador básico, os AGL reagem com o catalisador para formar sabão e água. Na reação de saponificação ocorre algo análogo: as TG reagem com o catalisador quando estão em presença de água para formar sabão e glicerina, como se mostra na Fig. 4.9. Em termos práticos isto quer dizer que o óleo deve estar livre de AG e água para evitar que reações indesejáveis ocorram.

Figura 4.9 - Reação de saponificação (AGUDELO; BENJUMEA, 2004).

4.8. VARIÁVEIS QUE AFETAM O RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Entre as principais variáveis que afetam a eficiência da reação estão (KNOTHE, 2005):

- A temperatura da mistura;
- A relação molar entre o óleo e o álcool;
- O grau de agitação no reator;
- O tipo e concentração do catalisador;
- A pureza do óleo.

As pesquisas com relação às condições ótimas da reação de transesterificação usando um catalisador básico e metanol, indicam que a temperatura deve estar perto da temperatura de ebulição do álcool (60 °C para o etanol), uma relação óleo-metanol de 6:1 durante 1 hora, ou durante 4 h a 32 °C (MA; HANNA, 1999).

Para óleo da palmeira-do-dendê usando NaOH como catalisador, a concentração deve estar entre 0,1 e 0,2% com relação à massa do óleo utilizado (AGUDELO; BENJUMEA, 2004). O catalisador ácido tem a vantagem de ser insensível à presença de AGL. Assim, não se corre o risco da saponificação, mas o tempo da reação e a relação molar óleo-álcool é maior.

A agitação é outro aspecto importante. No começo da reação as TG e o álcool não se misturam e se separam em duas fases necessitando de agitação. Em seguida, os metil-ésteres formados atuam como solventes fazendo com que a agitação não seja necessária (DIASAKOU; LOULUDI; PAPAYANAAKOS, 1998; PARK, et al., 2008).

4.9. MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Classificam-se como métodos não convencionais aqueles onde o produto final é um combustível adequado para ser usado nos motores Diesel. Entretanto, como o produto não é um composto de alquilesteres, não se trata propriamente de biodiesel. Alguns métodos são: a pirólise, as micro-emulsões, a sínteses de *Fischer-Tropsch* e métodos biotecnológicos (HASS; FOGLIA, 2004).

A pirólise ou desintegração catalítica (*cracking*) é a desintegração térmica de óleos e graxas animais ou vegetais por aquecimento a altas temperaturas na ausência de oxigênio (WADE, 2004). As reações químicas que acontecem são difíceis de caracterizar pela grande quantidade de produtos obtidos, mas a composição do combustível produzido é semelhante ao das refinarias de petróleo, embora a viscosidade e composição sejam diferentes dos valores do óleo diesel tradicional. Como na pirólise é removido o oxigênio do combustível, perdem-se os benefícios ambientais dos combustíveis oxigenados. Além disso, o custo dos equipamentos é elevado (AGUDELO; PEÑA; MEJÍA, 2001).

As micro-emulsões são soluções termodinamicamente estáveis formadas a partir de dois líquidos não miscíveis. Os biocombustíveis formados mediante micro-emulsões são

conhecidos como combustíveis híbridos. Alguns exemplos são: o óleo da soja com metanol e o óleo da palmeira-do-dendê com água. No curto prazo têm-se desempenhos parecidos ao óleo diesel tipo D2. Contudo, não podem ser usados continuamente por causarem problemas nos motores (DEMIRBAS, 2003).

A síntese de *Fischer-Tropsch* é um processo onde a biomassa inicialmente é submetida à moagem ou pirólise para posteriormente ser gaseificada. A gaseificação gera um gás enriquecido em hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese). Posteriormente, o gás é levado a um catalisador de ferro ou cobalto onde se realiza a reação de *Fischer-Tropsch* como mostrado na eq. (4.3).

Com este método as matérias primas com pouco conteúdo de lipídios, como são os rejeitos e resíduos agrícolas, podem ser usadas para obter um hidrocarboneto similar ao óleo diesel.

Os métodos biotecnológicos envolvem o uso de enzimas, tais como as lipases da *Candida antarctica*, *Pseudomonas fluorescens*, *P.cepacta*, *Mucor javanicus* y *Candida rugosa*. São métodos ainda em experimentação pelo elevado tempo da reação e alto custo do catalisador enzimático (WATANABE, et al., 2007).

Outra alternativa é utilizar o óleo vegetal diretamente como combustível, mas seu uso em forma permanente é insatisfatório pela alta viscosidade e acidez, que levam à formação de depósitos de carvão e degradação dos lubrificantes (MA; HANNA, 1999).

5. CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Para fazer os balanços de energia, entropia e exergia, é necessário o conhecimento do valor das propriedades termodinâmicas das substâncias: entalpia, entropia, calor específico e coeficientes de atividade, entre outras. Nesta seção é feito um resumo das expressões termodinâmicas e termoquímicas usadas nos capítulos da análise exergética dos processos estudados de produção de biocombustíveis.

5.1. PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS BÁSICOS USADOS PARA O CÁLCULO DAS PROPRIEDADES

No capítulo três foi exposto que os processos estudados neste trabalho podem ser descritos como processos em estado estável. Desta forma as três equações fundamentais para os balanços de massa, energia e entropia são descritas a seguir (VAN. W; SONNTAG; BORGNAKKE, 2004). A equação do balanço de massa é dada pela eq. (5.1):

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s \quad (5-1)$$

Para o balanço de energia, tem-se a eq. (5.2) e para o balanço de entropia, a eq. (5.3):

$$\dot{Q} + \sum_e \dot{m}_e \left(h + \frac{V^2}{2} + gz \right) = \sum_s \dot{m}_s \left(h + \frac{V^2}{2} + gz \right) + \dot{W} \quad (5-2)$$

$$\dot{S}_{ger} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum \frac{\dot{Q}}{T} \quad (5-3)$$

Para substâncias de origem biomássica, como sacarose, glucose, óleo da palmeira-do-dendê, glicerina e biodiesel, entre outras, os cálculos de entalpia e entropia específicas das substâncias são feitos usando as eq. (5.4) e eq. (5.5) (MORAN; SHAPIRO, 2006):

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (5-4)$$

$$ds = C_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (5-5)$$

A integração é realizada definindo um estado de referência e funções características para C_p . A equação fundamental entre propriedade para substâncias monofásicas, com massa e composição variável, sem que aconteçam reações químicas é definida pela eq. (5.6) (SMITH; VAN. N; ABBOTT, 2003).

$$d(n g) = (n v) dP - (n s) dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5-6)$$

O potencial químico ou energia molar parcial de Gibbs (μ_i) é dado pela eq. (5.7):

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial (n g)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (5-7)$$

Submetendo a eq. (5.6) ao processo de derivação, surge a expressão de Gibbs-Duhem mostrada na eq. (5.8):

$$\left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, x} dP + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{P, x} dT - \sum_i x_i d\bar{n}_i = 0 \quad (5-8)$$

A equação conhecida como Lei de Raoul modificada é aplicada neste trabalho ao equilíbrio de fases a pressão e temperatura constantes das seguintes soluções: água-glucose, água-sacarose e água-etanol. Esta equação é baseada na eq. (5.9).

$$\gamma_i = \frac{y_i P_T}{x_i P^{sat}(T_{sol})} \quad (5-9)$$

Onde: y_i é fração molar do componente i na fase gasosa; x_i é a fração molar do componente i na fase líquida; P_T é a pressão da solução; P^{sat} é a pressão de saturação do componente à temperatura da solução. O coeficiente de atividade (γ_i) é um padrão que compara o desvio no

comportamento de uma solução com relação a uma solução ideal. Considera-se só água na fase gasosa nas soluções água-glucose e água-sacarose, e na solução água-etanol considera-se somente etanol na fase gasosa.

5.2. MISTURAS DE GASES DOS PROCESSOS

Os gases de combustão produzidos nas caldeiras e os gases dos processos de fermentação e compostagem são considerados como uma mistura de gases ideais que obedecem às seguintes relações termodinâmicas. Para a entalpia da mistura (h^{gi}) a eq. (5.10).

$$h^{gi} = \sum_i x_i h_i^{gi} \quad (5-10)$$

Ou seja, a entalpia de uma mistura de gases ideais é calculada como a soma das frações molares ou mássicas dos gases puros envolvidos na mistura. A entropia de uma mistura de gases ideais (s^{gi}) segue a eq. (5.11).

$$s^{gi} = \sum_i x_i s_i^{gi} - R \sum_i x_i \ln x_i \quad (5-11)$$

5.3. A SOLUÇÃO ÁGUA-ETANOL

A solução água-etanol é considerada uma solução real. O volume molar (v) e a entalpia molar (h) da solução são calculados usando as eq. (5.12) e (5.13).

$$v = \sum_i x_i v_i + v^E \quad (5-12)$$

$$h = \sum_i x_i h_i + h^E \quad (5-13)$$

em que: v^E e h^E , são o volume e a entalpia de excesso. A entropia molar (s) e a energia de Gibbs molar (g) são obtidas usando as eq. (5.14) e (5.15), onde, s^E e g^E são a entropia e a energia de Gibbs de excesso.

$$s = \sum_i x_i s_i - R \sum_i x_i \ln x_i + s^E \quad (5-14)$$

$$g = \sum_i x_i g_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + g^E \quad (5-15)$$

A entalpia de excesso (h^E) da solução água-etanol é obtida a partir da eq. (5.16) (LARKIN, 1975; MODESTO; NEBRA, 2005; PEMBERTON; MASH, 1978).

$$h^E = y(y-1) \sum_{i=0}^m a_i y^i \quad (5-16)$$

Os coeficientes a_i são calculados conforme a eq. (5.17).

$$a_i = b_i + c_i T + d_i T^2 \quad (5-17)$$

A temperatura (T) deve estar em Kelvin. Os coeficientes são apresentados na Tab. 5.1.

Tabela 5.1- Coeficientes para obter o valor a_i na eq. (5.17) (LARKIN, 1975).

	b_i/10⁵	c_i/10³	d_i
a₀	-3,63868	+1,83829	-2,32763
a_{0,5}	+9,25982	-4,83586	+6,37228
a_{1,5}	-14,04894	+7,51661	-10,11280
a_{2,5}	+10,91318	-5,89498	+7,98868
a_{4,5}	-2,79986	+1,50557	-2,03127

Calcula-se a entropia de excesso (s^E) conforme a eq. (5.18).

$$s^E = \frac{h^E - g^E}{T} \quad (5-18)$$

O valor para g^E na eq. (5.18) é obtido usando a eq. (5.19).

$$g^E = RT(x_{et} \ln \gamma_{et} + x_{H_2O} \ln \gamma_{H_2O}) \quad (5-19)$$

Na relação anterior, o coeficiente de atividade para o etanol na mistura (γ_{et}), é dado pela eq. (5.20).

$$\gamma_{et} = \exp \left[a \left(\frac{by_{H_2O}}{ay_{et} + by_{H_2O}} \right)^2 \right] \quad (5-20)$$

O coeficiente de atividade da água (γ_{H_2O}) é calculado a partir da eq. (5.21).

$$\gamma_{H_2O} = \exp \left[b \left(\frac{by_{et}}{ay_{et} + by_{H_2O}} \right)^2 \right] \quad (5-21)$$

As constantes a e b têm os seguintes valores: $a = 1,6877$ e $b = 0,9003$. Os coeficientes de atividade também são usados no cálculo da exergia química da solução água-etanol.

5.4. BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço é um resíduo que se obtém após a moagem da cana-de-açúcar. É composto de água, sólidos solúveis residuais e fibra (celulose). A fibra é o composto principal quando o bagaço é usado como combustível. O cálculo da porcentagem da fibra (FIB) é feito seguindo a eq. (5.22) (CAMARGO, 1990).

$$FIB = \left(100 - 100 \left(\frac{Brix}{Pz} - H_2O \right) \right) \quad (5-22)$$

A pureza (Pz) é a porcentagem de sacarose nos sólidos solúveis totais ($Brix$). Para o bagaço, o cálculo da FIB é realizado fazendo as seguintes considerações: Pol máxima de 2,61%, Pz de 74,0% e H_2O 50,0%.

5.5. A SOLUÇÃO ÁGUA-SACAROSE

A solução água-sacarose é considerada como sendo uma solução real. Nas diferentes etapas de tratamento do caldo da cana-de-açúcar, considera-se que o conteúdo de sacarose se conserva, como é dado pela eq. (5.23) (HUGOT, 1986).

$$(m_j Brix)_e = (m_j Brix)_s \quad (5-23)$$

Na relação anterior m_j é a massa do caldo da cana-de-açúcar considerada como uma mistura de água e sólidos em suspensão, onde todos os sólidos são sacarose. Nas etapas de concentração, cocção e refino do açúcar, considera-se que só água é extraída por evaporação a vácuo. Assim, o balanço de massa da água é feito com a eq. (5.24).

$$(m_{H_2O})_s = (m_j)_e - (m_j)_s \quad (5-24)$$

No processo de cocção considera-se a diferença entre a sacarose e os demais sólidos em suspensão. Portanto, além do balanço da água e sólidos no caldo, é necessário fazer o balanço da sacarose baseado na eq. (5.25).

$$(m_j BrixPz)_e = (m_j BrixPz)_s \quad (5-25)$$

Dependendo da temperatura, uma solução água-sacarose pode chegar até a saturação, que é calculada usando a eq. (5.26) (NEBRA; FERNÁNDEZ-PARRA, 2005).

$$Brix_{sat} = 63,753 + 0,13542t + 8,869 \times 10^{-4} t^2 - 2,222t^3 \quad (5-26)$$

Quando o Brix da solução água-sacarose é maior do que o $Brix_{sat}$, são obtidas duas fases: uma fase sólida de cristais de sacarose e uma solução saturada líquida de água- sacarose (z), sendo a fase sólida calculada com a eq. (5.27). Este fenômeno se apresenta na cocção e refino do açúcar.

$$z = \frac{1,0 - Brix}{1,0 - Brix_{sat}} \quad (5-27)$$

Outras propriedades como calor específico, entalpia, entropia e coeficientes de atividade são calculados usando as expressões 5.28 a 5.40 (NEBRA; FERNÁNDEZ-PARRA, 2005).

O calor específico da solução é encontrado usando a eq. (5.28).

$$C = 4,1868 - 0,0297x_{sol} + 4,6x10^{-5}x_{sol}Pz + 7,5x10^{-5}x_{sol}t \quad (5-28)$$

A relação anterior tem a vantagem de considerar a variação do calor específico com a concentração (x_{sol}), a temperatura (t) e pureza do caldo (Pz).

A entalpia da solução é obtida fazendo-se a integração da eq. (5.4), desprezando os efeitos da pressão e usando a eq. (5.28). Com estas considerações, chega-se ao resultado apresentado na eq. (5.29).

$$h_{sol} = \left(4,1868 - 0,05018265x + 4,6x10^{-5}xPz \right)t + 3,75x10^{-5}xt^2 \quad (5-29)$$

A entropia é calculada fazendo a integração da eq. (5.5) com as mesmas suposições que para a entalpia. O resultado é apresentado na eq. (5.30).

$$s_{sol} = \left(4,1868 - 0,05018265x + 4,6x10^{-5}xPz \right) \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + 7,5x10^{-5}x(T - T_0) \quad (5-30)$$

Em soluções saturadas, como as que se apresentam na cocção e refino do açúcar, a entalpia (h_m) e entropia (s_m) da mistura são calculadas como a soma da fase líquida saturada da solução água-sacarose, e a fase sólida da sacarose usando as relações apresentadas nas eq. (5.31) e eq. (5.32).

$$h_m = zh_{sol} + (1 - z)h_{sac} \quad (5-31)$$

$$s_m = zs_{sol} + (1 - z)s_{sac} \quad (5-32)$$

Para calcular a entalpia da sacarose (h_{sac}) é usada a equação para o calor específico da sacarose ($C_{p,sac}$), definido pela eq. (5.33).

$$C_{p,sac} = 1,244 + 4,819x10^{-3}(t - 25) + 6,238x10^{-6}(t - 25)^2 \quad (5-33)$$

Integrando a eq. (5.4), usando a temperatura de 0 °C como ponto de referência e a eq. (5.33) para o calor específico, chega-se à expressão:

$$h_{sac} = 1,1196t + 2,25355 \times 10^{-3} t^2 + 2,078t^3 \quad (5-34)$$

Considerando o mesmo procedimento usando para a entalpia, é obtida a entropia da sacarose (s_{sac}). Integrando a eq. (5.5), chega-se ao resultado apresentado na eq. (5.35).

$$s_{sac} = -0,260000693 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + 0,005046934(T - T_0) \quad (5-35)$$

Como a solução água-sacarose é considerada uma mistura real, é necessário encontrar os coeficientes de atividade da solução. O coeficiente de atividade da água (γ_{H_2O}) é calculado usando a eq. (5.36) (NEBRA; FERNÁNDEZ-PARRA, 2005).

$$\ln \gamma_{H_2O} = \frac{-2.121,4052}{T} y_{sac}^2 \left(1 + a y_{sac} + b y_{sac}^2 \right) \quad (5-36)$$

Na expressão anterior: $a = -1,0038$ e $b = -0,24653$.

A fração molar da sacarose y_{sac} calcula-se com a eq. (5.37).

$$y_{sac} = \frac{\frac{x_{sol}}{PM_{sac}}}{\frac{x_{sol}}{PM_{sac}} + \frac{1 - x_{sol}}{PM_{H_2O}}} \quad (5-37)$$

Usando a relação de Gibbs-Duhem, apresentada na eq. (5.8) (SMITH; VAN. N; ABBOTT, 2003), pode-se encontrar o coeficiente de atividade para a sacarose na solução (γ_{sac}).

$$\sum_i y_i d \ln \gamma_i = 0 \Rightarrow \int d \ln \gamma_{sac} = - \int \frac{y_{H_2O}}{y_{sac}} d \ln \gamma_{H_2O} \quad (5-38)$$

Fazendo a integração até o estado de saturação da solução água-sacarose, chega-se a eq. (5.39).

$$\ln\left(\frac{\gamma_{sac,sat}}{\gamma_{sac}}\right) = -\frac{Q}{RT} \left[2y_{sac} + \frac{(3a-2)}{2} y_{sac}^2 + \frac{(4b-3a)}{3} y_{sac}^3 - b_{sac}^4 \right]_{sol}^{sat} \quad (5-39)$$

em que:

$$\gamma_{sac,sat} = \frac{1}{y_{sac,sat}} \quad (5-40)$$

Nas expressões anteriores, a entalpia e entropia são usadas para calcular a exergia física (b^F), e os coeficientes de atividade para calcular a exergia química (b^{ch}) da solução água-sacarose.

Outras relações para o cálculo da entalpia, entropia e coeficiente de atividade para a mistura água-sacarose têm sido publicadas, mas não consideram o efeito da pureza do caldo (TEKIN; BAYRAMOGLU, 2001)

5.6. PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS USADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

São cinco os compostos orgânicos básicos na produção do biodiesel: o óleo da palmeira-dodendê, os AGL, os TG, o biodiesel e a glicerina. As quatro primeiras substâncias são consideradas como misturas ou soluções ideais das substâncias constitutivas (DUARTE. T, 1998). Portanto, suas propriedades são calculadas usando as seguintes expressões.

A entalpia molar (h^{id}) cumpre a relação de soma apresentada na eq. (5.41).

$$h^{id} = \sum_i x_i h_i \quad (5-41)$$

Para a entropia molar (s^{id}) e a energia livre de Gibbs molar (g^{id}) são usadas as equações:

$$s^{id} = \sum_i x_i s_i - R \sum_i x_i \ln x_i \quad (5-42)$$

$$g^{id} = \sum_i x_i g_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5-43)$$

As propriedades termodinâmicas de cada uma das substâncias constitutivas (h_i , s_i , g_i) dos compostos estudados são calculadas usando o método de contribuição de grupos atômicos de Joback (REID; PRAUSNITZ; POLING, 2000). O biodiesel é considerado uma mistura ideal dos ésteres constitutivos. Para conhecer sua composição molar é feita a análise cromatográfica. Os resultados tanto da composição molar dos ésteres como do número de grupos constitutivos ($-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$, $=\text{CH}-$, $-\text{COO}-$) e o número de átomos de cada éster no biodiesel (N_C , N_H , N_O , N_T) são mostrados na Tab. 5.2 (RAMIREZ. F, 2004). Estes dados são necessários para aplicar o método de contribuição de grupos.

Tabela 5.2 - Composição molar, grupos constitutivos e número de átomos dos ésteres do biodiesel da palmeira-do-dendê (RAMIREZ. F, 2004).

Ésteres	%	$-\text{CH}_3$	$>\text{CH}_2$	$=\text{CH}-$	$-\text{COO}-$	N_C	N_H	N_O	N_K
Palmítico	41	2	14	0	1	17	34	2	53
Oléico	43	2	14	2	1	19	36	2	57
Esteárico	5	2	16	0	1	19	38	2	59
Linoléico	11	2	12	4	1	19	34	2	55

Como as cadeias dos ésteres constitutivos do biodiesel têm origem nos TG do óleo da palmeira-do-dendê, pode-se assumir que o óleo tem a mesma composição molar do biodiesel. Portanto, não é feita a análise cromatográfica do óleo (AGUDELO; BENJUMEA, 2004; DEPARTMENT OF ENERGY, 2006). Sendo assim, a composição molar, os grupos constitutivos e o número de átomos do óleo da palmeira-do-dendê são mostrados na Tab. 5.3.

Tabela 5.3 - Composição molar, grupos constitutivos e número de átomos das TG constitutivas do óleo da palmeira-do-dendê (AGUDELO; BENJUMEA, 2004).

Triglicéride	%	CH_3	$>\text{CH}_2$	$>\text{CH}-$	$=\text{CH}-$	COO	N_C	N_H	N_O	N_K
Palmítico	41	3	44	1	0	3	51	98	6	155
Oléico	43	3	44	1	6	3	57	104	6	167
Esteárico	5	3	50	1	0	3	57	110	6	173
Linoléico	11	3	38	1	12	3	57	98	6	161

A glicerina é considerada como uma substância pura. Seus grupos constitutivos são apresentados na Tab. 5.4 (MA; HANNA, 1999).

Tabela 5.4 - Grupos constitutivos da glicerina (MA; HANNA, 1999).

>CH ₂	>CH-	OH	N _C	N _H	N _O	N _T
2	1	3	3	8	3	14

5.6.1 Peso molecular e fórmula química das substâncias

O peso molecular das substâncias é calculado usando a eq. (5.44).

$$PM = \sum y_i (12,01N_C + 1,008N_H + 15,9N_O)_i \quad (5-44)$$

A fórmula química equivalente $C_mH_nO_p$ é calculada usando as seguintes relações:

$$m = \sum y_i C_i \quad (5-45)$$

$$n = \sum y_i H_i \quad (5-46)$$

$$p = \sum y_i O_i \quad (5-47)$$

Os resultados do peso molecular e fórmula química equivalente dos compostos orgânicos que participam da produção do biodiesel são apresentados na Tab. 5.5.

Tabela 5.5 - Peso molecular e fórmula química do óleo da palmeira-do-dendê, biodiesel, glicerina e AGL.

Substância	TG	Biodiesel	Glicerina	AGL
Fórmula	C ₅₄ H ₁₀₁ O ₆	C ₁₈ H ₃₅ O ₂	C ₃ H ₈ O ₃	C ₁₇ H ₃₃ O ₂
PM (kg/kmol)	853	285	92	270,8

5.6.2 Cálculo da entalpia das substâncias

A entalpia é determinada pela eq. (5.4), considerando um processo a pressão constante desde o estado de gás ideal até o estado líquido no qual se encontram as substâncias, como dado pela eq. (5.48).

$$h = h_{f,298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - h^R \quad (5-48)$$

O cálculo da entalpia de formação ($h_{f,298K}^o$) é feito empregado a eq. (5.49).

$$h_{f,298K}^o = \sum_i y_i \left(68,29 + \sum_k N_k h_{f,k} \right)_i \quad (5-49)$$

Os valores de contribuição de cada grupo molecular ($h_{f,k}$) são apresentados na última coluna da Tab. 5.6 e os resultados são mostrados na Tab. 5.7.

O valor de C_p é obtido usando o método de contribuição de grupos de Joback, empregando-se a relação:

$$C_p = \sum_i y_i \left(A^! + B^!T + C^!T^2 + D^!T^3 \right)_i \quad (5-50)$$

T deve estar em Kelvin e os coeficientes $A^!$, $B^!$, $C^!$ e $D^!$ são calculados usando as eq. (5.51) até (5.54) (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

$$A^! = \sum_k N_k Cp_{ak} - 37,93 \quad (5-51)$$

$$B^! = \sum_k N_k Cp_{bk} + 210 \quad (5-52)$$

$$C^! = \sum_k N_k Cp_{ck} - 3,91 \times 10^{-4} \quad (5-53)$$

$$D^! = \sum_k N_k Cp_{dk} + 2,06 \times 10^{-7} \quad (5-54)$$

Nas equações anteriores, N_k representa o número de grupos moleculares do tipo k de cada componente da substância. Para o biodiesel, os valores são apresentados na Tab. 5.2, para os TG na Tab. 5.3 e para a glicerina na Tab. 5.4. O termo Cp_k é a contribuição de cada grupo molecular constitutivo da substância. Os valores são mostrados na Tab. 5.6 em unidades de J/mol-K (REID; PRAUSNITZ; POLING, 2000).

Tabela 5.6 - Cp de cada grupo molecular (REID; PRAUSNITZ; POLING, 2000).

Grupo	Cp _{ak}	Cp _{bk}	Cp _{ck}	Cp _{dk}	hf _k
CH3-	1,95 x10 ¹	-8,08 x10 ⁻³	-1,53 x10 ⁻⁴	-9,76 x10 ⁻⁸	-76,45
>CH2	-9,09 x10 ⁻¹	-9,50 x10 ⁻²	5,44 x10 ⁻⁵	1,19 x10 ⁻⁸	-20,64
>CH-	-23	0,24	2,65 x10 ⁻⁴	1,2 x10 ⁻⁸	37,97
=CH-	-8,0 x10 ¹	-1,05 x10 ⁻¹	9,63 x10 ⁻⁵	3,56 x10 ⁻⁸	-337,92
-COO-	2,45 x10 ¹	4,02 x10 ⁻²	4,02 x10 ⁻⁵	-4,52 x10 ⁻⁸	-208,04
OH-	2,57	-6,91 x10 ⁻²	1,77 x10 ⁻⁴	-9,88 x10 ⁻⁸	29,89

Os resultados para os coeficientes A¹, B¹, C¹ e D¹, das quatro substâncias estudadas, são apresentados na Tab. 5.7.

Tabela 5.7 - Valores dos coeficientes do C_p para o óleo, biodiesel e glicerina.

Substância	A ¹ (J/mol K)	B ¹ (J/mol K ²)	C ¹ (J/mol K ³)	D ¹ (J/mol K ⁴)	h _{f,298K} ^o (kJ/kmol)
TG	2,0124 x10 ⁻¹	5,1017	-2,826 x10 ⁻³	5,585 x10 ⁻⁷	-1897576
Biodiesel	3,0027	1,6829	-9,194 x10 ⁻⁴	1,77 x10 ⁻⁷	-661685
AGL	-1,689 x10 ¹	1,69	-1,010 x10 ⁻³	2,05 x10 ⁻⁷	-674035
Glicerina	1,4352 x10 ¹	4,327 x10 ⁻¹	-2,338 x10 ⁻⁴	5,34 x10 ⁻⁸	-567220

O termo (h^R) da eq. (5.48) é calculado empregando a função de discrepância proposta por Lee-Kesler, usando a eq. (5.55) (REID; PRAUSNITZ; POLING, 2000; VAN. W; SONNTAG; BORGNAKKE, 2004).

$$\frac{h^R}{RT_C} = \frac{(h^R)^0}{RT_C} + \omega \frac{(h^R)^1}{RT_C} \quad (5-55)$$

As funções $\frac{(h^R)^0}{RT_C}$ e $\frac{(h^R)^1}{RT_C}$ estão definidas para cada valor da temperatura reduzida (T_r) e pressão reduzida (P_r). O cálculo da temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) é feito por meio do método de contribuição de grupos de Joback, usando as relações (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000):

$$T_c = \sum_i y_i T_{c,i} = \sum_i y_i \left\{ T_{b,i} \left[0,584 + 0,965 \left(\sum_k N_k(tck) \right) - \left(\sum_i N_k(tck) \right)^2 \right]^{-1} \right\}_i \quad (5-56)$$

$$P_c = \sum_i y_i P_{c,i} = \sum_i y_i \left[0,113 + 0,0032N - \sum_k N_k (pck) \right]_i^{-2} \quad (5-57)$$

$T_{b,i}$, representa a temperatura de ebulição da substância à pressão de 1 atm, calculada com a eq. (5.58).

$$T_{bi} = 198 + \sum_k N_k (tbk) \quad (5-58)$$

Os valores das constantes contributivas de cada grupo molecular para calcular T_c , P_c e $T_{b,i}$ são apresentados na Tab. 5.8.

Tabela 5.8 - Constantes para o cálculo da T_c e P_c .

Grupo molecular	tbk	tck	pck	gfk	b_k^{ch} (kJ/mol)
CH3-	23,58	0,0141	-0,0012	-43,96	752,03
>CH2	22,88	0,0189	0	8,42	651,46
>CH-	21,74	0,0164	0,002	58,36	545,27
:CH-	24,96	0,0129	-0,0006	48,53	569,95
COO	81,1	0,0481	0,0005	-301,95	101,15
OH	92,88	0,0741	0,0112	-189,2	-51,34

O fator acêntrico (ω) é obtido usando a eq. (5.59).

$$\omega = - \frac{\ln(P_c / 1.01325) + f^{(0)}}{f^{(1)}} \quad (5-59)$$

Na equação que define o fator acêntrico, $f^{(0)}$ e $f^{(1)}$ são expressões calculadas com as equações seguintes:

$$f^{(0)} = \frac{-5.97616\tau + 1.29874\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.06841\tau^5}{T_{br}} \quad (5-60)$$

$$f^{(1)} = \frac{-5.03365\tau + 1.11505\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5}{T_{br}} \quad (5-61)$$

T_{br} e τ , correspondem às expressões: $T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$; $\tau = 1 - T_{br}$

5.6.3 Cálculo da entropia

A entropia é calculada a partir da eq. (5.5), fazendo-se as mesmas considerações que para o cálculo da entalpia. A eq. (5.62) mostra a expressão utilizada.

$$s = s_{f,298}^0 + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T} + s^R \quad (5-62)$$

Para o cálculo da entropia de formação ($s_{f,298}^0$) emprega-se a relação:

$$s_{f,298}^0 = \frac{h_f^0 - g_f^0}{T_0} \quad (5-63)$$

O termo (g_f^0) representa a energia livre de Gibbs de formação, calculada usando o método de contribuição de grupos de Joback com a expressão:

$$g_f^0 = \sum_i y_i g_{f,i}^0 = \sum_i y_i \left(53.88 + \sum_k N_k \cdot (gfk) \right)_i \quad (5-64)$$

Os valores gfk correspondem à energia livre de Gibbs de cada tipo de molécula constitutiva da substância. Os valores são apresentados na Tab. 5.8. A entropia residual (s^R) da eq. (5.62) é calculada de igual forma que a entalpia residual por meio do método de cálculo de Lee-Kesler, mas usando a eq. (5.65).

$$\frac{s^R}{R} = \frac{(s^R)^0}{R} + \omega \frac{(s^R)^I}{R} \quad (5-65)$$

5.7. CÁLCULO DO PODER CALORÍFICO DOS COMPOSTOS BIOMÁSSICOS

O poder calorífico define o conteúdo energético de um combustível e pode ser obtido experimentalmente ou em forma analítica sempre que seja conhecida a composição química elementar da substância. Neste trabalho é usada a correlação da eq. (5.66) para obter o poder calorífico superior (PCS) da biomassa (CHANNIWALA; PARIKH, 2002).

$$PCS = 349,1C + 11783H + 1005S - 103,4O - 15,1N - 21,1A \quad (5-66)$$

Onde C, H, S, O, N e A, são respectivamente as porcentagens mássicos de: carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio e cinzas no combustível. A correlação pode ser usada quando as porcentagens dos componentes encontram-se entre os valores seguintes:

$$0,00\% \leq C \leq 92,25\%$$

$$0,43\% \leq H \leq 25,15\%$$

$$0,00\% \leq O \leq 50,00\%$$

$$0,00\% \leq N \leq 5,60\%$$

$$0,00\% \leq S \leq 94,08\%$$

$$0,00\% \leq A \leq 71,4\%$$

O valor obtido para o PCS está entre 4.745 e 55.345 kJ/kg. Como os tipos de biomassa estudados neste trabalho se encontram entre os valores limites para calcular o PCS, esta será a única expressão usada.

O poder calorífico inferior (PCI) é calculado assumindo-se que a água formada do hidrogênio que faz parte da composição do combustível encontra-se na fase vapor. Ainda que existam muitas correlações na literatura, neste trabalho será usada a correlação apresentada na eq. (5.67) (BARBOSA; E, 1997).

$$PCI = PCS - 0,0894 \times 2442,3H \quad (5-67)$$

O valor 2.442,3 kJ/kg corresponde à entalpia de vaporização da água à pressão de 1 bar. As correlações anteriores também são usadas para calcular a exergia química dos compostos biomássicos (b_{ch}), como cana-de-açúcar, bagaço, fruta, casca e polpa da banana, pedúnculo dos cachos da banana, fibra e óleo da palmeira-do-dendê e biodiesel, entre outras.

5.8. CÁLCULO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS BIOMÁSSICOS

Quando se apresentam reações químicas é necessário conhecer a entalpia de formação para realizar o balanço energético dos processos. Neste trabalho são estudados vários processos onde ocorrem reações químicas que envolvem a conversão de biomassa. Pode-se citar hidrólise, fermentação, transesterificação e combustão como exemplos destes processos. Para os diferentes tipos de biomassa usada a entalpia de formação será calculada conforme a eq. (5.68) (LI, et al., 2004).

$$\Delta h_{f,298}^0 = PCS - (327,63C + 1.417,94H + 92,57S + 158,67H_2O) \quad (5-68)$$

O PCS deve ter unidades em kJ/kg e os valores para C , H , S , H_2O devem estar em porcentagem. A relação anterior assume que apenas CO_2 , SO_2 e H_2O são produtos da combustão. Para os quatro compostos orgânicos básicos na produção do biodiesel (TG da palmeira-do-dendê, AGL, biodiesel e glicerina), $\Delta h_{f,298}^0$ também foi calculado por este método, corroborando os resultados obtidos do método de contribuição de grupos. As diferenças nos resultados encontram-se dentro um intervalo de 1% de diferença.

Para outras substâncias usadas, como CaO , H_2SO_4 , $NaOH$, Na_2SO_4 , os dados foram obtidos de diferentes tabelas físico-químicas (BAUDI, 1996; DUARTE. T, 1998; MORAN; SHAPIRO, 2006; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987; VAN. W; SONNTAG; BORGNAKKE, 2004; WADE, 2004).

Para substâncias como vapor de água, metanol, etanol e gases ideais como CO_2 , H_2O , O_2 e N_2 , as propriedades foram obtidas das bibliotecas de propriedades do aplicativo Engineering Equation Solver (EES) (KLEIN; ALVARADO, 2007).

5.9. CÁLCULO DA EXERGIA QUÍMICA

A exergia química dos compostos biomássicos é calculada pela eq. (5.69) (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

$$b^{CH} = \beta PCI \quad (5-69)$$

O coeficiente β tem diferentes expressões dependendo da fase e composição química das substâncias. Para biomassa em fase sólida composta de C, O e H, como o bagaço da cana-de-açúcar, a banana, casca da banana, polpa da banana, material lignocelulósico da bananeira, a fibra dos frutos do óleo da palmeira-do-dendê entre outros, será usada a expressão (SZARGUT, 2005):

$$\beta = \frac{\left(1,0438 + 0,1882 \frac{H}{C} - 0,2509 \left(1 + 0,7256 \frac{H}{C}\right)\right)}{\left(1 - 0,3035 \frac{O}{C}\right)} \quad (5-70)$$

Para as substâncias biomássicas líquidas, como o biodiesel, glicerina AGL e TG, será usada a eq. (5.71).

$$\beta = 1,0374 + 0,0159 \frac{H}{C} + 0,0567 \frac{O}{C} \quad (5-71)$$

Para misturas de substâncias como água-sacarose, água-glucose, água etanol, água metanol, calcula-se b^{CH} com a relação:

$$b^{CH} = \sum_i x_i b_i^{CH} + RT_0 \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (5-72)$$

Para os quatro compostos orgânicos básicos na produção do biodiesel (TG do óleo da palmeira-do-dendê e AGL, biodiesel e glicerina), b^{CH} também foi calculado pelo método de contribuição de grupos, fazendo uso da eq. (5.73) (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

$$b^{CH} = \sum_i y_i b_i^{CH} = \sum_i y_i \left(\sum_k N_k b_k^{ch} \right)_i \quad (5-73)$$

Os valores contributivos de cada grupo molecular são apresentados na Tab. 5.8. A diferença nos resultados pelos dois métodos descritos (contribuição de grupos e PCI) encontra-se no intervalo do 1,5%.

6. AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO A PALMEIRA-DO-DENDÊ

A palmeira-do-dendê é uma planta que cresce em regiões de até 500 m acima do nível do mar, em regiões tropicais dentro da faixa dos 5° de latitude norte e sul do eixo do Equador, e temperaturas entre 25-33°C (MINGORANCE; MINELLI; LE, 2004). Estas condições climáticas existem na Colômbia e no norte do Brasil, sendo que atualmente na Colômbia 46.871 ha estão sendo cultivados, com projeção a ter 187.484 ha em 2020, com o objetivo de produzir tanto óleo como biodiesel (ARIAS, 2006).

O fruto da palmeira-do-dendê é submetido a uma cadeia de processos que pode ser dividida em quatro volumes de controle: cultivo dos CFF, separação ou extração do óleo, produção do biodiesel e a planta de utilidades que produz o calor e a energia elétrica usados nos processos. Neste capítulo, será feita a análise exergética aos volumes de extração do óleo, biodiesel e planta de utilidades.

Os dados do cultivo da palmeira-do-dendê, a configuração da planta de extração do óleo e os dados para fazer os balanços de massa, energia e exergia foram obtidos da planta de processamento de óleo Aceites S.A. (HERRERA, 2008). Os dados foram corroborados com outras configurações de processos industriais (ARRIETA, et al., 2007; BASIRON, 2005). A cadeia total de processos usados para a obtenção do biodiesel, considerando desde o cultivo, pode ser observada na Fig. 6.1. A seguir, será feita uma descrição de cada processo.

6.1. CULTIVO E TRANSPORTE DA FRUTA

No cultivo da palmeira-do-dendê são usados fertilizantes químicos e praguicidas; além disso, o cultivo requer irrigação permanente. Deste modo, as plantações estão localizadas em terras com boa disponibilidade de água. O consumo dos principais insumos usados no cultivo e a biomassa produzida é apresentado na Tab. 6.1 (HERRERA, 2008).

Para o transporte dos CFF até a planta extratora, usam-se cabos especiais espalhados pela plantação. Nos cabos são pendurados veículos manuais dirigidos pelos trabalhadores da

plantação, desta forma é aproveitado o plano do terreno para evitar o uso de combustíveis fósseis no transporte e prevenir danos no fruto que diminuam sua qualidade.

Tabela 6.1 – Insumos usados e produção de biomassa no cultivo da palmeira-do-dendê (kg/ha-ano) (HERRERA, 2008).

Fertilizantes e combustíveis		Biomassa produzida	
CH ₄ ON ₂	450	CFF	25.000-30.000
KCL	580		
(NH ₃) ₂ PO ₄	70	Fruto	79% do CFF
B	2		
Zn	2	Folhagem	5.000-6.000
Mg	15		
C ₁₉ H ₃₉ NO	4,3	Total	30.000-36.000
Gasolina	26		

A gasolina é usada na aspersão via aérea do praguicida C₁₉H₃₉ NO. A folhagem das palmeiras é deixada no campo como material protetor do solo.

6.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO OU SEPARAÇÃO DO ÓLEO

Os CFF chegam até a planta para seu processamento. Os principais sub-processos para a obtenção do óleo são descritos a seguir.

6.2.1 Esterilização

A esterilização é a primeira e mais importante etapa do processo de obtenção do óleo. Tem quatro objetivos básicos:

- Prevenir a formação dos AGL no óleo por reações enzimáticas;
- Facilitar a separação entre o fruto e o pedúnculo dos CFF;
- Preparar a fruta para a extração posterior do óleo;
- Desprender as nozes contidas dentro dos frutos para facilitar sua recuperação.

6.2.2 Debulhação

Após a esterilização dos CFF, os frutos são separados dos pedúnculos aos quais estão aderidos. Os pedúnculos separados são misturados com resíduos de outros processos, como as

cinzas obtidas da caldeira, para serem processados na planta de compostagem. Nesta planta é produzido adubo orgânico, que diminui a necessidade de produtos químicos no cultivo.

Figura 6.1 - Descrição do processo de produção de biodiesel.

6.2.3 Digestão

Na digestão é feito o aquecimento ou acondicionamento dos frutos para facilitar a prensagem e extração posterior do óleo. Como agente energético é usado vapor.

6.2.4 Extração do óleo

Tem como finalidade separar o óleo do mesocarpo carnosos do fruto. Da extração são obtidas duas fases: uma fase líquida composta pelo óleo e a borra, conhecida como óleo cru ou licor de prensa, e uma fase sólida chamada torta da prensa, composta pela fibra e as nozes.

6.2.5 Clarificação

O objetivo desta fase do processo é produzir o óleo refinado. O óleo cru obtido na extração passa por uma série de equipamentos que permitem a produção de um óleo com uma umidade de 0,1 % e um conteúdo de AGL entre 2% e 4%. A borra obtida na clarificação vai até uma planta de tratamento de resíduos para separar os sólidos da água. Os sólidos são posteriormente conduzidos até a planta de compostagem, e a água vai para a planta de tratamento de águas residuais.

6.2.6 Tratamento da torta de prensa

Da torta retirada da extração o fruto é separada a fibra ou mesocarpo das nozes, que fica como resíduo e será utilizada como combustível na planta de utilidades. As nozes posteriormente são descascadas. A casca, separada das nozes, também é usada como combustível e a amêndoa, usada para produzir o óleo de palmiste.

6.3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O óleo extraído do mesocarpo do fruto é conduzido até a planta de produção de biodiesel para sua transformação através dos processos descritos a seguir e apresentados na parte final da Fig. 6.1.

6.3.1 Mistura do catalisador com o álcool

O primeiro passo na produção do biodiesel é a mistura do metanol com o catalisador (NaOH). Quando as duas substâncias são combinadas ocorre uma reação exotérmica que conduz à formação de água ($\text{CH}_3\text{-OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$). Entretanto, a quantidade de água formada não afeta o processo de transesterificação. Quando o óleo refinado (RBD) está livre

de AGL, necessita-se de uma relação molar 6:1 entre o metanol e o óleo. No entanto, quando o óleo tem conteúdos entre 2 e 5% de AGL em peso, precisa-se de metanol em excesso até uma relação molar de 12:1, como foi descrito no capítulo 4. Além disso, é necessário uma quantidade adicional do catalisador porque os AGL reagem com o mesmo formando sabão ($\text{AGL} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Sabão} + \text{H}_2\text{O}$).

6.3.2 Transesterificação

O segundo e principal passo no processo de obtenção do biodiesel é submeter o óleo à reação de transesterificação ($\text{TG} + 3\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{NaOH}} 3\text{ME} + \text{G}$). Quando a reação termina, o conteúdo do reator é separado em duas fases: uma rica em metilésteres (ME) ou biodiesel e outra rica em glicerol.

6.3.3 Purificação do biodiesel

Depois da separação, a fase rica em ME é lavada com água em abundância. O biodiesel posteriormente é submetido a um processo de secagem a vácuo para remover a quantidade remanescente da água. No passo seguinte, o biodiesel é armazenado. De outro lado, a mistura de água e metanol passa por um processo de destilação para recuperar o metanol em excesso. A água recuperada é enviada até a planta de tratamento de água, para posteriormente ser reutilizada no processo.

6.3.4 Purificação da glicerina

A fase rica em glicerol é neutralizada mediante a adição de H_2SO_4 diluído para dividir o sabão formado ($\text{Sabão} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AGL} + \text{Na}_2\text{SO}_4$). Da purificação restam três subprodutos: a glicerina, os AGL e Na_2SO_4 .

Todo o álcool recuperado é aproveitado no processo. A glicerina pode ser comercializada na indústria química, ou em último caso poderia ser usada como combustível. Os AGL são comercializados na indústria alimentícia, mas no futuro existe a possibilidade de serem usados para produzir biodiesel por meio da reação de esterificação de Fisher. O sal formado (Na_2SO_4) é enviado até a planta de compostagem e a água vai à planta de tratamento de águas residuais.

6.4. ANÁLISE EXERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O processo de produção de biodiesel usando o fruto da palmeira-do-dendê é dividido em três volumes de controle: extração do óleo, produção do biodiesel e a planta de utilidades. A planta de tratamento dos resíduos não será avaliada neste capítulo. Esta análise será feita em um capítulo posterior, o da análise exergo-ambiental. Os programas de cálculo foram feitos usando o software EES “Engineering Equation Solver”, (KLEIN; ALVARADO, 2007).

6.4.1 Análise exergética da produção do óleo

O processo de produção do óleo pode ser classificado como um processo de separação das substâncias componentes dos CFF. Porém, também se apresenta uma reação química indesejável de conversão dos TG do óleo em AGL, que posteriormente diminui o rendimento na produção do biodiesel. A planta de produção e os principais equipamentos pelos quais passam os CFF até chegar aos produtos finais é apresentada na Fig. 6.2.

O esterilizador é um cilindro horizontal fechado que usa vapor injetado diretamente para aquecer os CFF. O ciclo de esterilização é feito em quatro passos:

- Durante 5 minutos a uma pressão de 2,7 bar;
- Durante 10 minutos a uma pressão de 3,4 bar;
- Outros 25 minutos a uma pressão de 2,7 bar;
- Finalmente até 2,4 bar por outros 20 minutos.

O ciclo total da esterilização dura 60 minutos com um consumo de vapor entre 180 e 190 kg/t-CFF.

Em seguida, os CFF passam à equipe debulhadora para separar o pedúnculo do fruto. O debulhador consiste de um tambor rotatório girando entre 20-25 rpm, exposto a vibração e pancadas suaves.

O digestor facilita a extração posterior do óleo, constituído de um cilindro vertical provido de um eixo central que movimenta braços em rotações entre 25 e 30 rpm. No digestor, os frutos são aquecidos até 95-100 °C usando vapor injetado diretamente durante 20 minutos. O consumo do vapor no digestor está entre 72-75 kg/t fruta.

A extração é realizada em prensas de parafusos sem fim. O extrator consiste de dois parafusos e uma caixa horizontal furada por onde passa o licor de prensa para ser clarificado. Ao final dos parafusos é obtida a torta de prensa. Nesta parte do processo, apresenta-se o maior consumo de energia elétrica da planta, calculado em 9 kWh/t-CFF (BASIRON, 2005).

O licor de prensa ou óleo cru tem uma composição aproximada de 50,0% óleo, 40,0% água e 10,0% sólidos em suspensão. Inicialmente, o licor passa por uma peneira para retirar o material fibroso e posteriormente, por um conjunto de tanques de decantação para separar o óleo da borra. Ao final, o óleo é levado até um purificador centrífugo, seguido de um secador a vácuo para ser finalmente bombeado até o tanque de armazenamento.

Figura 6.2 - Planta de extração do óleo da palmeira-do-dendê.

A torta retirada na extração é conduzida até uma coluna pneumática. Uma corrente de ar ascendente a 6 m/s deixa em suspensão a fibra, que é separada pela parte superior do ciclone e as nozes são tiradas pelo fundo do equipamento.

A casca das nozes é desprendida da amêndoa usando um fragmentador centrífugo, e a amêndoa é posteriormente seca e armazenada para produzir o óleo de palmiste. Todos os resíduos líquidos como: os condensados da esterilização, a digestão, e a borra são enviados para a planta de tratamento de água residual.

O balanço de massa do tratamento do óleo, assim como o consumo de vapor e eletricidade (resultado do balanço de energia) tomando como base uma tonelada de CFF é apresentado na Tab. 6.2.

Tabela 6.2 - Balanço de massa da planta de tratamento do óleo (kg/t-CFF).

Entradas		Saídas	
Biomassa seca	510,0	Pedúnculo	73,4
		Fibra	104,8
		Casca	52,4
		Amêndoa	52,4
		Sólidos	17,5
		Óleo	209,5
Água	490,0	Água	664,6
Vapor (kg)	444,6	Condensados	270,0
Eletricidade (kJ)	90.000		

Vários resultados da Tab. 6.1 merecem especial consideração:

- Os CFF têm uma umidade de 49,0%;
- O óleo útil para a produção de biodiesel representa 20,95% dos CFF, ou 41,1% da biomassa seca;
- 3,5% do óleo é convertido em AG, que não tem utilidade para a produção de biodiesel;
- Os condensados recuperados no tratamento do óleo (270 kg/t-CFF) não correspondem com o vapor usado (444,6 kg/t-CFF) porque nos processos de esterilização e debulhação o vapor é aplicado diretamente aos CFF, ficando misturado com a água da biomassa;

- O consumo elétrico da planta é equivalente a 25kW-h/t-CFF sendo a maior parte consumida no extrator.

O balanço de exergia aplicado à planta de produção do óleo é dado pela eq. (6.1).

$$B_{CFF} + B_V + B_W = B_P + B_{SP} + B_R + B_C + B_D \quad (6-1)$$

- Como produtos (B_P) são contabilizados os TG no óleo e a amêndoa;
- Como subprodutos (B_{SP}) o pedúnculo, a fibra e a casca;
- Como resíduos (B_R) a borra e os AG produto da degradação do óleo.

Todos os subprodutos têm utilidade na mesma planta, seja como material para produzir adubo orgânico ou como combustível nas caldeiras. Os termos do balanço exergético da planta de tratamento do óleo baseado na eq. (6.1), podem ser observados na Tab. 6.3.

Tabela 6.3 - Balanço exergético da planta de produção do óleo (kJ/t CFF).

Entradas		Saídas	
B_{CFF}	$1,608 \times 10^7$	B_P	TG $8,104 \times 10^6$
			TG (amêndoa) $2,079 \times 10^6$
		B_{SP}	Pedúnculo $1,64 \times 10^6$
			Fibra $2,298 \times 10^6$
			Casca $1,128 \times 10^6$
		B_R	Borra 507.414
			AG 274.631
B_V	530.222	B_C	323.921
B_W	90.000	B_D	345.256

A exergia específica dos compostos de origem biomássica foi calculada seguindo o procedimento apresentado na seção 5.9. Para os TG e AG a composição química está apresentada na Tab. 5.5 ($C_{54}H_{101}O_6$ para os TG e $C_{17}H_{33}O_2$ para os AG). O PCI foi calculado baseado na eq. (5.67) e o fator β na eq. (5.71). A exergia específica da biomassa sólida (pedúnculo, fibra e casca) foi calculada com base na seguinte composição química: C=48,15%, H=7,75, O=40,8%, A=3,3%. Isto permite calcular o PCI baseado na eq. (5.67) e o fator β baseado na eq. (5.70). A exergia específica dos CFF foi calculada como uma mistura de seus compostos baseado na eq (5.72). A exergia específica do vapor e condensado considera a parcela da exergia física e química.

A distribuição percentual da exergia dos termos de entrada entre os termos de saída no tratamento do óleo pode ser observada na Fig. 6.3. Da exergia de saída, pode ser usada tanto a exergia dos produtos como os subprodutos (92,83%). A exergia destruída (2,1%) tem três componentes: a exergia física do vapor, o trabalho mecânico e a destruição pela conversão dos TG em AGL. A baixa porcentagem na exergia destruída pode ser explicada porque o tratamento do óleo é um processo de separação de substâncias onde a exergia destruída na reação de conversão das TG em AGL é baixa.

Figura 6.3 - Distribuição percentual da exergia de entrada na planta de extração do óleo.

O critério de eficiência exergética ($\eta_{B,O}$) usado para avaliar a planta está baseado na eq. (6.2). Considera como fator principal o uso de vapor e trabalho mecânico para a separação das substâncias dos CFF sem considerar a reação química, produto da conversão dos TG em AG.

$$\eta_{B,O} = \frac{(B_P + B_{SP} + B_R + B_{H_2O}) - B_{CFF}}{\Delta B_V + B_W} \quad (6-2)$$

O termo B_{H_2O} corresponde à exergia da água perdida por evaporação no tratamento da torta de prensa no ciclone, o secador da amêndoa e o fragmentador da planta. ΔB_V , corresponde à exergia física do vapor usada no processo. Definida desta forma, a $\eta_{B,O}$ alcança o valor de 46,8%. Várias considerações podem ser feitas tentando melhorar a eficiência do processo:

- Diminuir o consumo de vapor especialmente modificando os processos de esterilização e digestão para recuperar os condensados;
- Diminuir o consumo de potência mecânica especialmente na extração do óleo;
- Diminuir a conversão dos TG em AGL até alcançar óleo refinado (RBD). Isto poderia ser feito diminuindo o tempo na esterilização para prevenir reações enzimáticas;
- Aumentar a quantidade do óleo na fruta por meio de processos biotecnológicos.

6.4.2 Análise exergética da produção de biodiesel

No processo de produção de biodiesel acontecem tanto reações químicas como processos de separação. A principal reação que se apresenta é a reação de transesterificação. Contudo, outras reações acontecem, como a liberação dos AGL e a formação de Na_2SO_4 na neutralização da glicerina. O processo de separação apresenta-se na recuperação do metanol em excesso.

Como já foi feita uma descrição do processo, aqui será mostrada a configuração da planta, os equipamentos usados e os dados das principais variáveis. A planta de produção de biodiesel pode ser observada na Fig. 6.4. Tanto o reator para misturar o catalisador e o metanol como o reator para a transesterificação requerem agitação permanente a 45 rpm. Além disso, a mistura para produzir biodiesel deve ser aquecida até 60 °C durante 1 hora, requerendo vapor (fornecido a 2,6 bar).

Depois que ocorre a reação, os produtos são separados por decantação, aproveitando a diferença de densidades e baixa reatividade entre os compostos. Na parte superior do reator, a fase rica em ME também contém parte do catalisador e álcool em excesso. A fase rica em glicerol, que fica no fundo do reator, tem a maior parte do catalisador, álcool, o sabão formado pela presença dos AGL e a água formada nas reações.

O biodiesel posteriormente é lavado com água abundante para separar o metanol, aproveitando a afinidade química entre as duas substâncias. Na lavagem são usadas aspersões para garantir um bom contato entre as partículas de água e do ME. Do processo fica o biodiesel com uma umidade perto de 2,0%. Por conseguinte, é necessário sua secagem, que é feita por evaporação usando vapor e agitação moderada a 15 rpm. A recuperação do metanol é feita por destilação consumindo vapor no processo.

A neutralização do glicerol precisa de aquecimento até 50°C durante ½ hora e agitação moderada a 20 rpm. No processo é usado H_2SO_4 para neutralizar a saponificação que acontece entre os AGL e o catalisador durante a transesterificação. Desta forma são liberados os AGL e formado o sal Na_2SO_4 .

Figura 6.4 - Planta de produção de biodiesel.

Após a neutralização, os AGL formados são retirados pela parte superior do reator, aproveitando sua insolubilidade e menor densidade. O sal precipita no fundo do reator, por onde é retirado, para depois ser filtrado e usado na planta de compostagem. Como passo final, o glicerol é purificado para recuperar parte do metanol em excesso. Ao fim, fica como subproduto a glicerina, com uma pureza perto de 96%.

Os balanços de massa tomando a planta de produção de biodiesel como volume de controle, assim como o consumo de vapor e eletricidade, usando uma tonelada dos CFF como base de cálculo é apresentado na Tab. 6.4. Os resultados são continuação da planta extratora do óleo; desta maneira, a quantidade de óleo obtido na extração (209,5 kg/t-CFF) é usada na planta de biodiesel.

Tabela 6.4 - Balanço de massa da planta de produção de biodiesel (kg/t-CFF).

Entradas		Saídas	
Óleo	209,5	Biodiesel	200,1
CH ₃ OH	92,2	Glicerina	22,2
NaOH	2,4	CH ₃ OH	70,0
H ₂ SO ₄	3,0	AGL	7,3
		Na ₂ SO ₄	4,3
H ₂ O (lavagem)	84,0	H ₂ O (lavagem)	75,6
Elettricidade (kJ)	3.771	Resíduos	3,2
Vapor (kg)	167,1	Condensados	167,1

Várias considerações podem ser feitas com relação aos resultados da Tab. 6.4:

- Diferentemente do que acontece com a produção do óleo, o vapor usado em todos os processos é recuperado e conduzido até a planta de utilidades;
- Parte da água de lavagem do biodiesel é perdida por evaporação;
- O conteúdo dos TG do óleo é de 202,2 kg/t-CFF (diferença entre o óleo e os AG). Assim, a relação de conversão de TG em biodiesel é de 98,96%.
- A produção do biodiesel é de 200,1 kg/t-CFF. Tomando a biomassa seca, a relação é de 392 kg/t-CFF secos.
- O consumo mássico de NaOH e H₂SO₄ é relativamente baixo, e todas as saídas tem alguma utilidade.

O balanço de exergia, considerando a exergia de todos os fluxos que entram e saem da planta, pode ser observado na eq. (6.3)

$$B_O + B_{In} + B_V + B_{H_2O} + B_W = B_P + B_{Sp} + B_R + B_C + B_D \quad (6-3)$$

As correntes de entradas são classificadas da seguinte maneira: B_O é a exergia do óleo, B_{In} , a exergia dos insumos usados na planta (CH₃OH, NaOH e H₂SO₄), B_{H_2O} , a água de lavagem, vapor e trabalho mecânico. Como produto é considerado o biodiesel e como subprodutos a glicerina, AGL, Na₂SO₄ e o CH₃OH recuperado. Na Tab. 6.5 são apresentados os termos do balanço de exergia.

Tabela 6.5 - Balanço exergetico da planta de produção de biodiesel (kJ/t-CFF).

Entradas			Saídas		
B_O	8,379x10 ⁶		B_P	Biodiesel	8,093x10 ⁶
B_{In}	CH ₃ OH	2,07x10 ⁶	B_{Sp}	Glicerina	410.208
	NaOH	4.522		AGL	274.831
	H ₂ SO ₄	77.631		CH ₃ OH	1,571x10 ⁶
				Na ₂ SO ₄	1.241
B_{H_2O}	45.990		B_R	Água	41.391
B_V	199.715		B_C		103.025
B_W	11.340		B_D		221.113

Embora a glicerina e os AGL tenham valor exergetico, não é o objetivo sua produção; são, portanto, considerados subprodutos. A exergia especifica do biodiesel e glicerina foi calculada com o mesmo procedimento utilizado para os TG e AG. A composição química foi apresentada na Tab. 5.5 (C₁₈H₃₅O₂ para o biodiesel e C₃H₈O₃ para a glicerina), o PCI foi calculado baseado na eq. (5.66) e o fator β na eq. (5.71). Para a exergia especifica dos insumos, foram usados valores obtidos na bibliografia (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

Os resultados da Tab. 6.5 podem ser mais bem entendidos fazendo a distribuição percentual da exergia na saída da planta de produção de biodiesel, como é apresentada na Fig. 6.5. A reação química da transesterificação pode ser considerada reversível, portanto a exergia destruída é baixa. Considerando que os subprodutos podem ser usados, a exergia útil seria de 96,6%.

Figura 6.5 - Distribuição percentual da exergia de entrada na planta de produção de biodiesel.

A definição de eficiência exergética usada para avaliar a planta de biodiesel ($\eta_{B,B}$) é mostrada na eq. (6.4). O critério tenta avaliar especialmente o que acontece na reação química de acordo com a definição geral apresentada na eq. (3.20) (GONG; WALL, 1997; TSATSARONIS; PARK, 2002).

$$\eta_{B,B} = \frac{B_P}{B_O + B_{In} + \Delta B_V + \Delta B_{CH_3OH} + B_W + \Delta B_{H_2O}} \quad (6-4)$$

ΔB_{CH_3OH} corresponde à exergia do metanol consumido na reação de transesterificação, e ΔB_{H_2O} à exergia da água evaporada na lavagem do biodiesel. O resultado obtido de eficiência exergética é de 90,0 %, valor que pode ser considerado alto.

Encontra-se explicação para este valor na baixa destruição de exergia na planta, especialmente na reação de transesterificação. Além disso, o valor da exergia física do vapor e mecânica de bombas e agitadores é pequeno comparado com a exergia química do biodiesel.

Se forem considerados os subprodutos como produtos (por serem também úteis na planta), a eficiência exergética seria de 97,7 %, fato que pode ser explicado pela baixa destruição de exergia nas reações químicas que acontecem no processo. Algumas considerações podem ser feitas com o intuito de aumentar a eficiência:

- Diminuir a temperatura e tempo de agitação, para reduzir o consumo de vapor e trabalho mecânico;
- Diminuir o conteúdo de AGL no óleo. Isto tem como consequência o aumento do biodiesel produzido e redução do uso de excesso de CH_3OH , do consumo do catalisador (NaOH) e do agente neutralizador (H_2SO_4).

6.5. ANÁLISE EXERGÉTICA DA PLANTA DE UTILIDADES

A planta de utilidades gera a energia elétrica e o vapor usados nos processos. A modelagem é feita levando-se em conta as mesmas considerações para todos os processos de produção de biocombustíveis com o objetivo de fazer comparações. Os parâmetros para o vapor produzido

na caldeira de alta pressão expandido na turbina são de 28 bar e 380 °C. É usada uma turbina de contrapressão a 2,6 bar, com eficiência isentrópica de 70,0% (PELLEGRINI, 2009).

Como os processos tanto de produção do óleo como biodiesel consomem uma quantidade de vapor maior que a produzida na geração elétrica, é preciso outra caldeira de baixa pressão que opera a 10 bar para produzir o vapor saturado restante. Um esquema da planta de cogeração pode ser observado na Fig. 6.6.

Figura 6.6 - Planta de utilidades para produzir óleo e biodiesel.

Como combustível usa-se a fibra e a casca. Como o vapor usado na esterilização e digestão é injetado diretamente, necessita-se de água de reposição, que chega da planta de tratamento de água. Os termos que constituem o balanço de exergia são apresentados na eq. (6.5).

$$B_{Bio} + B_C = B_V + B_W + B_G + B_D \quad (6-5)$$

Os balanços de massa e de exergia, são apresentados na Fig. 6. 7.

Figura 6.7 - Balanço de massa e exergia da planta de utilidades (kg e kJ/kg-CFF).

O vapor e a energia elétrica produzidos são as quantidades utilizadas nas plantas de produção do óleo e biodiesel. Considera-se que os gases de combustão são uma mistura de gases ideais. Portanto, foram utilizadas as eq. (5.10) e eq. (5.11) para o cálculo da exergia física e a eq. (5.72) para a exergia química.

Fazendo uma distribuição percentual da exergia de saída da planta de utilidades, chega-se à Fig. 6.8. Nela são indicadas: a exergia dos gases de combustão (B_G), a exergia líquida do vapor (ΔB_V), a energia elétrica gerada (B_W) e a destruição de exergia (B_D).

Figura 6.8 - Distribuição percentual da exergia de saída na planta de utilidades.

Na Fig. 6.8 pode ser observada a alta destruição de exergia. Como a exergia dos gases de combustão não é utilizada, também termina como exergia destruída, chegando-se ao valor de 85,8%.

O rendimento exergético da planta de utilidades é dado pela eq. (6.6).

$$\eta_{B,U} = \frac{\Delta B_V + B_W}{B_{Bio}} \quad (6-6)$$

O resultado da eficiência exergética da planta de utilidades ($\eta_{B,U}$) é de 14,3%, representado no efeito útil do vapor e energia elétrica. A baixa eficiência exergética tem explicação principalmente pela alta destruição de exergia na reação de combustão e a diferença de temperatura entre os gases de combustão na fornalha e a temperatura do vapor obtido. Esta eficiência poderia ser melhorada, entre outras opções, com as seguintes modificações:

- Aumento dos parâmetros de pressão e temperatura na caldeira de geração;
- Uso de turbinas mais eficientes;
- Redução da umidade da biomassa;
- Redução da temperatura dos gases de combustão.

Do processo total sobram 100,5 kg/kg-CFF de biomassa seca provenientes do pedúnculo e dos sólidos da borra da extração do óleo. Esta biomassa é conduzida até a planta de compostagem para ser processada conjuntamente com as cinzas da caldeira e o Na_2SO_4 para produzir adubo orgânico.

Uma análise global ou conjunta dos três processos (extração do óleo, produção de biodiesel e planta de utilidades), desde a entrada dos CFF até a obtenção do biodiesel será feita no capítulo 9, após serem estudados os demais processos.

7. AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DA PRODUÇÃO DE ETANOL USANDO AMIDO E MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

A bananeira é uma planta que cresce em regiões tropicais entre 0 e 15° de latitude norte e sul e até 300 m acima do nível do mar, produzindo frutos 17 meses após ser semeada. Na Colômbia, são cultivados 42.000 ha de banana tipo *Cavendish*. Do total da produção, o 10 % que corresponde a quase 850.000 t de banana por ano não passam pelo controle de qualidade, ficando como resíduos do processo e gerando problemas ambientais (ESPINAL. G; MARTINEZ. C; PEÑA. M, 2005). Esta banana de resíduo junto com os pedúnculos dos cachos será usada como matéria prima para a produção de etanol.

7.1. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO

O cultivo da banana é baseado num sistema parecido à soca, ou seja, depois do corte do cacho da fruta, o talho no qual ele cresceu serve como alimento para uma nova planta onde cresce um novo cacho. Isto é, “o pai serve de alimento ao filho.” No cultivo da fruta são utilizados fertilizantes, pesticidas e combustíveis. As quantidades dos insumos usados no cultivo, assim como a biomassa produzida são apresentadas na Tab. 7.1. O cultivo da bananeira consome uma grande quantidade de fertilizantes e pesticidas, uma vez que se trata de uma planta suscetível a muitas pragas.

Tabela 7.1 - Insumos usados no cultivo da bananeira kg/ha-ano (BOHÓRQUEZ; HERRERA, 2005).

Fertilizantes e combustíveis		Biomassa seca produzida	
CH₄ON₂	625	Banana	12.972
KCL	850		
(NH₃)₂PO₄	100		
NH₃SO₄	75	Pedúnculo	372
B	2		
Zn	3		
Mg	18	Talho	4.670
C₁₉H₃₉NO	10		
Óleo	120		
Gasolina	14	Total	18.014

Da banana, 73,4% é polpa e o resto é casca. O talho não é considerado para seu processamento e é deixado no campo como material vegetal de recobrimento.

São estudadas três rotas possíveis de hidrólise para produzir glucose. A escolha depende do tipo de biomassa a ser usada:

- Hidrólise ácida da banana aproveitando o amido tanto da polpa como da casca;
- Hidrólise ácida da polpa da fruta para aproveitar o conteúdo de amido. Neste caso a banana é descascada e a casca é usada como combustível;
- Hidrólise enzimática do pedúnculo separado dos cachos para aproveitar o conteúdo de material celulósico.

A caracterização química dos compostos da biomassa usada, assim como os valores de C_P , PCS e PCI são apresentados na Tab. 9.2.

Tabela 7.2 – Caracterização química, PCS, PCI e C_P a 298 K, da biomassa da banana (HOYOS; PÉREZ, 2005; MONTES.V; TORREZ. C, 2004).

Matéria prima	Polpa	Banana	Casca	Pedúnculo
Composição (w/w)				
Umidade $\pm 1,1\%$	74,6	79,0	89,1	93,6
Biomassa seca $\pm 1,1\%$	25,4	21,0	10,9	6,4
*Celulose $\pm 0,6\%$	-	4,0	13,2	32,1
*Hemicelulose $\pm 2,2\%$	-	4,4	14,8	8,8
*Amido $\pm 1,1\%$	80,2	71,9	39,9	1,13
*Lignina $\pm 0,6\%$		4,2	14,0	19,0
*Açúcares $\pm 0,6\%$	4,3	3,0	-	-
Composição elementar (%)				
C $\pm 0,6\%$	40,5	41,0	41,6	39,9
H $\pm 0,6\%$	6,9	6,6	6,0	5,8
O $\pm 0,6\%$	49,2	47,4	43,0	42,8
Cinza $\pm 0,6\%$	3,4	5,3	9,4	11,5
C_P (kJ/kg-K) $\pm 0,9\%$	1,67	1,75	1,93	2,61
PCS (kJ/ kg)	17.182	17.189	17.146	16.338
PCI (kJ/ kg)	15.675	15.748	15.836	15.071

* Porcentagem em base seca.

O PCS foi obtido usando a eq. (5.66) e o PCI a eq. (5.67). Várias considerações podem ser feitas da Tab 7.2:

- A biomassa apresenta alta umidade, especialmente o pedúnculo;
- A polpa apresenta o maior conteúdo de amido (80,2%) e açúcares, sendo a matéria prima que apresenta as melhores condições para a hidrólise;
- O conteúdo de celulose e hemicelulose do pedúnculo que pode ser convertido em glucose é de apenas de 40,9%.

O processo de produção de etanol está dividido nos seguintes volumes de controle: cultivo da fruta, hidrólise do amido e do material lignocelulósico, fermentação da glucose, destilação do etanol, tratamento de resíduos e planta de utilidades. Um esquema geral mostrando os processos envolvidos é apresentado na Fig. 7.1. A configuração da planta foi feita baseada em trabalhos de outros pesquisadores quando é usado material lignocelulósico para produzir etanol (GREGG; SADDLER, 1995).

O material vegetal (banana e pedúnculo) chega à planta de produção previamente tratado (lavado e com a fruta separada do pedúnculo), porque é material considerado como resíduo das plantas de processamento da banana de exportação.

Primeiramente, o material é picado e moído como preparação para a hidrólise, seja ácida ou enzimática. Na hidrólise as cadeias de carboidratos são quebradas em glucose fazendo uso de catalisadores ácidos inorgânicos como o H_2SO_4 ou enzimas orgânicas, como foi apresentado no capítulo 4, e mostrado novamente na eq. (7.1).

Depois da hidrólise ácida do amido, a mistura obtida é neutralizada adicionando NaOH. Como a biomassa tem outros compostos além do amido e a eficiência da reação de conversão do amido ou lignocelulose é menor que 100%, ficam resíduos que devem ser filtrados. Os resíduos podem ser usados como combustível ou como matéria prima para produzir adubo orgânico. O xarope de glucose obtido pode ter dois usos: ser purificado para obter glucose pura, ou ser preparado para a fermentação e destilação visando etanol como produto final.

Figura 7.1- Etapas do processo de produção de etanol usando amido e material lignocelulósico.

De outro lado o material lignocelulósico depois de ser picado e moído, passa ao pré-tratamento de delignificação usando NaOH, cujo objetivo é a extração da lignina. O material restante é lavado e a ele é adicionado H₂SO₄ diluído para condicionar o pH da mistura e a enzima para obter o xarope de glucose.

Um resumo dos principais valores das variáveis do processo é apresentado na Tab. 7.3.

Tabela 7.3 - Variáveis dos processos de produção de etanol usando a biomassa da banana (BOHÓRQUEZ; HERRERA, 2005; MONTES.V; TORREZ. C, 2004; NARANJO; CANO. P, 2002).

Variável	Processo			
	Hidrólise ácida	Hidrólise enzimática	Delignificação	Fermentação
Agente	H ₂ SO ₄ (1,5%)	Enzima celulásea	NaOH (90%)	<i>Zymomonas mobilis</i>
T (°C)	90-95	48-52	Ambiente	28-33
pH	1,0-1,1	4,0-4,1	11,0-11,1	4,1
P (bar)	1,0	1,0	1,0	1,0
t (h)	10,0	6,0	0,5	-
η (%)	94-96	54-56	89-91	89-91

O pH necessário para a hidrólise ácida requer um consumo alto de H₂SO₄. Adicionalmente, o longo tempo de reação (10 horas), leva a um alto consumo de trabalho mecânico na agitação. Deste modo, se consegue uma eficiência entre 94% e 96% de conversão do amido, que se encontra dentro dos resultados de outras pesquisas (SIVERS; ZACCHI, 1995). Para a hidrólise enzimática do material lignocelulósico, os resultados ainda são inferiores a outros obtidos usando o mesmo tipo de material (65% do material hidrolisável) (LARSSON; GALBE; CACCHI, 1997).

Da mesma forma que na hidrólise ácida, o xarope é neutralizado e filtrado para ser condicionado para a fermentação e destilação. Na fermentação é usada a enzima *Zymomonas mobilis*, que pode assimilar a pentose e hexose produzida na hidrólise, convertendo os açúcares em etanol, de acordo com a eq. (7.2).

Depois da fermentação a mistura é decantada para separar o leite de levedura que retorna às cubas da levedura, e o vinho obtido vai ao processo de destilação. Além do etanol são

produzidos outros subprodutos: alcoóis superiores, glicerol e aldeídos entre outros, e uma grande quantidade de gás carbônico.

A vinhaça tem uma alta demanda de oxigênio e, portanto, deve ser tratada. São separados os resíduos sólidos para ser misturados com a biomassa residual e cinzas das caldeiras, para produzir adubo orgânico.

7.2. ANÁLISE EXERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL USANDO A BIOMASSA DA BANANEIRA

O volume de controle para a análise exergética considera desde a entrada da biomassa na usina até a produção de etanol aplicada aos processos básicos de produção, a saber:

- Hidrólise ácida do amido da polpa ou banana;
- Hidrólise enzimática da lignocelulose;
- Fermentação da glucose;
- Destilação do etanol;
- Planta de utilidades para a produção de vapor e energia elétrica.

A planta de tratamento de resíduos será avaliada no capítulo da análise exergo-ambiental. Para fazer a análise exergética é necessário fazer os balanços de massa e energia dos processos. O balanço de massa, incluindo a quantidade de vapor e energia elétrica consumida é apresentado na Tab. 7.4. O balanço de energia foi feito baseado nos princípios termodinâmicos descritos no capítulo 5.

Com relação aos resultados apresentados na Tab. 7.4 várias considerações podem ser feitas:

- Para a polpa, fruta e pedúnculo são produzidos 299,6, 267,0 e 95,3 kg etanol/t-biomassa seca, portanto é mais atrativo o uso do amido que lignocelulose na produção;
- O consumo mássica de insumos (H_2SO_4 , NaOH , K_2HPO_4) é de 26,4%, 80,6% e 63,9% kg/kg-etanol para a polpa, fruta e pedúnculo respectivamente. Em outras palavras, para o processamento da banana se requer 0,81 kg insumos/kg etanol, uma relação muito alta que, em termos práticos, não justifica o processo. Isto quer dizer que é necessário um trabalho de pesquisa maior para reduzir o consumo de insumos;

- Perde-se muita glucose nos resíduos; esta glucose poderia ser utilizada, aumentando assim a produção de etanol;
- O consumo de trabalho mecânico é de 38,9, 28,7 e 10,0 kWh/t-biomassa para a polpa, fruta e pedúnculo respectivamente, ficando claro o alto consumo para o processamento do amido pelos altos tempos de agitação na hidrólise (10 horas).

Tabela 7.4 - Balanço de massa das rotas de produção de etanol usando a biomassa da bananeira (kg/t-biomassa).

	Polpa	Banana	Pedúnculo
Entradas			
Biomassa seca	260	210,5	64
H₂O	740	789,5	936
H₂SO₄	H ₂ SO ₄	12,5	30,7
	H ₂ O	517,3	66,8
NaOH	NaOH	5,1	12,5
	H ₂ O	0,1	0,3
Enzima	-	-	0,8
K₂HPO₄	3,0	2,1	0,2
Anti-espumante	0,7	1,2	0,1
Vapor (@ 2,6 bar)	457,5	324,7	36,1
W (kJ)	140.043	103.357	35.930
Saídas			
Etanol (99.8%w/w)	77,8	56,2	6,1
Subprodutos	1,9	1,2	0,4
Resíduos hidrólise	Biomassa	62,4	69,5
	Glucose	9,9	7,1
	Na ₂ SO ₄	18,1	44,4
	H ₂ O	126,2	86,8
Lignina	-	-	11,0
H₂O extraída	-	-	904,0
Vinhaça	H ₂ O	1031	769,5
	Sólidos	30	23,11
CO₂ (fermentação)	78,7	56,7	6,1
Condensados	457,5	324,7	36,1

7.3. ANÁLISE EXERGÉTICA DA HIDRÓLISE

A planta junto com os equipamentos usados para a hidrólise ácida é mostrada na Fig. 7.2. A planta engloba desde a recepção do material até a produção do xarope. A banana é picada e

moída antes da hidrólise, mas quando somente a polpa vai ser submetida à hidrólise, então a fruta é descascada. O passo seguinte consiste em moer o material numa picadora de facas semelhante às usadas para a cana-de-açúcar. Na moagem é adicionada água para obter a consistência adequada para a hidrólise. Esta variável é crítica no processo porque aumenta o consumo de insumos, além do vapor e trabalho mecânico.

Figura 7.2 - Planta de hidrólise ácida do amido.

Na hidrólise ácida é usado H_2SO_4 diluído para reduzir o pH até 1,0. A mistura é agitada e aquecida até 100°C durante 10 horas, tempo suficiente para que 95,0% do amido seja transformado em glucose (BOHÓRQUEZ; HERRERA, 2005).

O xarope deve ser neutralizado, empregando-se NaOH . Desta forma, é formado Na_2SO_4 . A mistura obtida é filtrada fazendo uso de centrifugação. A biomassa residual, junto com Na_2SO_4 e água são separadas do xarope. No processo, 5% da glucose é perdida.

O xarope obtido é acondicionado para a fermentação adicionando proteínas e minerais como K_2HPO_4 . Não se requer adição de água porque a concentração adequada de glucose para a fermentação é obtida com a água de diluição adicionada na hidrólise.

Do outro lado, o pedúnculo vai à planta usada para a hidrólise enzimática, como mostrado na Fig. 7.3. Depois de ser picado e moído, passa ao pré-tratamento de delignificação, onde é usado NaOH para se atingir um valor de pH de 11,0. O material é agitado durante 30 minutos à temperatura ambiente, conseguindo a remoção de 90% da lignina.

À mistura restante é adicionado H_2SO_4 e a enzima. Após 6 horas de agitação permanente a $50^\circ C$ é alcançada a conversão do 55,0% do material celulósico em glucose. Como acontece na hidrólise ácida, o material é neutralizado e o xarope de glucose é separado da biomassa residual.

Figura 7.3 - Planta de hidrólise enzimática do material lignocelulósico.

O balanço de exergia tomando a planta toda como volume de controle é feito usando a eq. (7.3).

$$B_{Bio} + B_{In} + B_V + B_W = B_X + B_R + B_C + B_D \quad (7-3)$$

Os termos da eq. (7.3) têm o seguinte significado:

- Como exergia da biomassa (B_{Bio}) considera-se: a banana, a polpa e o pedúnculo, no estado em que chega à planta de processamento;
- A exergia dos insumos (B_{In}) considera: H_2SO_4 , $NaOH$, água e K_2HPO_4 ;
- Como exergia dos resíduos (B_R): Na_2SO_4 , biomassa residual, água e glucose perdida, no caso da hidrólise do pedúnculo também se considera a lignina;
- A exergia do xarope (B_X) considera uma mistura de água e glucose.

O balanço usando a banana é apresentado na Tab. 7.5.

Tabela 7.5 - Balanço exergético da hidrólise ácida da banana (kJ/t-banana).

Entradas		Saídas	
B_{Bio}	$4,093 \times 10^6$	B_X	$2,208 \times 10^6$
B_{In}	77.859	B_R	$1,460 \times 10^6$
B_V	68.633	B_C	6.855
B_W	59.503	B_D	624.798

A exergia do termo B_{Bio} considera a banana como uma mistura de água e biomassa usando a eq. (5.72). O cálculo da exergia química específica da biomassa foi feito baseado na eq. (5.69) e na eq. (5.70), usando o valor do PCI da tab. 7.2. A exergia química específica dos insumos é encontrada na literatura (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). A exergia química específica do termo B_X foi calculada usando a eq. (5.72), calculando os coeficientes de atividade (γ) baseado no procedimento da seção 5.5. A exergia química específica do termo B_R , foi calculada como uma mistura das quatro substâncias na sua composição, usando a eq. (5.72).

O balanço usando a polpa da fruta é apresentado na Tab. 7. 6.

Tabela 7.6 - Balanço exergético da hidrólise ácida da polpa da banana (kJ/t-polpa).

Entradas		Saídas	
B_{Bio}	$5,161 \times 10^6$	B_X	$3,094 \times 10^6$
B_{In}	56.209	B_R	$1,397 \times 10^6$
B_V	102.592	B_C	10.780
B_W	78.102	B_D	895.636

Igualmente, na Tab. 7.7 é apresentado o balanço exergético do material lignocelulósico.

Tabela 7.7 - Balanço exergético da hidrólise enzimática do pedúnculo (kJ/t-pedúnculo).

Entradas		Saídas	
B_{Bio}	$1,183 \times 10^6$	B_X	248.428
B_{In}	15.509	B_R	919.990
B_V	1.417	B_C	148,9
B_W	23.051	B_D	53.469

A distribuição percentual da exergia na saída na hidrólise para as três biomassas utilizadas é apresentada na Fig. 7.4.

(a)

(b)

Figura 7.4 - Distribuição percentual da exergia na hidrólise: (a) hidrólise da banana, (b) hidrólise da polpa da banana, (c) hidrólise do pedúnculo.

Da Fig. 7.4, vê-se que quando é usada a polpa da banana é obtida a maior quantidade em termos percentuais de exergia como produto final (57,32%). Esta situação pode ser explicada por dois fatores:

- O maior conteúdo de amido na polpa;
- Maior eficiência de conversão na reação da hidrólise.

Como a quantidade de biomassa transformada usando a polpa é maior, o conteúdo de exergia nos resíduos é menor e a exergia destruída aumenta, pela reação química que acontece na hidrólise. Uma situação diferente se apresenta na hidrólise do pedúnculo. O conteúdo de matéria possível de hidrolisar é de apenas 40,9% (ver Tab. 7.2) e a eficiência da hidrólise também é baixa (entre 54 e 56%) como foi apresentado na Tab. 7.3. Portanto, a eficiência de conversão real é de 22,5%, somente. Desta forma, muita biomassa não é convertida em glucose, aumentando a exergia nos resíduos (72,3%).

A avaliação da eficiência exergética da hidrólise ($\eta_{B,H}$) será feita considerando que o processo pode ser caracterizado como uma reação química de destruição das ligações para liberar a glucose baseado na eq. (3.20). Assim, como efeito útil ou produto será considerado o xarope. A eq. (7.4) mostra a relação usada.

$$\eta_{B,H} = \frac{B_X}{(B_{Bio} + B_{Ins} + \Delta B_V + B_W)} \quad (7-4)$$

Os valores de $\eta_{B,H}$, para as três biomassas estudadas são mostrados na Tab. 7.8.

Tabela 7.8 - Resultados da avaliação da eficiência exergética na hidrólise (%).

Eficiência	Banana	Polpa	Pedúnculo
$\eta_{B,H}$	51,3	57,4	20,3

Várias conclusões podem ser feitas a partir da avaliação da eficiência exergética: O maior valor de $\eta_{B,H}$ seria obtido quando toda a biomassa seca for convertida em glucose sem necessitar nenhum tipo de insumo. Neste caso, a única destruição de exergia seria da reação química na hidrólise. Se esta situação acontece, a máxima eficiência exergética teria o valor de:

- 84,2% para a banana;
- 82,2% para a polpa da banana;
- 91,6% para o pedúnculo.

Considerando que somente o conteúdo de amido ou celulose da biomassa pode se converter em glucose, então a máxima $\eta_{B,H}$ seria:

- 62,3 % para a banana;
- 69,3 % para a polpa;
- 37,6% para o pedúnculo.

Estes resultados permitem conhecer até onde pode ser aperfeiçoado o processo. Dos resultados fica como conclusão que o melhor comportamento exergético é obtido quando é hidrolisada a polpa da banana, mas algumas modificações podem ser feitas visando a otimização do processo:

- Produzir biomassa com maior conteúdo de amido e celulose;
- Diminuir a quantidade de água de diluição;

- Diminuir o tempo da reação e, portanto o trabalho mecânico usado na agitação;
- Diminuir a temperatura para a ocorrência da reação;
- Fazer o processo a um pH perto do neutro para diminuir o consumo do H_2SO_4 , e $NaOH$;
- Diminuir a perda de glucose na neutralização.

Outras considerações com relação à eficiência exergética na hidrólise serão estudadas no capítulo 9 com maior profundidade.

7.4. ANÁLISE EXERGÉTICA DA FERMENTAÇÃO DO XAROPE

A fermentação está dividida em duas partes: o crescimento da levedura e a fermentação do xarope. A Fig 7.5 mostra a planta do processo de fermentação. O crescimento da levedura necessita um fornecimento inicial de xarope e oxigenação constante para manter as condições aeróbicas que permitem o crescimento do fermento de levedura. Além disso, requer agitação e água de refrigeração para manter o reator a uma temperatura abaixo de 33 °C.

Figura 7.5 - Planta de fermentação do xarope de glucose.

A fermentação é feita em condições anaeróbicas com agitação permanente e temperatura controlada, entre 32 e 35 °C. Assim, no interior das dornas são instaladas serpentinas com

circulação de água. Depois da fermentação, a mistura é decantada separando o leite de levedura que retorna às cubas de crescimento, e o vinho fica como o único produto.

O balanço de exergia tomando a planta de fermentação como volume de controle é feito usando a eq. (7.5).

$$B_X + B_{Ins} + B_W = B_{Vnh} + B_D \quad (7-5)$$

Como insumos são considerados o fermento de levedura e a fonte de nitrogênio. A fermentação é o único processo que não requer vapor. O balanço exergético entre as correntes de entrada e saída para os três tipos de biomassa usada é feito na Tab. 7.9.

Tabela 7.9 - Balanço da fermentação do xarope (kJ/ t-Biomassa).

Entradas			
	Banana	Polpa	Pedúnculo
B_X	2,208 x10 ⁶	3,094 x10 ⁶	248.429
B_{Ins}	22.078	30.941	2.484
B_W	43.240	61.067	12.695
Saídas			
B_{Vnh}	1,769 x10 ⁶	2,452 x10 ⁶	198.492
B_D	504.237	734.460	65.116

A exergia específica do vinho é calculada como uma mistura de água e etanol baseado na eq. (5.72). Os coeficientes de atividade (γ) foram calculados usando o procedimento descrito na seção 5.3 deste trabalho.

A avaliação da eficiência exergética na fermentação ($\eta_{B,Fer}$) considera o vinho como produto final da reação química de conversão da glucose em etanol, mostrada na eq. (7.6).

$$\eta_{B,Fer} = \frac{B_{Vnh}}{(B_X + B_{Ins} + B_W)} \quad (7-6)$$

Os resultados são apresentados na Tab. 7.10 para os três tipos de biomassa estudados.

Na primeira torre o etanol é concentrado a 45% w/w. Além disso, são separados os alcoóis pesados para serem posteriormente condensados. A segunda torre é conhecida como retificadora. Neste equipamento o etanol é concentrado a 96% w/w. São separados os aldeídos e outros subprodutos, ficando como resíduo a flemmaça, que é enviada até a planta de tratamento de água.

Parte da energia consumida na torre de retificação é recuperada na água de condensação, que é usada como água de diluição na hidrólise, integrando energeticamente a planta. Finalmente, o etanol é desidratado usando peneiras moleculares até alcançar etanol a 99.8 w/w.

O balanço exergético para a fermentação é mostrado na eq. (7.7).

$$B_{Vnh} + B_V + B_W = B_{Et} + B_{Sp} + B_{Vça} + B_C + B_D \quad (7-7)$$

Na Tab. 7.11, é apresentado o balanço de exergia para os fluxos que participam da destilação do vinho, dependendo do tipo de biomassa usada no processo. O termo B_{Sp} considera os alcoóis pesados, aldeídos e óleo fúsel, e o termo $B_{Vça}$ as vinhaças e flemmaças.

Tabela 7.11 - Balanço exergético da destilação do vinho (kJ/ t-Biomassa).

Entradas			
	Banana	Polpa	Pedúnculo
B_{Vnh}	1,769x10 ⁶	2,452x10 ⁶	198.491
B_V	138.879	193.040	18.358
B_W	614	874	183
Saídas			
B_{Et}	1,691x10 ⁶	2,343x10 ⁶	182.494
B_{Sp}	82.513	114.291	8.903
$B_{Vça}$	39.623	56.484	12.251
B_C	14.594	20.284	1.929
B_D	80.415	111.889	11.455

A avaliação da eficiência exergética na destilação ($\eta_{B,Des}$) será feita considerando a separação das substâncias do vinho usando a exergia física do vapor e mecânica de bombeamento, mostrado na eq. (7.8).

$$\eta_{B,Des} = \left(\frac{B_{Et} + B_{Sp} + B_{V\zeta a} - B_{Vnh}}{\Delta B_V + B_W} \right) \quad (7-8)$$

Os resultados obtidos são apresentados na Tab. 7.12.

Tabela 7.12 – Eficiência exergética na destilação (%).

Eficiência	Banana	Polpa	Pedúnculo
$\eta_{B,Des}$	35,6	35,5	31,1

Quando a eficiência exergética considera como efeito útil a separação das substâncias, fica claro o consumo de exergia, especialmente a exergia do vapor. Os resultados mostram que a destilação é ineficiente. Logo, pode-se pensar na possibilidade de fazer modificações no processo que permitam diminuir o consumo de vapor.

7.6. BALANÇO EXERGÉTICO DA PLANTA DE UTILIDADES

A planta de utilidades considera o uso da biomassa de resíduo da hidrólise para produzir o vapor e a energia elétrica consumida nos processos. A planta usa o princípio da cogeração, seguindo os mesmos parâmetros da planta de utilidades estudada para o biodiesel (PELLEGRINI, 2009). O mesmo esquema da planta de cogeração do biodiesel é reproduzido na Fig. 7.7.

Figura 7.7 - Planta de utilidades usada na produção do etanol a partir de amido ou lignocelulose.

Como os processos consomem maior quantidade do vapor que o produzido na caldeira de alta pressão para a geração elétrica, outra caldeira que trabalha a 10 bar produz o vapor faltante. Em todos os processos os condensados são recuperados e enviados novamente ao tanque de *flasheamento*.

Os termos que participam do balanço de exergia, considerando toda a planta toda como volume de controle, são apresentados na eq. (7.9).

$$B_{Bio} + B_C = B_V + B_W + B_G + B_D \quad (7-9)$$

O significado e procedimento de cálculo da exergia dos fluxos foram apresentados na seção 6.5. Na Fig. 7.8 é apresentado o balanço mássico e exergético da planta de utilidades quando a banana é processada.

Figura 7.8 - Balanço mássico e exergético da planta de utilidades usando a banana para produzir etanol (kg ou kJ/t-Biomassa).

Os resíduos biomássicos da hidrólise ácida (139 kg/t biomassa com umidade de 50%) não são suficientes para fornecer o combustível que as caldeiras necessitam, portanto, utiliza-se biomassa adicional. Ela pode ser o pedúnculo ou no caso de se hidrolisar o pedúnculo, seria necessária biomassa adicional do cultivo. Esta poderia ser o talho da bananeira.

Com relação ao uso do amido da polpa de fruta, os balanços mássico e exergético são apresentados na Fig. 7.9. Com relação ao fornecimento da biomassa para ser usada nas caldeiras, é feita a seguinte consideração: os resíduos biomássicos da hidrólise da polpa e a casca que foi desprendida da fruta, somam 184 kg/t-biomassa com umidade do 50%. Como esta quantidade é menor que a requerida, também é necessário o pedúnculo para ser usado como combustível.

Figura 7.9 - Balanço mássico e exergético da planta de utilidades usando a polpa da banana para produzir etanol (kg ou kJ/t-Bio).

Quando é usado o pedúnculo para produzir etanol, o vapor requerido no processo é menor que o vapor produzido para suprir a necessidade de eletricidade dos processos, e deste modo, uma caldeira é suficiente e parte do vapor deve ser condensado. A Fig. 7.10 mostra a planta de utilidades.

Figura 7.10 – Planta de utilidades usando o pedúnculo do cacho da banana.

Na Fig 7.11 é apresentado o balanço mássico e exergetico da planta de utilidades, usando o pedúnculo.

Figura 7.11 - Balanço mássico e exergetico da planta de utilidades usando o pedúnculo para produzir etanol (kg ou kJ/t-pedúnculo).

Quando é usado o pedúnculo ocorre o mesmo que nos processo anteriores. A massa de resíduo que sobra da hidrólise é de 74 kg/t-biomassa com umidade de 50%. Isto quer dizer que se necessita de combustível adicional.

Como conclusão geral, tem-se que nas condições atuais do processo não é possível usar as três matérias primas ao mesmo tempo para a produção de etanol, pela necessidade de biomassa adicional para ser usada como combustível.

O rendimento exergetico das plantas de utilidades é feito da mesma forma como na seção 6.5, baseado na eq (7.10).

$$\eta_{B,U} = \frac{\Delta B_V + B_W}{B_{Bio}} \quad (7-10)$$

O resultado da eficiência exergetica da planta de utilidades para as três matérias primas estudadas é apresentado na Tab. 7.13.

Tabela 7.13 - Eficiência exergética da planta de utilidades (%).

Eficiência	Banana	Polpa	Pedúnculo
$\eta_{B,U}$	7,2	10,8	4,3

A eficiência exergética para todos os processos é baixa, especialmente pela alta destruição de exergia nas caldeiras. Para o caso do processamento do pedúnculo a ineficiência ainda é maior pela necessidade de condensar parte do vapor gerado.

Uma análise da forma como a exergia é destruída entre os diferentes processos de produção, para as três matérias primas usadas, é apresentada na Fig. 7.12. Pode-se concluir que em todos os processos a maior porcentagem de exergia destruída acontece quando se apresenta alguma reação química, especialmente a reação de combustão na planta de utilidades.

(a)

(b)

Figura 7.12 - Distribuição percentual da exergia destruída nos processos.

Como a destilação é um processo de separação das substâncias, a exergia destruída é menor. A exergia destruída na hidrólise da polpa da banana é maior porque a eficiência de conversão da biomassa em glucose é maior, gerando maior quantidade de exergia destruída. O fato contrário acontece na hidrólise do pedúnculo. Como a conversão de biomassa em glucose é baixa, pouca exergia é destruída na reação.

Quando é considerada a exergia dos produtos (etanol, aldeídos e alcoóis pesados), com relação à exergia dos insumos (biomassa seca, H_2SO_4 , $NaOH$, CaO_2H_2 e KH_2PO_4), a relação percentual é a seguinte:

- Para a banana: 43,2%;
- Para a polpa da banana: 47,6 %;
- Para o pedúnculo: 16,8 %.

Isso mostra que a maior eficiência do processo ocorre quando se usa a polpa da banana. Outros fatores serão analisados em capítulos posteriores.

8. AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DA PRODUÇÃO DE ETANOL E AÇÚCAR USANDO CANA-DE-AÇÚCAR

Na Colômbia, a cana de açúcar foi aproveitada exclusivamente para a produção de açúcar até a lei 693 de 2001, que incentiva o uso dos biocombustíveis. Aproveitando a nova situação, algumas usinas foram adaptadas para a produção combinada de açúcar e etanol, entre elas a usina Azúcar Manuelita, estudada neste trabalho, que tem capacidade de processar até 10.000 t/dia de cana nos 365 dias do ano.

A cana é cultivada numa extensa área territorial, compreendida entre os paralelos 35° de latitude norte e sul do Equador, apresentando melhor comportamento nas regiões quentes. Ela é uma das poucas plantas que armazenam seus carboidratos na forma de açúcares (sacarose) em vez de amido ou celulose. Ainda, por se tratar de uma planta C₄-7 é um fotossintetizante muito eficiente, com uma eficiência energética de conversão da radiação solar de 4,8% (ODUM, 1971) e uma alta produtividade no campo. Na Colômbia, é comum encontrar rendimentos de até 120.000 t/ha-ano, e 60.000 t/ha-ano de biomassa residual entre pontas e folhas.

Os dados técnicos e a descrição da cadeia de processo pelos quais passa a cana-de-açúcar foram fornecidos pelo corpo técnico da usina(ORTIZ, 2005), e corroborados na literatura especializada (CAMARGO, 1990; HUGOT, 1986; PELLEGRINI; OLIVEIRA, 2007).

8.1. ETAPAS DO PROCESSO

A produção de açúcar e etanol pode ser dividida em seis grandes volumes de controle:

- Cultivo da cana-de-açúcar;
- Sistema de extração;
- Planta de tratamento de caldo;
- Produção de açúcar: concentração, cozimento e refino;
- Produção de etanol: fermentação e destilação;
- Sistema de cogeração.

A configuração dos processos é descrita brevemente a seguir e mostrada na Fig. 8.1.

8.1.1 Cultivo da cana-de-açúcar

O cultivo da cana-de-açúcar é baseado num sistema de cultura de soca, ou seja, depois do primeiro corte, a soqueira é mantida de maneira que a mesma planta é cortada várias vezes. São usados herbicidas e fertilizantes ricos em minerais e fosfatos, além de fertilizantes naturais produzidos na planta de compostagem.

Na Colômbia, a colheita é manual, sendo proibida a queima das folhas por causa das emissões produzidas, especialmente de material particulado. Assim, as folhas são revolvidas com a terra depois do corte. Tanto as substâncias usadas no cultivo como a quantidade de biomassa produzida são apresentadas na Tab. (8.1).

Tabela 8.1 - Insumos usados no cultivo da cana-de-açúcar, kg/ha-ano (ORTIZ, 2005).

Fertilizante e combustíveis		Biomassa produzida	
(NH ₂) ₂ CO	250	Cana-de-açúcar	120.000
KCL	300		
C ₁₉ H ₃₉ NO (Calixim)	1,7	Pontas e folhas	60.000
Gasolina	26,1		

Após o corte, a cana deve ser transportada o mais rápido possível até a planta de produção a fim de evitar perdas de sacarose. Esse trabalho é feito em caminhões especiais que consomem óleo diesel na quantidade $9,69 \times 10^{-4}$ kg/kg-cana. Não é levado em consideração o consumo de combustíveis durante o cultivo.

8.1.2 Sistema de Extração

A cana-de-açúcar, após o transporte até a usina, é descarregada na mesa alimentadora. Em seguida, passa por um processo de lavagem a fim de eliminar as impurezas trazidas do campo (terra, pedras, pontas e folhas entre outros). A extração é um processo de separação da fibra do caldo (água e sólidos dissolvidos), com o objetivo de recuperar a máxima quantidade de caldo possível. Como subproduto fica o bagaço com umidade admissível para ser queimado nas caldeiras.

Figura 8.1 - Diagrama do processo de produção de açúcar e etanol usando cana-de-açúcar.

8.1.3 Tratamento de Caldo

Também é conhecida esta etapa como clarificação. Entre os principais objetivos do tratamento de caldo estão:

- A elevação do pH a um nível em que as perdas por inversão de sacarose sejam mínimas durante os processos subsequentes;
- Remoção do material insolúvel.

Como subproduto tem-se a torta-de-filtro, que vai até a planta de compostagem para a produção de adubo orgânico.

A produção de açúcar compreende as etapas de concentração, cozimento e refino, que serão descritas a seguir.

8.1.4 Concentração do caldo

O processo de evaporação é o primeiro estágio de concentração do caldo clarificado. Sua principal função é a concentração de caldo de 14-17° Brix até uma solução com concentração de 65-70° Brix, conhecida como xarope. Nesta etapa é produzido o vapor vegetal que é utilizado nos demais processos da usina.

8.1.5 Cozimento do xarope

Devido à elevada viscosidade do xarope, não é possível concentrá-lo em evaporadores comuns. Assim, são utilizados equipamentos denominados cozedores ou tachos, semelhantes às caixas dos evaporadores que trabalham individualmente sob vácuo e de forma descontínua, usando vapor vegetal extraído da concentração. No cozimento é produzido o açúcar virgem e o mel B que é usado para a produção de etanol.

8.1.6 Refino do açúcar

Para produzir açúcar de alta qualidade o açúcar obtido do cozimento é novamente dissolvido até 65⁰ Brix, sendo adicionadas pequenas quantidades de substâncias como sacarato de cálcio e ácido fosfórico entre outras.

8.1.7 Processo de produção de etanol

A produção de etanol segue os mesmos passos descritos anteriormente no processo de produção de etanol usando amido ou celulose, só que a matéria prima usada é o mel B. O mel B é misturado com o caldo clarificado e diluído até obter um Brix perto de 14⁰, formando o mosto enviado para as dornas de fermentação. O vinho produzido na fermentação é separado do etanol e dos subprodutos na destilação.

8.1.8 Sistema de Cogeração

A produção do vapor e da energia elétrica consumida em todos os processos é feita na planta de utilidades usando o bagaço da cana-de-açúcar produzido no sistema de extração.

8.2. ANÁLISE EXERGÉTICA DOS PROCESSOS

Os balanços de massa e exergia dos diferentes processos são apresentados a seguir. A análise da etapa do cultivo e planta de compostagem também será feita no capítulo de análise exergo-ambiental. Além dos balanços de massa e exergia, será feita uma descrição dos equipamentos usados em cada etapa de produção.

8.2.1 Análise exergética da moenda da cana-de-açúcar

A Fig. 8.2 mostra a planta usada para a moagem. Antes da extração propriamente dita, a cana deve ser preparada, abrindo suas células para facilitar a extração do caldo. O preparo é realizado utilizando facas rotativas seguidas do desfibrador. A extração do caldo é feita por

moagem num tandem de moenda composto por 5 ternos, acionados por motores elétricos, sendo um terno constituído de 3 rolos de esmagamento.

Figura 8.2 - Planta da moenda da cana-de-açúcar.

No primeiro terno é alcançada uma extração na faixa de 50 a 70% do caldo. O bagaço é enviado para os ternos seguintes com o intuito de completar a extração. Para aumentar a extração de sacarose é realizada a embebição do bagaço com água a 70 °C. As principais variáveis do processo são apresentadas na Tab. 8.2.

Tabela 8.2 - Variáveis do processo da moagem (ORTIZ, 2005).

Entradas			Saídas		
Cana-de-açúcar	Brix	15,5 ⁰	Bagaço	Extração (%)	97
	Fibra (%)	14			
	Composição da fibra	C 0,481		Fibra (%)	48
		H 0,077			
		O 0,408			
Água de embebição	A 0,033		Caldo	Brix	13,7 ⁰
	T (°C)	70		T (°C)	40
Potência mecânica	kg/kg-fibra	3		Pz	0,877
	kWh/t-cana	15,4			

A composição da fibra do bagaço se encontra dentro dos limites de composição química elementar de outras publicações (ERLICH, et al., 2005; HUGOT, 1986). Os dados apresentados na Tab. 8.2 são utilizados para realizar o balanço de massa na moenda da cana-de-açúcar apresentado na Fig. 8.3.

O balanço de exergia da moagem da cana-de-açúcar é apresentado na eq. (8.1).

$$B_{Ca} + B_{H_2O} + B_W = B_{Ba} + B_{CC} + B_D \quad (8-1)$$

O termo B_{Ca} corresponde à exergia química da cana calculada como a somatória da fibra e da solução água-sacarose. A exergia da fibra é calculada baseada na composição química apresentada na Tab. 8.2, usando a eq. (5.66) para o PCS, a eq. (5.67) para o PCI e a eq. (5.70) para o fator β . A exergia química da solução água-sacarose é calculada usando a eq. (5.72), calculando os coeficientes de atividade (γ) pelo método descrito na seção 5.5. O termo B_{Ba} , é calculado seguindo o mesmo procedimento que para a cana de açúcar. O termo B_{CC} , corresponde ao caldo extraído da cana, considerando a componente química e a física da exergia como uma solução água-sacarose. A componente física foi calculada usando as equações para o cálculo da entalpia e entropia descritas na seção 5.5. O termo B_{H_2O} é a exergia da água de embebição e B_W a potência mecânica. Tanto o balanço de massa como de exergia são apresentados na Fig. 8.3, onde se mostra que a cana é separada em caldo extraído e bagaço.

Figura 8.3 - Balanço mássico e exergético da moenda da cana-de-açúcar (kg ou kJ/t-cana).

Como se observa na Fig. 8.3, da exergia total da cana, apenas 51, 8% termina no caldo. Além disso, da cana somente 15,5% são açúcares.

O efeito útil da moenda é a separação da cana usando a potência mecânica e água de embebição. Assim, a sua eficiência exergética é determinada pela eq. (8.2).

$$\eta_{B,Mo} = \frac{B_{Ba} + B_{CC} - B_{Ca}}{B_{H_2O} + B_W} \quad (8-2)$$

Definindo a eficiência exergética deste modo, o resultado obtido é de 79,4%. Caso não se precise da água de embebição na extração do caldo e somente a potência mecânica fosse usada para a separação da cana, a eficiência exergética seria de 13,2%. Ou seja, pensando em otimizar o processo deveria se pensar em moinhos ou sistemas que reduzam o consumo de potência, ou sistemas de extração diferentes. Além disso, a redução do consumo da água de embebição reduz a eficiência de recuperação de sacarose, o que não é conveniente para a fabricação de açúcar e etanol. O aumento da eficiência também pode ser obtido pelo aumento da exergia dos produtos (bagaço e caldo) que está diretamente relacionada à eficiência de recuperação da sacarose da cana-de-açúcar.

8.2.2 Análise exergética da clarificação do caldo da cana-de-açúcar

O objetivo da clarificação é eliminar as impurezas do caldo e adequar o pH a um nível onde as perdas de sacarose por inversão sejam mínimas. Um esquema dos equipamentos envolvidos é apresentado na Fig. 8.4. Durante o processo de clarificação, leite de cal é adicionado numa proporção que varia entre 0,5 a 0,8 kg de CaO/t-cana. A reação mais importante do hidróxido de cálcio se dá com o fósforo, formando o fosfato de cálcio, o qual é insolúvel no caldo e se precipita.

Na clarificação, o caldo também é aquecido com os seguintes objetivos:

- Eliminar os microorganismos por esterilização;
- Completar as reações químicas com o agente alcalinizante;
- Flocular as impurezas insolúveis;
- Remover os gases dissolvidos no caldo.

O aquecimento ocorre em duas etapas: até atingir 70°C, se aproveita o vapor do 2º efeito dos evaporadores, e até 105°C, aproveita-se o vapor do 1º efeito dos evaporadores, antes de ser enviado para o "*flasheamento*". Após a adição dos químicos e do aquecimento, o caldo é enviado para a decantação. O lodo decantado é enviado para a filtragem para a recuperação do caldo contido no mesmo. Na filtragem são utilizados filtros rotativos a vácuo. Devido à consistência gelatinosa do lodo é prática comum adicionar bagacilho para aumentar a porosidade do bolo, junto com água de lavagem do filtro. O filtro é um tambor rotativo de telas perfuradas, submetida a vácuo onde a parte inferior está imersa no lodo.

Figura 8.4 - Planta de clarificação do caldo da cana-de-açúcar.

O caldo filtrado é bombeado para o tanque de caldo misto e a torta produzida é utilizada no campo como adubo orgânico. As condições das principais variáveis junto com o balanço de massa são apresentadas na Tab. 8.3.

Tabela 8.3 - Balanço de massa e dados do processo de clarificação (kg/t-cana).

Entradas			Saídas		
Caldo	m	1.273	Caldo clarificado	m	1.094
	Brix	12,9 ⁰		Brix	13,8 ⁰
	Pz	0,877		Pz	0,877
	t (°C)	40		t (°C)	90
Vapor vegetal II	m	66,9	Condensados	m	66,9
	P (bar)	1,4			
Vapor vegetal I	m	67,5	Condensados	m	67,5
	P (bar)	1,7			
Leitada de cal	kg/t	0,56	Torta de filtro	kg/kg-cana	5,3
	H ₂ O (%)	90		H ₂ O (%)	82
	m	5,6		Brix	4,0 ⁰
Bagacilho	H ₂ O (%)	51			
	kg/t-cana	7			
	m	7			
H₂O	(kg/t)	16			
	t (°C)	80		m	52,5
	m	16			

A quantidade do caldo é a mesma obtida do caldo na moenda (ver Fig. 8.2). O caldo clarificado é considerado uma mistura de água e açúcares. A torta-do-filtro contém pequenas quantidades de outras substâncias difíceis de quantificar. O balanço de exergia da clarificação do caldo da cana é apresentado na eq. (8.3).

$$B_{CC} + B_{Re} + B_{In} + B_{V,I} + B_{V,II} + B_W = B_{Cl} + B_T + B_{C,I} + B_{C,II} + B_D \quad (8-3)$$

A forma de calcular a exergia do termo B_{CC} já foi explicada e o cálculo da exergia do caldo clarificado (B_{Cl}) segue o mesmo procedimento. O termo B_{Re} considera a exergia do fluxo recuperado num processo posterior ao refino do açúcar. Como insumos (B_{In}) são considerados três fluxos: CaO diluído, e sua exergia é calculada usando a eq. (5.72); o bagacilho, considerando sua exergia específica igual à exergia do bagaço, e a água usada na diluição da torta-do-filtro. O termo $B_{V,I}$ considera a exergia do vapor vegetal do primeiro efeito da concentração e o termo $B_{V,II}$ do segundo efeito. A exergia das correntes de entrada e saída na clarificação é apresentada na Tab. 8.4.

Tabela 8.4 - Balanço exergético da clarificação (kJ/t-cana).

Entradas		Saídas	
B_{CC}	3,167 x10 ⁶	B_{Cl}	3,188 x10 ⁶
B_{Re}	48.508		
$B_{V,I}$	74.911	$B_{C,I}$	40.185
$B_{V,II}$	72.345	$B_{C,II}$	39.440
B_{In}	88.305	B_T	136.944
B_W	3.600	B_D	50.713

A avaliação exergética do processo de clarificação é feita considerando que é usada a exergia física do vapor, e o consumo elétrico das bombas para separar as substâncias do caldo da moenda e obter o caldo clarificado, usando a eq. (8.4).

$$\eta_{B,Cl} = \frac{(B_{Cl} + B_T) - (B_{CC} + B_R + B_{In})}{\Delta B_{V,I} + \Delta B_{V,II} + B_W} \quad (8-4)$$

O resultado obtido é de 28,4%. Esta forma de avaliar a clarificação mostra o uso do vapor e trabalho e a necessidade de fazer mudanças no processo que diminuam seu consumo.

8.2.3 Análise exergética da concentração do caldo clarificado

Na concentração do caldo de cana, a primeira fase é o aquecimento do caldo até 115 °C, em um trocador de calor que utiliza o vapor de escape da planta de utilidades. A concentração utiliza o sistema de evaporação de múltiplos-efeitos, usando evaporação a vácuo em correntes paralelas, ou seja, tanto caldo como vapor são alimentados no 1° efeito seguindo paralelos até o último efeito. Esses equipamentos são conhecidos como evaporadores tipo Robert. Um esquema da planta de concentração do caldo é mostrado na Fig. 8.5.

Figura 8.5 - Planta de concentração do caldo da cana.

No primeiro efeito é usado vapor de escape. O condensado retorna para a planta de utilidades e o caldo concentrado segue para o segundo efeito. Parte do vapor produzido no primeiro efeito, chamado vapor vegetal I, é usado em outros processos da usina e para concentrar o caldo no segundo efeito. O vapor produzido no segundo efeito, chamado vapor vegetal II, é usado para concentrar o caldo no terceiro efeito e no primeiro trocador de calor na clarificação, e assim sucessivamente até o quinto efeito. Os condensados dos efeitos 2º, 3º, 4º e 5º, passam por um tanque de flash. Em seguida, é utilizado na fábrica como água de lavagem e/ou enviados para a extração como água de embebição.

O vapor extraído do primeiro e segundo efeitos, conhecido como vapor vegetal, é usado nos processo de clarificação do caldo, cozimento, refino e destilação. Assim, pode-se dizer que este processo é o responsável pela integração térmica da usina. Os principais dados dos fluxos de entrada e saída da concentração são apresentados na Tab. 8.5.

Tabela 8.5 - Valores das variáveis dos fluxos na concentração.

Entradas			Saídas		
Vapor de escape	P (bar)	2,6	Condensado do caldo	T (°C)	63
			Vapor vegetal I	P (bar)	1,73
	T (°C)	140	Vapor vegetal II	T (°C)	115,6
				P (bar)	1,4
Água	T (°C)	40	Água	T (°C)	70
Caldo	Brix	13,8 ⁰	Xarope	Brix	65,9 ⁰
	Pz	0,87		Pz	0,87
	T (°C)	40		T (°C)	63

Na eq. (8.5), tem-se o balanço exergético da concentração, considerando dentro do volume de controle o condensador barométrico.

$$B_{Cl} + B_V + B_{H_2O,v,e} + B_W = B_X + B_{V,I} + B_{V,II} + B_C + B_{C,C} + B_{H_2O,v,s} + B_D \quad (8-5)$$

Na eq. (8.5) o termo, $B_{H_2O,v,e}$ representa a exergia da água de entrada na bomba de vácuo, $B_{C,C}$ a exergia dos condensados extraídos do caldo e $B_{H_2O,v,s}$ a exergia da água de saída da bomba de vácuo. Os balanços de massa e exergia do processo são mostrados na Fig. 8.6.

Figura 8.6 - Balanço mássico e exergético da concentração do caldo (kg ou kJ/t-cana).

Várias considerações podem ser feitas a partir Fig. 8.6: a exergia destruída é baixa com relação à exergia do caldo da cana de entrada à concentração; o condensador barométrico consome um fluxo de água alto (2.257 kg/t-cana); a vazão da água da saída da bomba de vácuo é maior (2.379 kg/t-cana), porque ela carrega o vapor de saída no quinto efeito.

A definição de eficiência exergética usada para avaliar a concentração do caldo considera como efeito útil a separação do caldo clarificado em suas substâncias: xarope, vapor vegetal I e II, condensados e o vapor vegetal do último efeito misturado com a água da bomba de vácuo. Como exergia invertida no processo é considerada: a exergia física do vapor da planta de utilidades e o trabalho mecânico. A eficiência exergética adquire a expressão mostrada na eq (8.6).

$$\eta_{B,CC} = \frac{(B_X + B_{V,I} + B_{V,II} + B_{C,C} + B_{H_2O,v,s}) - (B_{Cl} + B_{H_2O,v,e})}{\Delta B_V + B_W} \quad (8-6)$$

Desta forma, a eficiência exergética da concentração é 60,5%. Como a exergia do vapor é muito maior que do trabalho mecânico das bombas, um processo de otimização deveria levar em conta a redução principalmente do consumo do vapor.

8.2.4 Análise exergética do cozimento do xarope

Depois da concentração, o xarope passa ao processo de cozimento. A planta é mostrada na Fig. 8.7. O primeiro equipamento é o cozedor a vácuo onde a evaporação da água dá origem a uma mistura de cristais envoltos em mel (solução açucarada), que recebe o nome de massa cozida. A massa cozida é enviada para as centrífugas, onde a força centrífuga separa os cristais de sacarose da solução.

O mel removido retorna aos cozedores para a recuperação da sacarose ou açúcar dissolvido ainda presente, até que se atinja um maior esgotamento do mesmo. A partir deste ponto, o mel passa a ser denominado mel B ou melaço, sendo usado para fabricar etanol.

Figura 8.7 - Planta de cozimento do xarope da cana-de-açúcar.

No processo são usadas duas massas de cozimento. O açúcar extraído nas centrífugas tem um elevado grau de umidade, sendo enviado para o processo de refino. A Tab. 8.6 apresenta os dados das principais variáveis do processo.

Tabela 8.6 - Dados das variáveis de processo no cozimento (kg/t-cana).

Entradas			Saídas		
Xarope	Brix	62,9 ⁰	Açúcar	Brix	99,2 ⁰
	Pz	0,87		Pz	0,991
	t (°C)	63		t (°C)	50
			Mel B	Brix	94,6 ⁰
Vapor vegetal I	P (bar)	1,7	Condensados	Pz	0,226
	t (°C)	115,9		P (bar)	1,7
				x	0
Água	t (°C)	40	Água	t (°C)	70

Na eq. (8.7) é mostrada a equação usada para fazer o balanço exergético do cozimento, tomando a planta toda como volume de controle.

$$B_X + B_{V,I} + B_{H_2O,v,e} + B_W = B_{A\grave{c}} + B_{MB} + B_{C,I} + B_{H_2O,v,s} + B_D \tag{8-7}$$

A exergia do xarope (B_X) é calculada como uma mistura de água-sacarose, a exergia do açúcar virgem ($B_{A\grave{c}}$) como sacarose pura, e a exergia do mel B (B_{MB}) como uma mistura de açúcares numa solução saturada de água-sacarose conforme o método descrito na seção 5.5. O termo

$B_{V,I}$, considera o vapor vegetal I usado nos dois cozedores, e o termo $B_{H_2O,v,e}$, a água dos dois condensadores barométricos.

O balanço mássico e exergetico do cozimento é mostrado na Fig. 8.8. Da mesma forma como acontece na concentração do caldo, o vazão da água da saída das bombas de vácuo é maior porque ela carrega o vapor extraído do cozedor.

Figura 8.8 - Balanço exergetico do cozimento caldo (kg ou kJ/t-cana).

A avaliação exergetica do cozimento considera a separação do xarope em três partes: açúcar virgem, mel B e vapor extraído. Usa-se para a separação: vapor vegetal I e trabalho mecânico das bombas. A eq. (8.8) mostra a expressão para eficiência exergetica.

$$\eta_{B,Coc} = \frac{B_{Aç} + B_{MB} + B_{H_2O,v,s} - (B_X + B_{H_2O,v,e})}{(\Delta B_{V,I} + B_W)} \quad (8-8)$$

Desta forma, a eficiência exergetica do cozimento é de 59,7%. Da mesma maneira como acontece na concentração, o consumo da exergia do vapor é muito maior que o trabalho mecânico das bombas. Sendo assim, um processo de otimização deveria levar em conta a redução do consumo do vapor.

8.2.5 Análise exergetica do refino do açúcar virgem

Para produzir açúcar de alta qualidade, o açúcar obtido do cozimento é dissolvido de novo até 65^o Brix e adicionadas pequenas quantidades de substâncias como: sacarato de cálcio, ácido fosfórico e um agente floculador. A planta de refino de açúcar é mostrada na Fig. 8.9.

Figura 8.9 - Planta de refino do açúcar.

O xarope passa por um processo de decantação e depois segue para um cozedor a vácuo. Na centrifugação são retirados alguns açúcares impuros que são levados de novo até a clarificação e cozimento. A massa de açúcar restante passa por um secador usando ar aquecido com o vapor de escape das turbinas. Ao final, é obtido o produto principal da planta, conhecido como “Açúcar de Alta Pureza.” Depois, o açúcar é empacotado para sua comercialização. As principais variáveis dos fluxos da planta do refino usados para fazer o balanço energético do processo são apresentadas na Tab. 8.7.

Tabela 8.7 - Balanço de massa e dados de processo na refino (kg/t-cana).

Entradas			Saídas		
Água de diluição	t (°C)	70	Reprocesso	Brix	19,0 ⁰
Vapor vegetal I	P (bar)	1,7	Condensados	P (bar)	1,7
	t (°C)	115,9			
Água bomba vácuo	T (°C)	40	Água bomba vácuo	t (°C)	70
Ar	t (°C)	30	Ar	t (°C)	90
Vapor de escape	P (bar)	11	Condensados	P (bar)	11
	x	1		x	0
Açúcar virgem	Brix	99,2 ⁰	Açúcar refinado	Brix	99,6 ⁰
	Pz	0,991		Pz	0,996
	T (°C)	50		t (°C)	90

Como água de diluição são usados os condensados obtidos da concentração do caldo. O ar aquecido na saída do secador é perdido junto com a umidade retirada do açúcar. O açúcar

chega à temperatura ambiente no empacotamento. O balanço exergético do refino é mostrado na eq. (8.9).

$$B_{Aç} + B_{H_2O,D} + B_V + B_{V,I} + B_{H_2O,v,e} + B_W = B_{Re} + B_R + B_C + B_{C,I} + B_{H_2O,v,s} + B_D \quad (8-9)$$

Já foi explicada a forma como foi calculada a exergia de cada fluxo, especialmente a exergia do açúcar virgem ($B_{Aç}$) e açúcar refinado (B_{Re}), calculados como sacarose pura, e a exergia dos açúcares re-circulados (B_{Re}) como uma solução de água-sacarose. Cada termo da eq. (8.9) é mostrado no balanço mássico e exergético do refino na Fig. 8.10.

Figura 8.10 - Balanço exergético da refino da açúcar (kg ou kJ/t-cana).

Dos resultados apresentados na Fig. 8.10, merecem destaque:

- O açúcar obtido é de 122,8 kg/t-cana;
- A soma do vapor de escape usada na concentração e no refino é de 449,3 kg/t-cana, valor típico desde tipo de usina (PELLEGRINI, 2009);

- Não é considerada a exergia na saída do fluxo do ar porque não é utilizado posteriormente, sendo considerado assim como exergia destruída.

Considerando como efeito útil a separação da sacarose da água, usando tanto o vapor vegetal I, como o vapor de escape da planta de utilidades e o trabalho mecânico, a eficiência exergética pode ser avaliada com a eq. (8.10).

$$\eta_{B,Ref} = \frac{B_{A\zeta,R} + B_R + B_{A,S} - (B_{A\zeta} + B_{A,E})}{(\Delta B_V + \Delta B_{V,I} + B_W)} \quad (8-10)$$

O valor de eficiência exergética obtido é de 13,4%. Este valor deve-se ao elevado consumo de vapor no processo. Dos processos usados para a produção de açúcar, o refino apresenta a menor eficiência, especialmente pela destruição da exergia do ar quente na saída do secador.

8.2.6 Análise exergética da fermentação da sacarose e destilação do etanol

A produção de etanol segue os mesmos passos descritos no capítulo de produção de etanol usando amido ou celulose, sendo a diferença apenas na matéria prima usada. O mel B, resíduo do cozimento, é diluído até obter um Brix perto de 14⁰, para obter a concentração apropriada dos açúcares para a fermentação. Além disso, são agregados os nutrientes (K₂HPO₄ e (NH₄)₂SO₄), e H₂SO₄ para que o mosto tenha um pH perto de quatro, adequado para o trabalho da levedura. A planta da fermentação é mostrada na Fig. 8.11.

Figura 8.11 - Planta de fermentação do vinho.

Terminado o processo de fermentação, o vinho obtido passa à destilação. A planta de destilação foi apresentada também no capítulo anterior. Do vinho é separado o etanol os subprodutos e a vinhaça. Na destilação é usado vapor vegetal I. Na Tab. 8.8 é apresentado o balanço mássico conjunto dos dois processos (fermentação e destilação).

Tabela 8.8 - Balanço mássico da fermentação e destilação (kg/t-cana).

Entrada			Saída		
Mel B	Brix	94,6 ⁰	C₂H₅OH	m	10,9
	Pz	0,226	Vinhaça	Sólidos	2,2
	m	25,27		Água	148,4
Água de diluição	m	145,5			
Levedura	m	0,24	C₂H₄OH	m	0,1
KH₂PO₄	m	0,38	C₃H₆OH	m	0,2
Vapor vegetal I	m	27,7	Condensados	m	27,7
(NH ₄) ₂ SO ₄	m	0,2			
Anti-espumante	m	0,17	CO ₂	m	10,8
H ₂ SO ₄	m	0,24			

A água de diluição é obtida dos condensados do processo de produção de açúcar. Da Tab. 8.8, merece destaque o valor de 10,9 kg de etanol/t-cana e o valor de 13,6 kg-vinhaça/kg-etanol. O balanço de exergia na fermentação é feito usando a eq. (8.11).

$$B_{MB} + B_{H_2O,D} + B_{In} + B_W = B_{Vnh} + B_D \quad (8-11)$$

A exergia dos insumos compreende: levedura, H₂SO₄, K₂HPO₄ e (NH₄)₂SO₄. O balanço exergético da fermentação é apresentado na Tab. 8.9.

Tabela 8.9 - Balanço exergético da fermentação do mel B (kJ/t-cana).

Entradas		Saídas	
B_{MB}	420.247	B_{Vnh}	409.084
B_{H₂O,D}	79.661		
B_{In}	6.955	B_D	105.159
B_W	7.200		

A fermentação pode ser caracterizada como um processo onde ocorre a reação química de conversão dos açúcares em etanol e CO₂, como foi explicado no capítulo anterior. Sua eficiência será avaliada com a eq. (8.12).

$$\eta_{B,Fer} = \frac{B_{Vnh}}{B_{MB} + B_{H_2O,D} + B_{In} + B_W} \quad (8-12)$$

O resultado da avaliação leva a uma eficiência exergética da fermentação de 79,6%. Este resultado já foi analisado no capítulo anterior.

A geração de entropia pela reação química de conversão dos açúcares em etanol e a dissipação de calor, dada a natureza exotérmica das reações, são os fatores com maior incidência na eficiência da fermentação (PELLEGRINI, 2009). Para obter uma melhor eficiência na fermentação, várias coisas podem ser feitas:

- Reduzir a formação de subprodutos indesejáveis, como os aldeídos.
- Aumentar o teor alcoólico do vinho que reduziria a carga térmica nas colunas de destilação. Tal aumento requer o desenvolvimento de leveduras capazes de sobreviver em condições de elevado teor alcoólico.
- O uso da fermentação extrativa. O etanol que se acumula no meio fermentativo inibe a atividade metabólica da levedura. A utilização de técnicas de extração do etanol do meio fermentativo assim que ele é produzido, melhora o desempenho do processo (ATALA, 2004; KARGUPTA; DATTA; SANYAL, 1998; LUONG, 1985).

O balanço exergético da destilação é apresentado na eq. (8.13).

$$B_{Vnh} + B_{V,I} + B_W = B_{Et} + B_{Sp} + B_{V\zeta a} + B_{C,I} + B_D \quad (8-13)$$

Os termos da eq. (8.13) já foram explicados no capítulo anterior, sendo a única diferença o uso do vapor vegetal I como agente energético. A Tab. 8.10 apresenta o balanço exergético da destilação.

Tabela 8.10 - Balanço exergético da destilação (kJ/t-cana).

Entradas		Saídas	
B_{Vnh}	409084	B_{Et}	321539
		B_{Sp}	6381
$B_{V,I}$	32425	$B_{V\zeta a}$	81284
		$B_{C,I}$	16874
B_W	7990	B_D	23420

A destilação é avaliada como um processo de separação do vinho em seus componentes: etanol, subprodutos e vinhaça, usando a exergia do vapor vegetal I e trabalho mecânico. O rendimento exergético é baseado na eq. (8.14).

$$\eta_{B,Des} = \frac{B_{Et} + B_{Sp} + B_{V\zeta a} - B_{Vnh}}{(\Delta B_{V,I} + B_w)} \quad (8-14)$$

Definida desta maneira, a eficiência exergética avalia a dificuldade da separação dos produtos do vinho. O valor obtido é de 21,9%, valor baixo especialmente pelo alto consumo do vapor. Na análise aqui proposta as colunas de destilação foram tratadas como consumidores de vapor e trabalho mecânico. Assim, a redução da exergia destruída nesses sistemas é função da redução dos dois insumos.

A principal fonte de geração de irreversibilidades em colunas de destilação é a diferença de temperatura entre o vapor fornecido e a corrente da mistura a ser separada. Considerando cada estágio de maneira isolada, as irreversibilidades são fruto da troca térmica entre as correntes de líquido e vapor e da transferência de massa no estágio (PELLEGRINI, 2009).

8.2.7 Análise exergética da planta de utilidades da produção de açúcar e etanol

A cogeração é usada para produzir o vapor e energia elétrica usada nos processos de produção de açúcar e etanol. A planta de utilidades utiliza dois tipos de sistemas:

- Caldeiras de geração de vapor a 28 bar e 370°C e turbinas de contrapressão (escape a 2,6 bar), com eficiência isentrópica perto de 60% onde a potência gerada é usada na moagem da cana;
- Caldeira a 22 bar e 332°C e turbinas de simples estágio com eficiência isentrópica perto de 60%, gerando a potência usada nos demais processos da planta.

Devido à baixa eficiência das turbinas e o consumo de vapor elevado no processo, faz-se necessário o uso de válvulas de expansão. O sistema de geração de potência é mostrado na Fig. 8.12. O vapor total usado nos processos às condições requeridas de 2,6 bar e 140 °C, é obtido misturando o vapor produzido nas caldeiras com parte dos condensados de retorno da planta. A modelagem da planta de utilidades foi feita de forma análoga à análise para usinas no Brasil. (PELLEGRINI, 2009; PELLEGRINI; OLIVEIRA, 2007).

Figura 8.12 - Planta de utilidades da produção de açúcar e etanol.

O balanço de massa e os valores das variáveis da planta de utilidades são apresentados na Tab 8.11.

Tabela 8.11 - Balanço da planta de utilidades kg/t-cana.

Entradas			Saídas		
Sistema de alta					
Bagaço	H ₂ O (%)	46,0	Gases de Combustão	T °C	300
	m (kg)	99,37		m (kg)	516,9
Ar	m (kg)	421,2	Cinzas	m (kg)	2,67
Condensados	P (bar)	28	Vapor	P (bar)	28
	T (°C)	60		T (°C)	370
	m (kg)	176,9		m (kg)	176,9
Energia elétrica				kJ	55.440
Sistema de baixa					
Bagaço	H ₂ O (%)	46,0	Gases de Combustão	T °C	300
	m (kg)	141		m (kg)	734,3
Ar	m (kg)	597,6	Cinzas	m (kg)	4,23
Condensados	P (bar)	22	Vapor	P (bar)	22
	T °C	60		T °C	332
	m (kg)	257,5		m (kg)	257,5
Energia elétrica				kJ	48.310

O balanço de exergia da planta de utilidades será feito tomando a planta toda como volume de controle, como indicado na eq. (8.15).

$$B_{Ba} + B_C = B_{GC} + B_V + B_W + B_D \quad (8-15)$$

A exergia química do bagaço (B_{Ba}) é calculada como a mistura de água e fibra da cana como foi apresentado na seção 8.2.1. Já a exergia dos gases de combustão (B_{GC}) calcula-se como uma mistura de gases ideais, obtendo a exergia química baseado na eq. (5.72) e a exergia física nas eq. (5.10) e (5.11).

Os valores de massa e exergia das correntes que participam do balanço da planta de utilidades é mostrado na Fig. 8.13.

Figura 8.13 - Balanço mássico e exergético da planta de utilidades (kg ou kJ/t-cana).

A eficiência exergética da planta de utilidades é dada pela eq. (8.16):

$$\eta_{B,u} = \frac{B_W + \Delta B_V}{B_B} \quad (8-16)$$

O resultado de $\eta_{B,u}$ é de 13,9 %. Neste caso a eficiência exergética é baixa pela alta destruição de exergia na reação de combustão e troca de calor.

Na Fig. 8.14, é apresentada a distribuição percentual da destruição de exergia na planta de produção de açúcar e etanol. Pode-se observar que a maior exergia destruída se apresenta

quando acontecem reações químicas, em especial, a reação de combustão e a reação de destruição da molécula de sacarose para formar etanol.

Figura 8.14 - Distribuição percentual da exergia destruída nos processos de produção de açúcar e etanol.

O processo total faz uso dos açúcares na cana-de-açúcar, mas a concentração deles é somente de 15,5%. Portanto, para aumentar a eficiência global, seria necessário pensar em aumentar a sua concentração na cana-de-açúcar e reduzir o consumo de vapor. Outras considerações com relação aos processos serão feitas nos capítulos seguintes deste trabalho.

9. AVALIAÇÃO EXERGETICA DOS PROCESSOS

Nos três capítulos anteriores deste trabalho foi feita a avaliação exergetica das rotas de produção de biocombustíveis para diferentes tipos de matérias primas, usando os valores reais das variáveis dos processos. Neste capítulo, será feita a integração e a avaliação dos processos analisando a variação na eficiência quando são otimizados alguns parâmetros. Além disso, serão obtidos indicadores de rendimento mássico para fazer comparações com outras matérias primas avaliadas no apêndice A.

9.1. AVALIAÇÃO EXERGETICA GLOBAL DAS USINAS DE PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.

Os processos que acontecem nas usinas de produção de biocombustíveis foram classificados em dois tipos:

- Separação das substâncias: a moagem da cana de açúcar, concentração, cozimento e refino da solução água-sacarose e extração do óleo da palmeira do dendê.
- Reações químicas: hidrólise da biomassa da bananeira, fermentação dos açúcares, transesterificação do óleo e combustão nas caldeiras

Os resultados da avaliação da eficiência exergetica para os diferentes processos das rotas de produção de biocombustíveis são apresentados na Fig. 9.1. Foram feitas diversas análises dos resultados obtidos, mas de forma comparativa pode ser adicionado o seguinte:

- Nos processos classificados como de separação das substâncias é avaliado o uso de vapor e trabalho. A menor eficiência se apresenta no refino do açúcar e destilação do etanol porque são os processos de maior consumo de vapor.
- As plantas de utilidades apresentam a menor eficiência, especialmente pela exergia destruída na reação de combustão.
- A hidrólise do amido da polpa tem melhores resultados do que a hidrólise da banana e o pedúnculo.

➤ Comparando os processos em que ocorrem reações químicas, a maior eficiência se apresenta na reação de transesterificação, e as menores na hidrólise do material lignocelulósico e a reação de combustão nas caldeiras.

Figura 9.1 - Eficiência exergetica para os processos das rotas de produção de biocombustíveis, (a) biomassa da bananeira, (b) Cana-de-açúcar e palmeira-do-dendê.

A eficiência global de uma usina de produção de biocombustíveis é definida como a razão entre a exergia dos produtos e a diferença entre a exergia da biomassa e insumos usados e os resíduos ou exergia excedente (parte da exergia que não é utilizada no processo):

$$\eta_{B,Global} = \frac{B_P}{B_{Bio} + B_{Ins} - B_R} \quad (9-1)$$

As considerações que foram feitas para obter a eficiência exergética global para cada tipo de matéria prima usada, são apresentadas na Tab 9.1.

Tabela 9.1 – Substância consideradas no cálculo da eficiência exergética global

Substância	Produtos	Biomassa	Insumos	Resíduos
Óleo	Biodiesel e amêndoa	CFF	CH ₃ OH, NaOH e H ₂ SO ₄	Pedúnculo, AG e Na ₂ SO ₄
Amido	Etanol, aldeídos e óleo fúsel	Polpa da banana ou banana	NaOH, H ₂ SO ₄ , Ca(OH) ₂ e KH ₂ PO ₄	Vinhaças
Lignocelulose	Etanol, aldeídos e óleo fúsel	Pedúnculo	NaOH, H ₂ SO ₄ , Ca(OH) ₂ e KH ₂ PO ₄	Vinhaças e lignina
Sacarose	Açúcar, etanol, aldeídos e óleo fúsel	Cana de açúcar	NaOH, H ₂ SO ₄ , CaO e KH ₂ PO ₄	Bagaço residual, torta do filtro e as vinhaças

As substancias consideradas como resíduos são usadas em outros processos das plantas de produção especialmente como insumos para a compostagem. Para as diferentes usinas analisadas neste trabalho, os resultados são apresentados na Tab. 9.2. Os valores usados para o calculo foram apresentados nos capítulos 6 até 8 da análise exergética.

Tabela 9.2 - Eficiência exergética global das usinas de produção de bicombustíveis.

Tipo de biomassa usada	$\eta_{B,Global}$ (%)
CFF da palmeira-do-dendê	74,7
Cana-de-açúcar	45,5
Polpa da banana (amido)	35,1
Banana (amido)	24,5
Pedúnculo da bananeira (lignocelulose)	12,2

As ineficiências dos processos analisados nos capítulos 6 até 8 ficam evidentes nesta forma de avaliação. No caso dos processos de produção de etanol usando a biomassa da bananeira, além da baixa eficiência de produção de etanol é necessário usar biomassa adicional para alimentar as caldeiras da planta de utilidades e, por conseguinte, a eficiência exergética global é baixa.

Para a usina de produção de açúcar e etanol o resultado é similar ao resultado obtido para uma usina que trabalha nas mesmas condições no Brasil, que é de 43,5%. (PELLEGRINI, 2009). Os resultados da eficiência exergética global mostram que para a produção de etanol, a matéria prima mais atrativa é a cana-de-açúcar e o amido da banana.

Quando são usados os CFF da palmeira-do-dendê para a produção de biodiesel, a eficiência exergética é alta, resultado da menor destruição de exergia nos processos de extração do óleo e produção do biodiesel, que tem como consequência uma alta exergia nos produtos.

9.2. INDICADORES DE RENDIMENTO MÁSSICO DOS PROCESSOS

Para avaliar o rendimento dos processos que usam biomassa como insumo principal, indicadores tanto em base mássica, energética e exergética têm sido propostos. Aqui serão apresentados os principais em termos do rendimento mássico dos processos. O rendimento mássico (η_m) será avaliado usando a eq. (9.2) (WANG; SARICKS; SANTINI, 1999).

$$\eta_m = 1000 \frac{V_p}{m_{Bio}} \quad (9-2)$$

Na equação anterior, V_p representa o volume do combustível. Serão consideradas duas formas de apresentação do rendimento mássico: usando a biomassa úmida, e a biomassa seca ou verdadeiramente disponível para a produção.

O uso da terra para produzir bicomcombustíveis é um fator crítico pela quantidade que se requer para o cultivo, sendo o principal fator de discussão atual com relação ao uso da biomassa como matéria para produzir energia. Portanto, o indicador chamado densidade do cultivo

(ρ_G), foi proposto com o objetivo de avaliar o volume do produto com relação à terra usada baseado na eq (9.3) (LECHÓN, et al., 2005).

$$\rho_G = \alpha \frac{V_p}{m_b} \quad (9-3)$$

Na equação anterior o fator α representa a quantidade de biomassa produzida por ha de terra cultivada (ver Tab. 6.1 para a palmeira-do-dendê, Tab. 7.1 para a bananeira e Tab. 8.1 para a cana-de-açúcar). Os resultados para os diferentes tipos de biomassa usada são apresentados na Tab. 9.3.

Tabela 9.3 - Indicadores de rendimento mássico dos processos.

Produto	Biomassa	Rendimento mássico (η_m)		Densidade do cultivo (ρ_G)
		(L/t-seca)	(L/t-úmida)	(L/ha)
Etanol	Banana (amido)	339,6	71,9	4405
	Polpa banana (amido)	381	99,1	4942
	Pedúnculo (celulose)	120,2	7,7	44,8
	Cana-de-açúcar (sacarose)	131,3	92,6	11.111
Biodiesel	Palmeira-do-dendê (óleo)	449,4	229,2	5.730
Etanol	Cana-de-açúcar	19,6	13,8	1.656
Açúcar		175,4 (kg/t)	122,8 (kg/t)	14.740 (kg/ha)

Os valores das últimas duas linhas correspondem ao uso da cana-de-açúcar para produzir açúcar e mel B, que fica como resíduo para produzir etanol. Os resultados obtidos podem ser comparados com outras matérias primas ou entre elas, como será feito a seguir.

A banana e a polpa são submetidas à hidrólise ácida tentando aproveitar o conteúdo de amido. Quando é usada a polpa, tanto o conteúdo de amido como a eficiência de conversão da hidrólise são maiores, portanto, o rendimento mássico é melhor quando é usada a polpa da banana.

Quando o amido do milho é usado para produzir etanol, são reportados valores entre 388 e 403 L/t-seca (LECHÓN, et al., 2005). Usando o amido da polpa da banana, é obtido um resultado semelhante.

Comparando os resultados do rendimento mássico obtidos para o amido e o material lignocelulósico, pode-se observar o menor rendimento quando a lignocelulose é usada. Este resultado tem explicação devido à combinação de dois fatores: o menor conteúdo de celulose e hemicelulose no pedúnculo e a menor eficiência de conversão da hidrólise enzimática.

O valor de 120,2 L/t-seca, obtido quando a celulose do pedúnculo é usada para produzir etanol, é menor que os valores reportados entre 289 e 304 L/t-seca de outros tipos de material lignocelulósico (WANG; SARICKS; SANTINI, 1999). Este resultado pode ser explicado por duas razões: menor conteúdo de celulose (49,1%) no pedúnculo e baixo rendimento da conversão obtida da hidrólise (55,0 %).

O valor obtido de 92,6 L/t-úmida quando é usada a cana-de-açúcar para produzir etanol, pode ser comparado com o valor de 85,4 L/t-úmida da produção de etanol no Brasil (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008). O valor obtido é maior pela maior eficiência na fermentação e maior conteúdo de sacarose na cana-de-açúcar.

Com relação à densidade do cultivo, os resultados obtidos para o amido da fruta ou polpa da banana (4.405 e 4.942 L/ha-ano respectivamente) podem ser comparados com o valor de 3.061 L/ha-ano quando é usado milho (KIM; DALE, 2005b). O maior valor para a banana tem explicação no maior rendimento na produção de biomassa.

A densidade do cultivo, cujo valor é de 11.111 L/ha-ano, obtida quando cana-de-açúcar é usada para produzir apenas etanol, pode ser comparado com dois resultados: 7.100 L/ha-ano da produção de etanol no Brasil (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008), e o valor de 6.200 L/ha-ano (SOCIETY, 2008). O maior valor obtido neste trabalho, tem explicação na maior produção de cana-de-açúcar (120 t/ha-ano) e a eficiência da fermentação (91,0%). No Brasil a produção está perto de 85 t/ha-ano e eficiência na fermentação de 89,0%.

Com relação ao rendimento da produção de biodiesel obtido da palmeira-do-dendê, de 5.730 L/ha-ano, pode-se comparar com o valor de 4.600 L/ha-ano ou o valor de 1.950 L/ha-ano usando jatrofa (SOCIETY, 2008).

Em resumo, das matérias primas avaliadas pode-se concluir que o biodiesel da palmeira-do-dendê apresenta o melhor rendimento mássico, mas o etanol da cana-de-açúcar apresenta a melhor densidade do cultivo.

A densidade exergetica será avaliada usando a eq. (9.4). A equação é uma expressão análoga àquela usada para avaliar a densidade energética empregada até o momento (SOCIETY, 2008), mas mudando o PCI pela exergia química do produto.

$$\rho_B = \alpha \frac{m_p}{m_{Bio}} b_p^{ch} \quad (9-4)$$

Os valores obtidos para as biomassas usadas neste trabalho são apresentados na Tab. 9.4.

Tabela 9.4 - Densidade exergetica das biomassas estudadas (MJ/ha).

Biomassa	Densidade exergetica (ρ_B)
Banana (amido)	1,042 x 10 ⁵
Polpa banana (amido)	1,169 x 10 ⁵
Pedúnculo (celulose)	1,0612 x 10 ³
Cana-de-açúcar (sacarose)	2,589 x 10 ⁵
Palmeira-do-dendê (óleo)	2,023 x 10 ⁵
Cana-de-açúcar (açúcar e etanol)	2,977 x 10 ⁵

O maior rendimento ocorre na produção de açúcar e etanol por dois fatores: o alto rendimento da produção de biomassa no cultivo e a maior exergia química da sacarose. O contrário acontece quando é usado o pedúnculo do cacho da banana, tanto o rendimento da biomassa produzida no cultivo como a quantidade de produto obtido são as menores de todos os tipos de biomassas estudadas. Não se podem fazer comparações com outras matérias primas visto que não são conhecidos trabalhos acadêmicos onde seja reportado o valor do indicador.

9.3. AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DOS PROCESSOS

Nos resultados apresentados nos capítulos 6 a 8, foram identificadas as variáveis que afetam o rendimento dos processos. A seguir, será feita uma simulação do que ocorre quando os valores das variáveis mudam, visando identificar condições ótimas de operação.

9.3.1 Avaliação da hidrólise do amido e do material lignocelulósico

Na eq. (7.4) foi definida a eficiência exergética da hidrólise considerando como fator principal a reação química de conversão do amido e celulose em glucose. Foram obtidos os valores de 57,4%, 51,3% e 20,3% para a polpa da banana, banana e pedúnculo respectivamente. Além disso, foram identificados os parâmetros que afetam a eficiência na hidrólise, tais como:

- Conteúdo de amido e celulose na biomassa;
- Quantidade de água de diluição;
- Tempo e temperatura de ocorrência da reação;
- O pH da mistura;
- Perda de glucose na neutralização.

Fazer um estudo do impacto provocado pela mudança de valor de cada uma das variáveis, para cada matéria prima, seria um trabalho demasiado longo. Portanto, será feito o estudo para os parâmetros que mais afetam o rendimento exergético, e onde pode ser observada a tendência que as demais matérias primas apresentariam.

9.3.1.1 Avaliação da água de diluição usada na hidrólise da polpa

A água de diluição afeta a eficiência do processo uma vez que, quanto maior a relação água-biomassa, maior é o consumo exergético dos insumos, incluindo vapor e trabalho. Além disso, este parâmetro afeta o consumo em processos posteriores, especialmente o consumo de vapor na destilação do etanol. A relação pode ser mudada de duas formas: diminuindo a umidade com a qual a biomassa chega à usina, ou diminuindo a água de diluição do H_2SO_4 .

A relação de umidade-biomassa para a polpa da banana nas condições atuais do processo é de 4,86:1 (combinação da umidade da polpa de 74,0% e diluição do H_2SO_4 de 1:0,53 a 98,0% de

pureza). Com a relação 4,86:1 de água:biomassa, o consumo exergético é o seguinte (ver Tab. 7.6):

- Para os insumos (H_2SO_4 e NaOH): 56.209 kJ/t-banana;
- Para o vapor (ΔB_V): 90.215 kJ/t-banana;
- Para o trabalho: 88.575 kJ/t-banana

A quantidade obtida de etanol foi de 77,9 kg de etanol /t-banana (ver Tab. 7.4).

Uma forma de mudar a relação água-biomassa é diminuindo o conteúdo de água na biomassa. Para a polpa da banana, os resultados podem ser observados na Fig. 9.2.

Figura 9.2 - Variação da produção de etanol e eficiência exergética com a umidade da polpa da banana.

Na Fig. 9.2 a relação água:polpa da banana diminui de 4,86:1 kg-água/kg-polpa, até 2,38:1 kg água/kg polpa quando a umidade é de 55%. Quando diminui a umidade da polpa, aumenta a produção de etanol, o que leva ao aumento da eficiência exergética. A umidade da polpa pode diminuir até 65,0% porque neste valor a concentração de glucose aumenta ao valor de 214g/L, que é o valor máximo permitido na fermentação. Com este valor a eficiência exergética aumenta até 57,9%, produzindo 106,8 kg-etanol/t-banana.

9.3.1.2 Avaliação da variação do pH na hidrólise da banana

O fenômeno da variação das condições da hidrólise com relação ao pH pode ser observado com maior clareza para a hidrólise da banana devido ao alto consumo de insumos (ver Tab. 7.4). O pH da mistura pode aumentar, diminuindo a quantidade de água adicionada ao H_2SO_4 , ou diminuindo a massa de H_2SO_4 adicionada à mistura. Os resultados obtidos ao se mudar o pH para o consumo de exergia na hidrólise da banana podem ser observados na Fig. 9.3. Neste caso, não há aumento da produção de etanol porque a quantidade de biomassa e os valores das outras variáveis do processo de transformação permanecem iguais.

Figura 9.3 - Variação do consumo exergético de insumos, vapor, trabalho mecânico e eficiência com a diluição do H_2SO_4 na hidrólise da banana.

Quando isto é feito, diminui o consumo exergético dos insumos, vapor e trabalho mecânico, aumentando a eficiência exérgica do processo. Nas condições atuais da hidrólise da banana, o pH é de 0,8 com uma relação de diluição de 4,12:1 kg-água/kg-banana. Pode ser observado que, aumentando o pH, diminui o consumo exergético especialmente dos insumos, diminuindo também, porém em menor escala, o consumo exergético de trabalho mecânico e vapor. Além disso, aumenta levemente a eficiência exérgica da hidrólise da banana.

A variação do consumo mássico dos insumos com o pH da mistura para a hidrólise da banana é apresentada na Fig. 9.4.

Figura 9.4 - Variação do consumo mássico de insumos e eficiência exérgica com a diluição de H_2SO_4 na hidrólise da banana.

A relação entre eficiência exérgica e consumos dos insumos não é direta pelos seguintes aspectos: nas condições atuais a relação água:banana é de 4,12:1, o consumo de H_2SO_4 é de 30,7 kg/t-banana e de NaOH é 12,5 kg/t-banana, com uma eficiência exérgica de 51,4%. Ao diminuir a relação até 3,8:1 kg-água/kg-banana, o consumo de H_2SO_4 e NaOH diminui até 3,2 e 1,3 kg/t-banana respectivamente, aumentando a eficiência exérgica somente até 52,3%. Ou seja, quando a diminuição mássica de H_2SO_4 é de 89,6%, o aumento na eficiência exérgica é somente de 1,7%. Conclui-se, então, que o consumo de insumos não está diretamente relacionado com a eficiência exérgica. Isto ocorre porque a exergia dos insumos é pequena em comparação com a exergia química dos produtos e da biomassa usada. Portanto, sua variação não é significativa na definição de eficiência exérgica.

9.3.1.3 Avaliação da variação da eficiência da hidrólise

Outro fator a analisar é a eficiência na conversão da biomassa em glucose. Para o pedúnculo nas condições atuais, a eficiência de conversão da biomassa em glucose é de 22,5% e a

eficiência exergética da hidrólise de 20,3%. Aumentando-se a eficiência na hidrólise tem-se o comportamento apresentado na Fig. 9.5.

Figura 9.5 - Variação da eficiência exergética e produção de etanol com a eficiência da hidrólise do pedúnculo.

Quando aumenta a eficiência na conversão do material lignocelulósico em glucose, aumenta a produção de etanol e a eficiência exergética na hidrólise. Este é o fator que maior influencia no aumento da eficiência do processo.

9.3.2 Avaliação da fermentação

Para avaliar a eficiência exergética na fermentação, $\eta_{B,Fer}$, foi usada a eq. (7.5) que considera o vinho como produto final da reação química de conversão da glucose em etanol. Para os casos avaliados a eficiência exergética da fermentação está entre 75,3% e 79,6%.

O fator que maior importância tem na eficiência exergética da fermentação é a eficiência na reação, que atualmente está entre 89% e 91%. Se fosse possível aumentar seu valor, os resultados tanto na eficiência exergética como a quantidade de etanol produzida são mostrados na Fig. 9.6, para a fermentação do xarope resultado da hidrólise da polpa da banana.

Figura 9.6 - Variação da eficiência exergética e produção de etanol na fermentação com a eficiência da reação.

Nas condições atuais, a eficiência exergética é de 77,0%, e são produzidos 79,4 kg etanol/t-banana. Se fosse possível aumentar a eficiência da fermentação até 95,0%, a eficiência exergética aumentaria até 81,1% e seriam produzidos 83,8 kg de etanol/t-banana, mantendo-se as demais variáveis da reação.

9.3.3 Análise da destilação

A destilação é o processo de separação das substâncias do vinho. Desta forma, a eficiência exergética considera como efeito útil a separação das substâncias, consumindo especialmente a exergia do vapor e mecânica de bombeamento. A forma como é avaliada a eficiência exergética na destilação ($\eta_{B,Des}$) foi apresentada na eq. (7.8). Atualmente, a eficiência está entre 21,1% e 35,0% para os processos estudados, dependendo da concentração do etanol no vinho.

Vários fatores podem ser considerados para melhorar a eficiência exergética, por exemplo, aumentar a concentração de etanol na mistura, ou diminuir o consumo de vapor. O efeito da diminuição no consumo de vapor pode ser observado na Fig. 9.7.

Figura 9.7 - Variação da eficiência exergética na destilação com o consumo de vapor.

Da Fig. 9.7, pode ser observado que ao reduzir a relação mássica vapor/etanol diminui o consumo de vapor e aumenta consideravelmente a eficiência exergética.

O consumo de vapor na produção de etanol tem diminuído desde a década de 80 do século passado. Inicialmente, a relação para produzir álcool hidratado era de 3,7 kg de vapor/L-álcool, e para o álcool anidro esse consumo era de 4,5 kg/L. Atualmente, os valores para o álcool hidratado estão entre 2 a 3 kg/L e entre 2,7 a 4 kg/L para o álcool anidro. Tecnologias mais modernas chegam a 1,6 kg/L para o álcool hidratado e 1,8 para o álcool anidro (PELLEGRINI, 2009).

A diminuição do consumo de trabalho mecânico de bombeamento poderia ser possível se a mistura tivesse maior concentração do etanol, embora o efeito não é tão significativo como a redução do consumo de vapor.

9.3.4 Avaliação exergética na extração do óleo da palmeira-do-dendê

A avaliação da eficiência exergética na planta de produção do óleo é difícil porque é um processo onde ocorre a separação das substâncias dos CFF, mas ocorre ainda a reação química da conversão dos TG em AG, a diluição de parte do vapor na esterilização dos CFF e a perda

de umidade na secagem da amêndoa e casca. Desta forma, uma avaliação a cada equipamento permitiria conhecer a importância que cada fator tem na eficiência exergética do processo.

Na seção 6.4.1, foram determinadas as variáveis que afetam a eficiência exergética:

- Consumo de vapor e trabalho mecânico;
- Conversão dos TG em AGL;
- Quantidade do óleo na fruta.

Nesta seção serão analisados os efeitos que a variação destes fatores tem na eficiência exergética da produção do óleo.

O consumo de vapor e trabalho mecânico foi avaliado baseado na eq. (6.2). O efeito na eficiência exergética da diminuição do consumo de vapor é apresentado na Fig. 9.8. Para as condições atuais do processo necessita-se de 444,6 kg vapor/t-CFF (ver Tab. 6.2) ou 243,5 MJ/t-CFF (ΔB_V na Tab. 6.3) alcançando uma eficiência exergética ($\eta_{B,O}$) de 46,8%. Quando se diminui o consumo até 304,6 kg-vapor/t-CFF, a eficiência exergética aumenta até 54,2%, ficando claro o efeito da diminuição do consumo de vapor na eficiência exergética.

Figura 9.8 - Variação da eficiência exergética da produção do óleo com o consumo de vapor.

Para observar a variação que o conteúdo do óleo nos CFF tem na eficiência exergética da planta de extração do óleo, foi redefinida a eficiência exergética usando a eq. (9.5).

$$\eta_{B,O} = \frac{B_P + B_{Sp}}{CFF + \Delta B_V + B_W} \quad (9-5)$$

O efeito da variação da quantidade de óleo nos CFF na eficiência exergética é mostrado na Fig. 9.9. Na atualidade, o conteúdo de óleo é de 209,5 kg/t-CFF (ver Tab. 6.2) produzindo 200,1 kg biodiesel/t-CFF (ver Tab. 6.4) com uma eficiência exergética de 62,3%. Quando aumenta o conteúdo de óleo nos CFF, aumenta a produção do biodiesel e a eficiência exergética do processo. Na Fig. 9.9, pode-se observar que, com o incremento do conteúdo do óleo nos CFF, desde as condições atuais até 37,0%, a produção de biodiesel incrementa-se até 345 kg/t-CFF e a eficiência exergética, até 72,5%.

Figura 9.9 - Relação entre a eficiência exergética e biodiesel produzido com o conteúdo do óleo nos CFF.

9.3.5 Avaliação da planta de produção de biodiesel

O critério de eficiência exergética usado para avaliar a planta de produção de biodiesel ($\eta_{B,B}$) foi apresentado na eq. (6.6). Além disso, foram identificadas as variáveis que afetam a eficiência do processo:

- Temperatura e tempo de agitação;
- Qualidade do óleo.

A variação da eficiência exergética na produção de biodiesel com o aumento na qualidade do óleo é apresentada na Fig. 9.10.

Figura 9.10 - Variação da eficiência exergética da planta de produção de biodiesel com a qualidade do óleo.

O aumento na qualidade do óleo ou a diminuição dos AGL tem como consequência o aumento do biodiesel produzido, a diminuição do consumo do catalisador (NaOH) e o agente neutralizador (H_2SO_4) e o aumento na eficiência exergética do processo.

9.3.6 Considerações em relação ao processo de produção de açúcar.

Os balanços de exergia dos processos de produção de açúcar, tais como clarificação, concentração, cozimento e refino, foram feitos no capítulo 8, assim como algumas considerações com relação à eficiência exergética. Aqui são estudados os fatores que

permitem melhorar a eficiência dos processos, tomados de um trabalho que avalia em profundidade a produção de açúcar e etanol (PELLEGRINI, 2009).

As irreversibilidades associadas ao aquecimento do caldo na clarificação têm sua origem na diferença de temperatura entre o agente de aquecimento (vapor) e o caldo a ser aquecido. Neste processo, a exergia destruída pode diminuir de várias formas (PELLEGRINI; OLIVEIRA, 2006):

- Aproveitando a exergia térmica do condensado dos evaporadores;
- Usar o vapor extraído de outros efeitos do sistema de evaporação, com temperaturas mais baixas em relação ao vapor do 1º e 2º efeito usados na atualidade. Aliás, o uso de vapor dos diferentes efeitos do sistema de evaporação resulta na redução do consumo de vapor escape e melhor desempenho exergético da evaporação.

Nos evaporadores, dois mecanismos são os principais responsáveis pela geração de entropia: separação do fluxo em caldo concentrado e vapor, e a diferença de temperatura entre o vapor de aquecimento e o caldo em ebulição. Assim, a otimização desse equipamento deve buscar: a distribuição das vazões de evaporação em cada efeito que minimizem a exergia consumida e a distribuição de pressão nos efeitos que reduzam as diferenças de temperatura entre as correntes, elevando a eficiência exergética da troca térmica.

A configuração ótima de um conjunto de trocadores de calor e/ou massa, como é o evaporador múltiplo efeito, é aquela na qual a taxa de produção de entropia é mais uniformemente distribuída. Desta maneira, a configuração ótima para o evaporador de múltiplos-efeitos é aquela na qual há uma distribuição mais uniforme da participação na exergia destruída total de cada efeito (PELLEGRINI; OLIVEIRA, 2006).

A integração térmica do evaporador de múltiplos-efeitos com outros processos de transferência de calor presentes na usina permite a utilização dos diferentes vapores gerados no evaporador, melhorando a distribuição das vazões de evaporação em cada efeito. Ainda, tal integração permite reduzir a exergia destruída nos outros equipamentos pela diminuição da diferença de temperatura entre as correntes quentes e frias. O resultado final dessa integração é a redução do consumo de vapor e o aumento da eficiência global do processo.

9.3.7 Planta de cogeração dos processos

Apesar de não ser o objetivo deste trabalho fazer uma análise em profundidade da planta de utilidades são feitas a seguir algumas considerações com relação a sua otimização.

As caldeiras são os principais equipamentos responsáveis pela destruição da exergia na planta de utilidades tendo sua origem em quatro fontes principais (PELLEGRINI, 2009):

- A reação química de combustão da biomassa;
- As perdas nas cinzas e combustível não queimado no leito da caldeira;
- A transferência de calor nas paredes da caldeira;
- A exergia perdida nos gases de exaustão.

O aumento da eficiência da caldeira pode ser conseguido tentando diminuir o efeito dos fatores anteriores por meio de várias mudanças nos parâmetros de trabalho da caldeira:

- O aumento da pressão e temperatura de geração de vapor;
- A diminuição do excesso de ar utilizado;
- A redução da umidade da biomassa usada como combustível;
- A alteração do sistema de queima por sistemas de leito fluidizado;
- Um melhor aproveitamento da energia contida nos gases de combustão.

Outra fonte de irreversibilidade na planta de utilidades da produção de açúcar e etanol é a válvula de expansão, onde o vapor proveniente das caldeiras é expandido sem realizar um efeito útil. A simples eliminação da válvula e aquisição de uma nova turbina tem como consequência o aumento na potência gerada.

As irreversibilidades das turbinas de potência são resultado da baixa eficiência isoentrópica do equipamento e das condições de entrada do vapor. A relação entre a exergia destruída e a baixa eficiência isoentrópica é direta, ou seja, uma eficiência isoentrópica maior implica uma redução da geração de entropia.

As turbinas usadas na modelagem, atualmente em operação, utilizam vapor a 21 bar e 300°C com eficiências isentrópicas perto de 65% (múltiplos estágios). Hoje, as turbinas disponíveis

no mercado são capazes de operar com até 120 bar e 520°C e eficiência isoentrópica próxima a 85% (PELLEGRINI, 2009).

Outra fonte de irreversibilidades é o sistema de retorno de condensado, sendo estas relacionadas com o rejeito de calor, perda de carga na tubulação e o uso de tanques de flash (onde parte do condensado é re-evaporado e rejeitado para o ambiente), já que o retorno do condensado não é pressurizado. O uso de um sistema de retorno pressurizado, além de reduzir a destruição de exergia, aumenta a temperatura da água na saída do desaerador, diminui o consumo de água de reposição e diminui a diferença de temperatura média entre a água e os gases de combustão.

10. RELAÇÃO ENTRE A EXERGIA E O MEIO AMBIENTE

No decorrer do tempo, a ordem do meio ambiente tem diminuído, devido à desordem provocada pelas irreversibilidades dos processos naturais. Como a exergia é uma medida do desvio do equilíbrio dos sistemas em relação ao meio ambiente, além de quantificar as irreversibilidades, possibilita seu uso como avaliador das mudanças do meio ambiente por causa dos processos. (DINCER, 2002; JORGENSEN; NIELSEN, 2007; ROSEN, 2002a).

Neste capítulo, será feita uma breve apresentação da relação entre exergia e meio ambiente e uma revisão bibliográfica crítica das metodologias e indicadores ambientais baseados no conceito de exergia. Vários dos conceitos aqui apresentados são utilizados para propor o indicador de renovabilidade no seguinte capítulo.

10.1. CARACTERÍSTICAS DA EXERGIA COMO INDICADOR AMBIENTAL

O conceito de exergia pode ser usado como uma ferramenta que permite conhecer os equipamentos e processos suscetíveis de ser otimizados. É inegável que, quando a eficiência aumenta, é possível reduzir as matérias-primas e combustíveis utilizados, diminuindo os resíduos liberados ao meio ambiente, e, portanto o potencial impacto ambiental (GONG; WALL, 2001; ROSEN, 2002b).

A exergia tem três relações com a poluição ambiental (DINCER, 2002):

- A destruição da ordem da natureza e criação do caos, pela geração de entropia. Um sistema com alta entropia é mais caótico e desarrumado que outro com baixa entropia. Logo, a exergia de um sistema ordenado é maior que outro caótico;
- A degradação dos recursos naturais;
- As emissões associadas com a geração de resíduos que podem ter um potencial dano ambiental porque estão em desequilíbrio com o meio. Ainda que o conteúdo de exergia não esteja diretamente relacionado com o possível impacto ambiental, como acontece com as substâncias tóxicas.

O aumento da eficiência dos sistemas representa uma melhora nos três aspectos anteriores quantificados pela exergia: a diminuição de exergia destruída, o consumo de recursos e emissões contaminantes. Além disso, como a exergia leva em conta tanto quantidade como qualidade, é uma ferramenta que pode ser usada para construir indicadores de impacto ambiental ou de renovabilidade dos processos (BASTIANONI, et al., 2005).

Indicadores baseados na energia, que tentam determinar o impacto ambiental e o esgotamento dos recursos naturais, partem de um princípio errado. A Primeira Lei da Termodinâmica assinala que a energia é uma quantidade conservativa, portanto, não existe consumo de energia nos processos, ela só se transforma em outras formas de energia.

Como textualmente foi estabelecido por (KOTAS, 1995) "... qualidade de energia é sinônimo de causar uma mudança..." e "...quanto maior o conteúdo exergético nos resíduos, maior é o grau de perturbação do equilíbrio com o meio ambiente". Esta idéia surge porque a exergia é medida com relação a um ambiente hipotético, que em grande medida coincide com o meio ambiente natural. Fluxos quentes, frios ou pressurizados (exergia física), ou concentrados ou diluídos (exergia química), são potenciais perturbadores do meio ambiente causando mudanças climáticas, ou mudanças químicas como o esgotamento da camada de ozônio (ROSEN, 2002b).

A exergia pode ser usada como medida física comum para quantificar tanto os recursos materiais como energéticos. Isto permite comparar processos de natureza diferente como a produção de iogurte ou de aço (GONG; WALL, 2001).

As análises ACV são apresentadas em diferentes unidades mássicas e energéticas, por exemplo: energia consumida no processo ou toneladas equivalentes de CO₂ gerados. Quando a avaliação é feita em termos de exergia podem ser comparados: processos, insumos, produtos e emissões de resíduos na mesma unidade de medida (AYRES; AYRES; MARTINÁZ, 1998).

Na produção de biocombustíveis, os produtos e subprodutos têm usos diferentes que dificultam a análise, mas em termos de exergia como podem ser avaliados na mesma base de medição o problema fica resolvido (MALÇA; FREIRE, 2006).

A análise exergética evidencia algumas transformações que podem ficar ocultas nos processos quando a análise é feita baseada só na energia. Por exemplo, para produzir 1 kg de polietileno são necessários 1,1 kg de óleo. Realizando a ACV (no apêndice A é apresentado o conceito de ACV), a energia do óleo não seria levada em conta porque não é usada como um recurso energético, mas ela fica incluída no polietileno. Usando a análise exergética, o problema desaparece, porque a exergia do óleo é quantificada como uma entrada do processo e a exergia do polietileno como exergia armazenada no produto (GONG; WALL, 2001).

Outro exemplo típico entre a quantidade de exergia e impacto ambiental é o rejeito térmico. Ele pode ter uma alta quantidade de energia, contudo baixa quantidade de exergia. Portanto, o impacto ambiental é baixo, diferente do que ocorre com as substâncias químicas (AYRES; AYRES; MARTINÁZ, 1998).

Indicadores tais como “*Eco-indicador 95*” ou “*Eco-indicador 99*”, usados para quantificar o impacto ambiental, utilizam fatores de peso subjetivos. Como a exergia é baseada em leis físicas, não requer o uso de fatores especiais (TOXOPEUS; LUTTERS; HOUTEN, 2006).

Parte da massa extraída da crosta terrestre se transforma em resíduos no meio ambiente depois de seu uso, porque a massa é uma quantidade conservativa. Ou seja, do ponto de vista mássico zero emissões é impossível. Porém, como a exergia não é uma quantidade conservativa é possível, em princípio, reduzir a exergia dos rejeitos a quantidades próximas de zero. Isto quer dizer que a exergia nos rejeitos pode ser minimizada tanto quanto seja possível (AYRES, 1998).

Entretanto, a exergia tem limitações como avaliador ambiental. A exergia de alguns compostos não pode ser associada diretamente ao potencial de impacto ambiental que pode causar. Por exemplo, a exergia química de compostos como o benzeno, amônia, ácido clorídrico, não está relacionada com o potencial de dano ambiental que podem causar (GONG; WALL, 2001).

A exergia também não está relacionada com os danos causados aos organismos vivos, como acontece com as substâncias tóxicas. Por exemplo, quando são liberadas iguais quantidades de exergia na forma de CO_2 e CO, os efeitos tóxicos do CO são maiores, (ROSEN, 2002b). No entanto, indicadores baseados em massa ou em energia tampouco conseguem resolver o

problema. Por exemplo, os danos causados pelas emissões cancerígenas não estão relacionados com a quantidade de energia contida nelas (AYRES; AYRES; MARTINÁZ, 1998; TOXOPEUS; LUTTERS; HOUTEN, 2006).

10.2. METODOLOGIAS E INDICADORES BASEADOS NA EXERGIA

O uso de exergia tem sido proposto para construir indicadores que tentam avaliar o desempenho ecológico ou ambiental dos processos. A Organização para a Cooperação Econômica e o Desenvolvimento (OECD), usa a seguinte definição: “um indicador é um parâmetro ou um valor derivado de parâmetros que assinala, fornece informação, descreve o estado de um fenômeno, ambiente ou área cujo significado está diretamente associado ao valor dos parâmetros”. Para que um indicador ambiental seja de utilidade, deve ter as seguintes qualidades (GONG; WALL, 2001):

- Fornecer informação das condições do meio ambiente;
- Deve ser simples de calcular e fácil de interpretar;
- Mostrar uma tendência no tempo;
- Permitir comparações;
- Ser calculado de forma científica eliminando subjetividades.

Para solucionar os problemas que a metodologia ACV apresenta, de não poder fazer comparação entre fluxos de natureza diferentes, foi proposto o método “Análise de Ciclo de Vida Exergético (ACVEx)” para realizar avaliações ambientais (CORNELISSEN, 1997; GONG; WALL, 1997; GONG; WALL, 2001; SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). O método leva em conta a exergia de todos os fluxos de entrada. Estes fluxos podem ser materiais ou energéticos, incluindo os consumos na fabricação dos equipamentos. O método mostra que quando são usados recursos renováveis tais como energia do sol, o vento, correntes oceânicas e recursos florestais entre outros, pode ficar nos produtos uma exergia líquida maior que a exergia não-renovável usada, tendo o processo um benefício ambiental.

Um exemplo desta situação acontece na produção de eletricidade usando painéis solares. Na construção, operação e desativação do painel são usados recursos não-renováveis como alumínio, vidro e combustíveis fósseis. A exergia destes recursos é compensada pela exergia produzida ao longo do tempo de vida do painel, sendo um processo favorável para o meio

ambiente. Esta idéia é a base para propor um indicador de renovabilidade neste trabalho, portanto será mais bem desenvolvida no capítulo de análise exergo-ambiental.

Os campos de trabalho da ACV e da ACVEx são similares, mas o método ACVEx oferece a vantagem de balancear os fluxos de matéria e energia em todas as etapas do processo. O método ACVEx quantifica o esgotamento dos recursos naturais, e permite obter o ciclo das irreversibilidades ou a exergia destruída no ciclo de vida. Esta informação permite conhecer em que parte do processo acontece a maior perda de exergia, para iniciar políticas de otimização (CORNELISSEN, 1997).

Inicialmente, o método não fazia diferenciação entre recursos renováveis e não-renováveis, mas num trabalho posterior, procurando a substituição do uso do carvão por madeira na geração de energia elétrica, foi feita a diferenciação, considerando que a exergia dos recursos renováveis é considerada livre, oferecida pelo Sol (CORNELISSEN; HIRS, 2002). Nesse trabalho foi proposto calcular o esgotamento dos recursos naturais renováveis (D^{RN}) baseado na eq. (10.1).

$$D^{RN} = I^{CV} - B^{REN} \quad (10-1)$$

O esgotamento dos recursos naturais é calculado considerando dois fatores: as irreversibilidades do sistema ao longo do ciclo de vida (I^{CV}), porque é uma medida do uso ineficiente dos recursos, e a exergia dos recursos renováveis consumidos no processo (B^{REN}), porque considera que seu uso é livre, sendo o aproveitamento de algum jeito da exergia do Sol. O resultado do indicador é a diferença entre a exergia destruída e a exergia dos recursos renováveis. O resultado do indicador sempre é maior que zero porque no processo o termo I^{CV} é maior do que o termo B^{REN} . A proposta de medir o esgotamento dos recursos desta forma é interessante. Quando recursos não renováveis são substituídos por recursos renováveis, pode ocorrer que sejam gerados maiores resíduos ou exergia destruída pelas irreversibilidades originadas no processo, diminuindo o valor do indicador. Ou seja, não necessariamente quando são usados recursos renováveis nos processos é que se obtém melhoras no meio ambiente. (CORNELISSEN; HIRS, 2002).

A diferenciação entre recursos renováveis e não-renováveis e o uso das irreversibilidades, será usada no indicador de renovabilidade proposto no capítulo de análise exergo-ambiental.

Baseado no método ACVEx, é definido o indicador: “Exergia Líquida produzida (ExLP),” como a exergia líquida no produto menos a exergia das entradas como é mostrado na Fig. 10.1. Os processos reais sempre têm irreversibilidades, desta forma o indicador é sempre negativo (GONG; WALL, 1997).

Figura 10.1 - Exergia líquida produzida (ExLP) (GONG; WALL, 1997).

O conceito “Consumo Acumulado de Exergia (CAEx),” é definido como a exergia dos recursos naturais renováveis e não-renováveis consumida na cadeia de processos de produção de um produto. O conceito faz uso do método sequencial de análise, começando pelo processo mais próximo ao produto final. (SZARGUT, 2005; SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). O método permite conhecer qual é o processo que aporta as maiores irreversibilidades e fornece uma medida do impacto ambiental dos processos (CORNELISSEN, 1997).

O conceito de “Exergia Líquida Consumida ExLC,” foi definido como o mínimo trabalho requerido para restituir uma fonte não-renovável até as condições iniciais por meio de transformações reversíveis, como é mostrado na eq. (10.2) (BERTHIAUME; BOUCHARD; ROSEN, 2001).

$$ExLC = CAEx - B_p \quad (10-2)$$

Um exemplo do uso do conceito é feito para a gasolina. O valor CAEx da gasolina considerando a exergia consumida desde a refinaria é 42,4 MJ/kg, e sua exergia é 35,6 MJ/kg (SZARGUT, 2005). Se a gasolina não é usada dentro do processo de produção como um

insumo, o valor de ExLC será 6,8 MJ/kg. Entretanto, se a gasolina fosse usada dentro do processo, os valores de CAEx seria igual ao valor de ExLC.

Baseado no conceito de ExLC, foi proposto o “Indicador de Renovabilidade (I_r),” para quantificar a renovabilidade de um produto. A definição matemática do índice é apresentada na eq. (10.3) (BERTHIAUME; BOUCHARDE; ROSEN, 2001).

$$I_r = \frac{B_P - B_R}{B_P} \quad (10-3)$$

O termo B_P é a exergia do produto e o termo B_R é chamado exergia de restauração, que leva em conta toda a exergia necessária para restaurar um sistema até as condições iniciais quando um recurso não-renovável é usado no processo, como mostra a eq. (10.4).

$$B_R = ExLC_P + ExLC_R \quad (10-4)$$

O termo $ExLC_P$, representa a exergia da restauração dos recursos não-renováveis usados e o termo $ExLC_R$, a exergia de desativação dos resíduos. O indicador pode ser interpretado da seguinte forma:

- Se $I_r = 1$, o processo é completamente renovável;
- Se $0 < I_r \leq 1$, o processo é parcialmente renovável;
- Se $I_r = 0$, a exergia de restauração é igual à exergia do produto. Portanto, não existe renovabilidade;
- Se $I_r < 0$, será requerida maior quantidade do trabalho de restauração e o processo é não renovável.

Dois conceitos deste indicador serão usados no indicador de renovabilidade proposto posteriormente: a diferença entre recursos renováveis e não-renováveis e o conceito de exergia de desativação dos resíduos. O conceito de $ExLC_P$ não será usado pelo seguinte motivo: devido às irreversibilidades dos processos, não é possível restaurar um recurso não-renovável depois de seu uso, ainda que seja possível calcular a exergia de restauração. Por exemplo, o uso da gasolina leva à produção de gases de combustão que só a natureza numa

escala de tempo geológica pode restaurar. Em outras palavras, depois de usar a gasolina, como se pode restaurar suas condições iniciais?

O indicador “Eficiência Ecológica (η_{eco})” que diferencia fontes de exergia renovável (B_r) e não renovável (B_{n-r}), é definido pela eq. (10.5) (TOXOPEUS; LUTTERS; HOUTEN, 2006).

$$\eta_{eco} = \frac{\eta_B \cdot (B_{n-r} + B_r)}{B_{n-r} + \eta_B B_r} \quad (10-5)$$

O índice considera que o impacto ambiental associado ao uso dos recursos renováveis é desprezível, comparado com o impacto dos recursos não-renováveis. Quando não são usados recursos não- renováveis, o indicador adquire o valor de 1 e quando são usados somente recursos não renováveis o indicador será igual à eficiência exergética η_B .

O problema do indicador está em considerar desprezível o impacto ambiental dos recursos renováveis. Independentemente da origem, todos os processos deixam resíduos que precisam ser tratados, consumindo exergia de desativação (BERTHIAUME; BOUCHARD; ROSEN, 2001; GONG; WALL, 1997). O uso de recursos renováveis também tem impacto ambiental envolvido nos resíduos. Um exemplo desta situação acontece na produção de etanol. Nesse processo, a vinhaça acaba como resíduo, que precisa ser tratado, consumindo exergia.

Para a avaliação exergo-ambiental, neste trabalho será considerada a exergia de desativação, para levar os resíduos até condições de equilíbrio com o meio ambiente, independentemente de sua origem ser renovável ou não-renovável.

Como derivação do conceito CAEx, que leva em conta o consumo acumulado de exergia de todos os recursos, foi proposto o conceito “Custo Ecológico (CE)”, que quantifica somente o consumo acumulado da exergia dos recursos não-renováveis (SZARGUT, 2002; SZARGUT; ZIEBIK; STANEK, 2002). Calcula-se como a soma dos recursos não-renováveis nacionais ou importados usados na produção, e a exergia não-renovável contida nos resíduos liberados ao meio ambiente.

O cálculo da exergia não renovável dos resíduos é difícil de quantificar porque nos processos são usados recursos dos dois tipos. Muitos resíduos são produto da combinação dos dois tipos de recursos (exergia renovável e não-renovável). O autor do conceito faz uso de variáveis monetárias para calcular a exergia dos resíduos.

Baseado no conceito de CE, é sugerido o indicador “Índice de Sustentabilidade (IS)” como a relação entre o CE e a exergia do produto, definido pela eq. (10.6) (SZARGUT, 2005):

$$IS = \frac{CE}{B_p} \quad (10-6)$$

Quando a relação é menor que um, obtém-se condições desejadas de renovabilidade. Pela estreita relação entre eficiência exergética e impacto ambiental, outra forma de expressar IS é considerar a relação entre a exergia usada na fabricação (B_e) e a exergia destruída (B_D), baseada na eq. (10.7) (ROSEN; DINCER; KANOGLU, In press):

$$IS = \frac{B_e}{B_D} \quad (10-7)$$

Quando aumenta a eficiência exergética, aumenta o valor do indicador SI, diminui o impacto ambiental e vice-versa. O índice tem alguns problemas quando são usadas energias renováveis. Por exemplo, no caso de uma planta geotérmica a eficiência exergética é baixa, aumentando a exergia destruída e, portanto, o índice é baixo.

Com o objetivo de quantificar o impacto ambiental dos fenômenos irreversíveis que aparecem na cadeia de produção de um produto, foram avaliadas as perdas acumuladas de exergia nos processos de fabricação (δb^*), baseado na eq. (10.8) (SZARGUT, 2001).

$$\delta b^* = b^* - b_p = \sum_k \delta b_k \quad (10-8)$$

O termo b^* avalia o consumo acumulado de exergia por unidade de produto ($CAEx/m_p$), o termo δb_k , representa a perda parcial específica de exergia no k -ésimo processo. O cálculo das

perdas acumuladas de exergia é feito fazendo uso do método sequencial. O conhecimento da perda de exergia permite tomar medidas procurando a otimização dos processos. Conhecendo as perdas acumuladas de exergia, calcula-se a eficiência exergética acumulada (η_{CAEx}), conforme a eq. (10.9).

$$\eta_{CAEx} = 1 - \frac{\delta^*}{b^*} \quad (10-9)$$

O impacto ambiental pode ser avaliado de dois lados diferentes: do lado de quem recebe o impacto ou de quem produz o impacto ambiental. Por exemplo, a modificação na composição do solo pelo uso de substâncias agroquímicas nos cultivos, ou nas fontes de água pelo uso de pesticidas, é uma análise do lado de quem recebe o impacto. Para avaliar o impacto ambiental do lado de quem emite ou causa o impacto, foi proposto usar a exergia para avaliar as emissões no ar e na água com o indicador: “Fator de Impacto Ambiental (FIA),” calculado conforme a eq. (10.10) (GIANNANTONI, et al., 2005).

$$FIA_{Ar, H_2O} = \max \left(\frac{S_j}{L_j} \right) \quad 10-10$$

O indicador faz uma comparação entre a concentração das substâncias liberadas no processo (fator S) com relação à concentração máxima legalmente permitida (fator L).

Para o ar, $j = PM, SO_2, CO, NO_x$, medido em unidades de massa/exergia; para a água, $j = \Delta T, DBO, TDS, pH, N, Me$.

A concentração máxima permitida, L_j , é a seguinte:

PM=1.4 mg/MJ, SO_2 =9.8 mg/MJ, CO=0.07 g/MJ, NO_x =0.098 g/MJ;

$\Delta T = 3^\circ C$, máximo incremento da temperatura permitido;

DBO= 5,0–9,0 mg/cm³ de oxigênio dissolvido;

TDS = 80 mg/cm³, máxima concentração de sólidos dissolvidos;

pH=5,5–9,5;

N como NH_3 =15 mg/cm³, como HNO_2 =0.6 mg/cm³, como HNO_3 =20 mg/cm³;

Me= 3 mg/cm³, metais dissolvidos.

Várias publicações empregam a exergia como base de cálculo para pagamento de uma taxa ambiental pelo uso da exergia dos recursos fósseis considerando entre seus fatores a eficiência exergética e as emissões poluentes dos processos de conversão de energia. Nesses trabalhos, demonstra-se que tecnologias de conversão de energia de alta eficiência podem ser competitivas. Em termos de custo exergético, a alta inversão inicial dos equipamentos é compensada com a maior eficiência exergética alcançada. (BORCHIELLINI; MASSARDO; SANTARELLI, 2002; WALL, 1993) (BORCHIELLINI; MASSARDO; SANTARELLI, 2000; MASSARDO; SANTARELLI; BORCHIELLINI, 2003).

Alguns ecologistas, como H. T Odum, e economistas, como o prêmio Nobel de 1922 Soddy, têm proposto como medida do valor dos recursos, a quantidade de exergia envolvida na sua produção, transformando um conceito econômico num conceito ecológico (AYRES, 2004). Deste modo, emissões consideradas como resíduos na atualidade, com alto conteúdo de exergia, teriam um valor econômico importante (GONG; WALL, 2001). Se isso fosse possível, indicadores baseados na exergia teriam grande possibilidade de serem usados no sistema econômico.

10.3. O CONCEITO DE EMERGIA

O conceito de emergia é introduzido por H. T Odum como a energia total necessária em forma direta ou indireta para fazer um produto ou serviço. O conteúdo de emergia de um produto pode ser entendido como o investimento que a natureza faz na sua fabricação, podendo ser usado como uma medida do custo ecológico (BAKSHI, 2002).

Como a habilidade para produzir trabalho depende da forma de energia, a emergia converte qualquer forma de energia numa medida comum de energia solar. Deste modo, emergia é a quantidade de energia solar necessária em forma direta ou indireta para fazer um produto ou serviço (CARRARETTO, et al., 2004).

O conceito de emergia é usado para estabelecer a sustentabilidade no longo prazo e/ou como uma medida da pressão no meio ambiente por um sistema. Na análise consideram-se as entradas que normalmente são tratadas como livres na análise energética. A emergia é o trabalho que a natureza faz para obter um produto. Quanto maior emergia, maior trabalho se requer para sua renovabilidade e, portanto, maior quantidade de espaço, tempo ou energia (BASTIANONI, et al., 2005).

A energia é medida em solar em joules (sej). A energia solar através dos processos se converte no sentido de formas de maior qualidade, diminuindo o valor da exergia a cada transformação, como pode ser visto na Fig. 10.2.

A energia comporta-se da mesma forma que a exergia no sentido que não satisfaz leis de conservação e depende do estado da matéria. A diferença entre elas está no fato que a energia é função do caminho seguido no processo. Por exemplo, em termos de exergia quando é conhecida a composição química do óleo terá um valor de exergia fixo, mas o valor da energia vai depender da forma como foi feito o processo (SCIUBBA; ULGIATI, 2005).

A relação entre energia e exergia é dada pelo coeficiente de transformidade (τ) que é definido como a energia solar consumida (M), com relação à exergia obtida (B) como é mostrado na eq. (10.11) (ULGIATI, et al., 1995):

$$\tau = \frac{M}{B} \left[\frac{\text{seJ}}{J} \right] \quad 10-11$$

A relação quantifica a quantidade de energia solar requerida para produzir uma unidade de exergia. Quanto maior for o valor do coeficiente de transformidade, maior é o custo da fabricação do produto para o meio ambiente (BASTIANONI; MARCHETTINI, 1997).

Figura 10.2 – Transformação da energia do sol na cadeia alimentar ou de processos industriais (BAKSHI, 2002).

A emergia mostra que o esforço da natureza para fabricar recursos naturais varia significativamente. Por exemplo, o coeficiente para produzir uma planta, carvão ou pedra é de 6.700, 40.000 e 1.620.000 seJ/J, respectivamente. Alguns valores do coeficiente para diferentes combustíveis são: biodiesel entre $1,6 \times 10^5$ e $2,7 \times 10^5$ seJ/J dependendo do tipo de matéria prima usada; etanol de milho $1,7 \times 10^5$ seJ/J; gasolina $6,6 \times 10^4$ seJ/J; petróleo $5,4 \times 10^4$ seJ/J e gás natural $4,8 \times 10^4$ seJ/J (CARRARETTO, et al., 2004). Os resultados mostram que fabricar biocombustíveis representa um maior custo para o meio ambiente, porque requer maiores quantidades de recursos, ou os processos de fabricação são ineficientes.

O conceito de exergia e emergia não são conceitos complementares. Emergia é uma medida da energia usada no passado para chegar até o estado atual, enquanto exergia é uma medida da energia disponível para fazer trabalho no futuro (BAKSHI, 2002). Contudo, seus usos aplicados ao mesmo processo podem ser complementares: indicadores combinando tanto a exergia como a emergia têm sido propostos para quantificar a renovabilidade e eficiência ambiental dos processos. Por exemplo, tem-se o indicador inverso da transformidade (exergia/emergia), como medida de eficiência em termos da emergia usada (BASTIANONI, et al., 2005).

11. ANÁLISE EXERGO- AMBIENTAL

Desde tempos pré-históricos a natureza tem acumulado exergia na forma de combustíveis fósseis, que o homem utiliza a uma velocidade maior da aquela que a natureza pode restituir, portanto, são considerados como não-renováveis. Devido aos problemas de esgotamento e contaminação ambiental gerados pelo uso dos combustíveis fósseis, surge a idéia de usar fontes consideradas como renováveis entre elas os biocombustíveis.

O desenvolvimento e uso dos recursos sustentáveis como foram definidos na seção 3.6, tem na sociedade cada vez maior aceitação mas, desde um ponto de vista científico a sustentabilidade e, portanto a renovabilidade de um recurso energético é difícil de calcular ou quantificar, sendo muitas análises somente qualitativas ou subjetivas. Como a exergia é derivada de princípios físicos combinando tanto quantidade como qualidade, se converte numa ferramenta fundamental para ser usada na quantificação da renovabilidade dos recursos ou processos (BERTHIAUME; BOUCHARD; ROSEN, 2001).

Neste capítulo, baseado no conceito de exergia, é proposto um indicador que tenta quantificar, de forma precisa a renovabilidade dos processos, sendo aplicado à produção de biocombustíveis mas pode ser usado em forma geral para qualquer processo.

11.1. CONSUMO EXERGÉTICO DO PLANETA

Os diferentes processos que acontecem na natureza ocorrem em forma cíclica, onde o planeta funciona como uma máquina térmica entre o fluxo de exergia solar originada da diferencia de temperatura entre o sol e o espaço, produzindo a exergia necessária para a sustentabilidade da vida, os ciclos naturais e inclusive seu armazenamento (combustíveis fósseis) como pode ser observado na Fig. 11.1 (WALL, 1977). Mas, os fenômenos e interações que acontecem no planeta como são: a circulação das correntes atmosféricas e oceânicas, a transferência de calor convectiva, o ciclo da água, a fotossíntese e as atividades humanas não são reversíveis, portanto, originam perdas de exergia.

Figura 11.1 - A Terra trabalha como uma máquina térmica entre o Sol e o espaço (WALL, 1977).

Da exergia solar que chega à terra, avaliada em 173.300 TW (1×10^{12}), a sociedade só aproveita 13 TW pelo uso dos combustíveis fósseis (SZARGUT, 2003). Ou seja, o uso da exergia de combustíveis de origem fóssil pela sociedade é 13.000 vezes menos que a exergia que chega a Terra, o restante termina de algum jeito como exergia destruída. Baseado nesta relação é difícil perceber como a atividade humana pode ameaçar a sustentabilidade do planeta quando a grande parte da exergia fica como exergia destruída.

A resposta se encontra na exergia realmente usada nos fenômenos que acontecem dentro do planeta. Da exergia que chega do sol somente 1.700TW é consumida ou destruída dentro dos sistemas do planeta, dos quais 1.420 acontecem pelo processo de radiação na atmosfera e o restante 280 TW na superfície terrestre. Ou seja, a exergia que a sociedade consome ou exergia antropogênica (13TW), representa 1,0 % da usada pelo planeta que já representa uma quantidade significativa. A exergia de origem fóssil usada pela sociedade, encontra-se dentro da mesma ordem de magnitude da exergia associada à fotossíntese (37 TW) (CHEN, 2005). Ainda mais, o consumo de exergia pela sociedade num ecossistema, pode ser maior que o consumo de exergia natural, colocando em risco a sustentabilidade do meio ambiente local.

Em resumo, a destruição de exergia deve ser tida em conta na avaliação dos processos antropogênicos, porque está em relação direta com o consumo de exergia e a eficiência dos processos.

Durante milhões de anos a exergia do Sol criou condições ambientais estáveis que permitiram o desenvolvimento e evolução da vida na Terra, originando uma diversidade de espécies com diferentes níveis de complexidade, além da formação de estoques de exergia na forma de matéria orgânica viva (florestas) e morta (combustíveis fósseis). Desde a revolução industrial, iniciada no final do século XVIII, o homem mudou de maneira drástica a forma de se relacionar com o meio-ambiente, alterando a estabilidade no planeta. Houve um aumento da demanda de exergia química (baixa entropia), principalmente combustíveis fósseis e minerais.

Tal elevação veio com uma velocidade superior à capacidade do meio-ambiente de repor os recursos, causando um desequilíbrio no sistema. A esse desequilíbrio devido à atividade humana pode-se chamar impacto ambiental antropogênico. Portanto, a atuação do homem sobre a natureza modifica o meio-ambiente e, por consequência, as condições de vida. (WALL; GONG, 2001).

11.2. EXERGIA E RENOVABILIDADE

A renovabilidade de um recurso entende-se pela possibilidade de manter um recurso intato no tempo sem alterar o meio-ambiente ou um eco-sistema dentro de um determinado horizonte de tempo. Ou seja, que pode ser feito o uso de um recurso sem causar danos ou distúrbios. Em termos exergéticos quer dizer que a exergia armazenada se conserva no tempo, ou as saídas devem ser iguais à capacidade do sistema para manter sua exergia armazenada.

Processos que são completamente renováveis retornam completamente as condições iniciais, por meio de transformações cíclicas mas, processos onde são usados recursos não-renováveis, ou onde os recursos renováveis são usados em forma ineficiente (irreversível), podem alterar as condições iniciais do meio (BERTHIAUME; BOUCHARD; ROSEN, 2001).

A produção e utilização dos biocombustíveis acontecem numa escala de tempo que permite sua recuperação e, desde este ponto de vista, podem ser considerados renováveis. Representam o aproveitamento da energia do sol por meio de um ciclo termoquímico natural. Porém, na sua produção são usados recursos não-renováveis e pela ineficiência dos processos de produção apresentam resíduos e exergia destruída que podem alterar as condições do meio. Assim, estes fatores também têm que ser avaliados para considerar sua produção como um processo renovável.

Um exemplo de um ciclo natural ideal pode ser a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. O ciclo envolve a transformação do carbono em concordância com os passos mostrados na Fig. 11.2.

Figura 11.2 - Ciclo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar cresce em forma natural armazenando sacarose por meio da fotossíntese aproveitando a água, o CO_2 da atmosfera e a radiação solar, como mostrado na reação:

A sacarose por meio da fermentação sofre um processo de transformação em etanol liberando calor.

O etanol mediante a combustão é transformado de novo em água e CO_2 . Caso a combustão seja feita numa máquina térmica o calor liberado pode-se transformar em trabalho.

Os três passos anteriores completam um ciclo, onde aproveitando a energia do sol a matéria se transforma produzindo trabalho útil, mas não é um ciclo reversível porque a liberação de calor não é totalmente aproveitada para produzir trabalho útil.

Assumindo o mesmo ciclo ideal fazendo a análise em termos exergéticos, no primeiro passo são gerados 6.007,8 kJ exergia/mol da sacarose, que representa o aproveitamento que faz a natureza da radiação solar. No segundo passo ou fermentação da sacarose para produzir etanol, o balanço exergético por mol de sacarose é mostrado na equação:

No etanol ficam 5430,8 kJ/mol-sacarose, mas são perdidos 79,48 kJ/mol-sacarose no CO₂ gerado e são destruídos 498,4 kJ/mol-sacarose, resultado do não aproveitamento do calor liberado durante a ocorrência da reação. Assumindo que a combustão do etanol é feita numa máquina térmica de Carnot que trabalha entre a temperatura de chama adiabática do etanol de 2.330 K (PAZ. P, et al., 2007) e o meio, a máquina teria uma eficiência máxima de 87,2%. Considerando o PCI do etanol como 24.915 kJ/kg, seriam produzidos 3.997,5 kJ/mol-sacarose.

Em conclusão, da exergia da sacarose só é aproveitado no máximo 66,5%, o resto fica como exergia destruída ou não aproveitada. Contudo, nos processos reais são consumidos recursos não-renováveis e são gerados resíduos que precisam ser tratados (exergia de desativação) e exergia destruída pela irreversibilidade do processo, diminuindo a eficiência exergética ideal, a renovabilidade do ciclo e mudando as condições do meio. Ainda mais, poderia ocorrer que devido às ineficiências, seja maior o consumo de exergia dos recursos não-renováveis que a exergia que fica nos produtos, fazendo que o processo seja não-renovável.

Foi explicado no capítulo anterior que o método ACVEx, leva em conta a exergia de todos os fluxos de entrada que podem ser materiais ou energéticos, incluindo os consumos energéticos na fabricação dos equipamentos para realizar a avaliação de um processo (GONG; WALL, 1997; GONG; WALL, 2001). Este método divide os recursos em duas categorias: os fluxos dos recursos naturais e as reservas ou recursos armazenados.

- Como fluxos de recursos naturais são considerados: a energia do sol, o vento, e as correntes oceânicas entre outros;
- As reservas ou recursos armazenados são catalogados em duas partes: os depósitos dos recursos mortos ou não-renováveis (minerais, metais, combustíveis fósseis, etc) e os recursos renováveis (florestais, cultivos, etc).

Além disso, o método ACVEx divide os processos de fabricação em três etapas que acontecem ao longo do tempo:

- Construção: onde são usados os fluxos de exergia para construir as máquinas edificações e equipamentos. A exergia usada nesta fase é chamada exergia indireta;
- Uma segunda fase de operação da planta com o objetivo de fabricar um produto, a exergia usada nesta fase se chama exergia direta;
- Uma terceira fase para cobrir a exergia consumida na disposição final dos resíduos com o objetivo que fiquem em condições de equilíbrio com o meio conhecida como exergia de desativação.

Figura 11.3 - Ciclo de vida exergético de um produto usando recursos renováveis (GONG; WALL, 2001).

Quando a exergia direta ou indireta usada no processo é renovável, como é apresentado na Fig. 11.3, não é levada em consideração no processo como exergia consumida, deste modo, a exergia indireta não-renovável usada na construção é compensada ou paga pelo uso da exergia renovável produzida. Além disso, a exergia produzida na fase de operação da planta é maior que a exergia dos recursos não-renováveis usados, ficando uma exergia líquida. Com um tempo adicional de operação da planta é paga a exergia não renovável consumida na desativação dos resíduos. Ao final do tempo de vida, fica um balanço positivo de produção de exergia favorável ao meio-ambiente.

Quando são usados recursos não renováveis na operação da planta como é apresentado na Fig. 11.4, a exergia indireta dos recursos não renováveis usada na fase de construção não pode ser descontada na operação da planta.

Figura 11.4 - Ciclo de vida exergético de um produto usando recursos não- renováveis (GONG; WALL, 2001).

Ainda mais, a exergia produzida na fase produtiva da planta e a exergia da desativação, tampouco pode ser descontada como exergia favorável ao meio-ambiente. Deste modo, o balanço total de exergia favorável ao meio-ambiente será negativo, ocasionando danos ambientais e como consequência, pode-se chegar até o esgotamento dos recursos não-renováveis.

Nesse sentido um processo sustentável pode ser definido como aquele onde os recursos não-renováveis usados são pagos pelo uso de recursos renováveis no processo obtendo vantagens ambientais. Este é outro conceito básico para propor o indicador ambiental.

11.3. INDICADOR EXERGÉTICO AMBIENTAL

Para avaliar o comportamento ambiental dos processos de conversão de energia muitos indicadores têm sido propostos. Para que um indicador ambiental seja de utilidade deve ter algumas características como foi exposto no capítulo anterior: deve ser fácil de calcular e interpretar, permitir comparações entre diferentes processos e produtos e ser calculado em forma científica para eliminar as subjetividades (GONG; WALL, 2001).

Como foi resumido no capítulo anterior algumas metodologias têm sido propostas para avaliar em termos exergéticos a comportamento ambiental dos processos como “Análise de Ciclo de Vida Exergético” (GONG; WALL, 1997), “Consumo Acumulado de Exergia” (SZARGUT, 2005; SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988), “Ciclo de Vida Exergético” (CORNELISSEN, 1997), “Consumo Líquido de Exergia” (BERTHIAUME; BOUCHARD; ROSEN, 2001) e “Custo Ecológico”, que quantifica o consumo acumulado de exergia não-renovável na produção de um recurso (SZARGUT, 2002; SZARGUT; ZIEBIK; STANEK, 2002).

Do mesmo modo que com as metodologias alguns indicadores foram revisados no capítulo anterior como: “Indicador de Renovabilidade” (BERTHIAUME; BOUCHARD; ROSEN, 2001), “Eficiência Ecológica” (TOXOPEUS; LUTTERS; HOUTEN, 2006), “Razão de Carga Ambiental” (BAKSHI, 2002), “Índice de Sustentabilidade” (ROSEN; DINCER; KANOGLU, In press; SZARGUT, 2005).

Para avaliar aos processos de produção de biocombustíveis é proposto o “Índice Exergético de renovabilidade (λ)”. O índice apresentado foi inicialmente empregado na avaliação da renovabilidade da produção de biodiesel usando a palmeira-do-dendê (VELÁSQUEZ; BENJUMEA; OLIVEIRA, 2007), em seguida foi empregado na avaliação da produção do etanol a partir da banana (VELÁSQUEZ; RUIZ C; OLIVEIRA, 2008) e finalmente, na avaliação da produção do etanol e açúcar usando a cana-de-açúcar (VELÁSQUEZ; PELLEGRINI; OLIVEIRA, 2008).

O índice leva em consideração a relação entre a exergia dos produtos e a exergia não-renovável utilizada no processo, a exergia destruída, a exergia de desativação e a exergia das emissões como apresentado na eq (11.5).

$$\lambda = \frac{\sum B_P}{\sum B_{NR} + \sum B_R + B_{DE} + I} \quad (11-5)$$

Cada termo do indicador tem o seguinte significado:

- B_P representa a exergia associada aos produtos;
- B_{NR} a exergia associada ao consumo de recursos não-renováveis;

- B_{DE} é a exergia requerida na desativação ou tratamento dos fluxos considerados como resíduos quando são levados até as condições de equilíbrio com o meio ambiente;
- B_R é a exergia dos resíduos quando não são tratados, saindo do volume de controle em condições de não equilíbrio com o meio ambiente;
- I é a exergia destruída dentro do volume de controle.

A exergia da desativação aparece no índice caso o sistema de tratamento de efluentes esteja incluído no volume de controle analisado, como por exemplo, na análise de uma planta de produção de celulose incluindo a etapa de tratamento do lodo residual proveniente dos processos. Caso a planta de tratamento dos efluentes não esteja contida no volume de controle em estudo, devem ser utilizadas a exergia dos resíduos, já que estas são uma medida de desequilíbrio entre esses fluxos e o meio-ambiente (ROSEN; DINCER, 1999).

A análise dos processos a partir desse índice implica processos:

- Ambientalmente desfavorável quando $0 < \lambda < 1$;
- Processos interna e externamente reversíveis, com uso somente de insumos não-renováveis: $\lambda = 1$;
- Quando o processo seja ambientalmente favorável: $\lambda > 1$;
- Processos interna e externamente reversíveis, com apenas uso somente de insumos renováveis: $\lambda \rightarrow \infty$.

É interessante observar que esse índice leva em consideração a exergia destruída pelo processo, de maneira que mesmo com o aporte de insumos renováveis, uma operação muito ineficiente prejudica o desempenho ambiental da planta. Ao mesmo tempo que processos que fazem uso apenas de insumos não-renováveis, caso sejam muito eficientes, podem vir a ter desempenhos superiores àqueles com insumos renováveis.

Outro detalhe refere-se ao significado do índice de renovabilidade ser maior que 1. Isso quer dizer que a exergia dos produtos poderiam ser usada para restaurar o meio-ambiente às condições anteriores do processo e ainda obter um fluxo positivo de exergia para outro uso. Essa condição está diretamente relacionada à definição feita anteriormente de recurso renovável.

O índice guarda forte relação com o volume de controle considerado, devido ao número de processos de conversão de energia que pode abranger. Quanto maior for o volume de controle considerado na análise, menor será o valor do índice em função do aumento das irreversibilidades e da possibilidade do aporte de insumos não-renováveis ao processo. Por isso, ao comparar processos diferentes é importante observar a compatibilidade dos volumes de controle a fim de evitar distorções nas análises.

A Fig. 11.5, mostra o volume de controle usado no cálculo de λ na produção de biocombustíveis. Considera desde o cultivo da biomassa, até a produção do biocombustível passando pelo transporte da biomassa e tratamento dos resíduos gerados. Mostra os fluxos que cruzam a fronteira: os recursos não-renováveis usados para a produção e desativação dos resíduos, a exergia líquida dos produtos obtidos e as emissões ou resíduos com conteúdo de exergia.

Figura 11.5- Volume de controle usado no cálculo de λ no processo de produção de biocombustíveis.

O estudo do processo de produção dos biocombustíveis é feito usando a análise sistêmica, fechando o volume de controle na produção do biocombustível. Desta forma, a análise não é uma análise de ciclo de vida porque considera o uso do biocombustível no motor como um sistema independente, e não considera a exergia usada na fabricação dos recursos não-renováveis usados (BOTHÁ; BLOTTNITZ, 2006; CARRARETTO, et al., 2004; KADAM, 2002; MALÇA; FREIRE, 2006; SHEEHAN, et al., 1998).

Várias considerações foram feitas para o cálculo do indicador:

- O indicador faz distinção entre recursos renováveis e não-renováveis. A exergia dos recursos renováveis utilizada não é levada em conta, considerando que se usa o aproveitamento da exergia livre do sol (BERTHIAUME; BOUCHARD; ROSEN, 2001; CORNELISSEN; HIRS, 2002; GONG; WALL, 1997; GONG; WALL, 2001; TOXOPEUS; LUTTERS; HOUTEN, 2006).
- A exergia não-renovável usada na fabricação dos equipamentos e edificações não é considerada, sendo considerada desprezível frente aos demais termos do indicador (KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997; MALÇA; FREIRE, 2006; SHAPOURI; DUFFIELD; WANG, 2002).
- É usado o conceito de exergia de desativação, proposto como o uso de todo tipo de exergia no tratamento dos resíduos (ROSEN, 2002a).

Existem trabalhos onde se considera as possibilidades de disposição do CO₂, tais como: injetá-lo no fundo dos oceanos, utilizar água do mar como dissolvente ou armazená-lo em campos de disposição especiais que requerem de consumo de exergia (BORCHIELLINI; MASSARDO; SANTARELLI, 2002; SIMS; ROGNER; GREGORY, 2003). Como estas opções ainda não têm sido disponibilizadas, neste trabalho, as emissões gasosas são avaliadas como resíduos não tratados. As emissões dos gases de combustão nas caldeiras são avaliadas como uma mistura de gases ideais considerando sua exergia química e física. Na fermentação e planta de compostagem só é considerada a exergia química. Na atualidade, está sendo estudada a possibilidade de tratar o CO₂ gerado na fermentação para seu uso na indústria de vinhos e bebidas carbonatadas.

A vinhaça gerada na produção de etanol tem umas condições físico-químicas, que impedem sua disposição direta em fontes de água (BECERRA. H; GÓMEZ. C; MARRIAGA. C, 2005). O tratamento é feito num processo aeróbico de tratamento de resíduos orgânicos por ação microbiológica. O processo é feito em piscinas como é apresentado na Fig. 11.6, onde a vinhaça e a torta do filtro são misturadas numa relação 2:1, entre 45 e 60 dias dependendo das condições climáticas.

Do processo fica um produto conhecido como “*Biocompost*” que tem um pH de 7,2, e uma composição química de: 24,3% de C, 2,3% de N, 4,3% de P e 3,1 de K. Os lixiviados gerados na planta tem um DBO de 530 mg/l que pode ser enviado até as fontes de água (BECERRA. H; GÓMEZ. C; MARRIAGA. C, 2005).

Figura 11.6 - Planta de tratamento da vinhaça (BECERRA. H; GÓMEZ. C; MARRIAGA. C, 2005)

O material vegetal de resíduo que fica no campo como as folhas e o talho da banana, ou as pontas e folhas da cana-de-açúcar ou as folhas da palmeira de dendê, não é levada em conta, considera-se que fica misturado com a terra no cultivo sendo usado como material vegetal de proteção.

Os fertilizantes e pesticidas usados terminam contaminando as fontes de água. Como não se dispõe de dados exatos da quantidade de água contaminada, não é levada em consideração.

O indicador avalia indiretamente a eficiência exergética porque o maior conteúdo exergético nos produtos se apresenta menor irreversibilidade no processo, mas não é um medidor de eficiência exergética porque o indicador pode ter valores maiores que um. Porém, funciona

como um multiplicador da exergia dos recursos não-renováveis consumidos nos processo de produção.

11.4. CÁLCULO DO INDICADOR DE RENOVABILIDADE NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

O valor dos termos que participam no cálculo do indicador para cada matéria estudada para a produção de biocombustíveis é apresentado na Tab. 11.1.

Tabela 11.1 - Termos do indicador de renovabilidade (kJ/kg-Biomassa).

Termos	Polpa	Banana	Pedúnculo	Cana	Óleo
B_P	2.458	1.774	191	2.487	10.172
B_{NR}	Cultivo	123	123	76	282
	Processo	59	96	11	509
B_{DE}	12	13	2	18	173
B_R	Utilidades	352	349	252	281
	Compostagem	474	502	468	3408
	Fermentação	36	26	49	-
	Outros	-	-	-	685
I	4.938	4.828	1.207	2.626	3.134

Algumas considerações têm sido feitas no cálculo dos termos que participam do “Indicador Exergético de Renovabilidade” apresentados na Tab 11.1:

Como produtos (B_P) são considerados os seguintes:

- No uso da biomassa da banana: o etanol, aldeídos e alcoóis pesados;
- No uso da cana-de-açúcar: o etanol, açúcar, aldeídos e alcoóis pesados;
- No uso da palmeira-do-dendê: o biodiesel e o óleo de palmiste.

Os insumos não-renováveis (B_{NR}) usados foram descritos nos capítulos 6 até 8, tanto para o cultivo da biomassa como para o processo de produção. Foram considerados os seguintes insumos: CaO, H₂SO₄, NaOH, CH₃OH, NH₄NO₃, CH₄N₂O, KH₂PO₄, (NH₄)₂SO₄, P₂O₅, KCl,

óleo diesel e gasolina entre outras. Estes insumos são avaliados por suas exergiaa químicaa (SZARGUT, 2005; SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

Como exergia de desativação (B_{DE}) foi considerada a exergia do diesel usado na planta de tratamento das vinhaças e compostagem dos resíduos biomássicos.

A exergia dos resíduos (B_R) foi dividida em quatro parcelas:

- A exergia dos gases de combustão das caldeiras na planta de utilidades
- A exergia do CH_4 liberado da planta de compostagem, como esta exergia é alta será feita posteriormente a análise do que acontece caso o CH_4 for utilizado na produção de eletricidade.
- A exergia do CO_2 liberado na fermentação
- O termo de outros resíduos considera na produção do biodiesel os AG e a glicerina, e na produção de etanol do pedúnculo a lignina. Isto é feito porque ainda tenham alguma utilidade não é o objetivo do processo sua produção, ainda mais, como foram analisados com anterioridade, os AG são uma substância indesejável porque diminui a eficiência do processo.

A exergia destruída (I) compreende todos os processos de produção, a maior parte é gerada na planta de utilidades como foi avaliado nos capítulos 6 até 8. Neste termo estão resumidas as ineficiências de todos os processos.

Varias considerações podem ser feitas da comparação entre os termos das diferentes matérias primas usada para produzir biocombustíveis.

- O consumo de insumos não renováveis no cultivo e no processo é semelhante para todas as matérias primas exceto para a produção do biodiesel, que tem um valor maior principalmente pelo consumo de metanol.
- A exergia da desativação é o termo de menor impacto no cálculo do indicador.
- A exergia dos resíduos e a exergia destruída, são os termos que maior influencia têm na determinação da renovabilidade dos biocombustíveis.

Os resultados do indicador juntamente com o valor da eficiência exergética global, são apresentados na Fig. 11.7.

Figura 11.7 - Relação entre a eficiência exergética global e o indicador de renovabilidade.

Baseado nos resultados encontra-se uma estreita relação entre o indicador de renovabilidade e a eficiência exergética global. Para todos os casos estudados, a maior eficiência exergética global maior é o valor do indicador como é apresentado na Fig. 11.7.

Para todas as matérias primas estudadas, excetuando o uso do óleo da palmeira-do-dendê, nenhum processo pode ser considerado renovável porque o valor do indicador é menor que um.

11.5. ESTUDO PARAMETRICO DO INDICADOR DE RENOVABILIDADE

Muitas variáveis podem melhorar as condições de operação visando uma maior eficiência dos processos de produção de biocombustíveis, que leve a um melhor comportamento do indicador de renovabilidade. Nesta seção serão estudadas algumas delas.

11.5.1 Variação de λ com a eficiência na hidrólise

Foi avaliada a importância que a eficiência de conversão da biomassa em glucose tem na eficiência exérgica da hidrólise e foi mostrado que o processo com menor eficiência de conversão é a hidrólise do material lignocelulósico. Na Fig 11.8 é apresentada a relação entre a eficiência de conversão na hidrólise com a produção de etanol, λ , e a eficiência exérgica da hidrólise.

Figura 11.8 - Variação de λ com a eficiência da hidrólise do material lignocelulósico.

Na Fig. 11.8 mostra-se como ao aumentar a eficiência de conversão também aumenta a eficiência exérgica e o indicador λ , pela maior produção de etanol. Se a eficiência na hidrólise aumenta desde 29% até 80%, aumenta a eficiência exérgica na hidrólise desde 20,3% até 54,5% e o indicador λ desde 0,126 até 0,294 kJ/kJ.

11.5.2 Variação de λ com a eficiência na fermentação

Outro processo onde mostra-se a importância de continuar com as pesquisas visando a otimização dos processos acontece na fermentação dos açúcares para obter o etanol. Na Fig. 11. 9, é apresentada a variação da eficiência na fermentação da glucose obtida da polpa da banana com a eficiência exérgica e o indicador de renovabilidade.

Figura 11.9 - Variação de λ com o aumento na eficiência da fermentação.

De ser possível o aumento da eficiência na fermentação, desde 90,0% até 96,0%, aumenta a eficiência exergética desde 76,9 até 82,0% e o indicador λ desde 0,41 até 0,46 kJ/kJ.

11.5.3 Variação de λ com a eficiência na destilação

Na destilação do etanol, o fator que maior importância tem na eficiência exergética é o consumo de vapor. Na atualidade, o processo de destilação do etanol obtido da polpa da banana é ineficiente consumindo 3,76 kg-vapor/kg-etanol, com uma eficiência exergética de 35,6% e o valor λ de 0,41 kJ/kJ, como pode ser observado na Fig. 11.10. Quando diminui o consumo de vapor até 1,87 kg-vapor/kg-etanol, a eficiência exergética aumenta até 71,1% e o valor λ também aumenta até de 0,506 kJ/kJ.

Figura 11.10 - Variação de λ com o aumento na eficiência na destilação.

11.5.4 Variação de λ com o uso dos resíduos

Na produção do etanol da cana-de-açúcar e do biodiesel um termo interessante de analisar é a produção de CH_4 na planta de compostagem. Se o CH_4 fosse aproveitado na produção de eletricidade, diminui o termo dos resíduos e vai aumentar a exergia dos produtos. Assumindo uma eficiência exérgica de conversão em eletricidade de 30%, a eletricidade gerada pelo aproveitamento do CH_4 na planta de produção de açúcar e etanol seria de 140,3 kJ/kg-cana e λ aumentaria até 0,87 kJ/kJ. Quando a mesma análise é aplicado ao CH_4 produzido na planta de compostagem do biodiesel, são produzidos 1.022 kJ/kg CFF, e o indicador de renovabilidade aumentaria até 1,50 kJ/kJ.

Outra opção na planta de produção de biodiesel, seria aproveitar toda a biomassa residual na produção de eletricidade, sem considerar que neste caso a produção de adubo orgânico diminuiria sendo preciso aumentar o uso de agroquímicos no cultivo. Nesta caso λ aumentaria até 1,38 kJ/kJ.

11.5.5 Estudo de λ para configurações de usinas de açúcar e etanol

O indicador de renovabilidade foi obtido para diferentes configurações de usinas de produção de açúcar, fazendo uma comparação entre a usina como um todo e a planta de utilidades (PELLEGRINI, 2009). O valor de λ para a usina foi calculado baseado na eq (11.6).

$$\lambda_{usina} = \frac{B_{açúcar} + B_{álcool} + W_{excedente}}{B_{destruída} + B_{vinhaça} + B_{bagaço\ excedente} + B_{gases\ de\ exaustão} + B_{torta\ de\ filtro}} \quad (11-6)$$

O bagaço de excedente também pode ser usado para a produção de eletricidade, considera a vinhaça e a torta de filtro como resíduo sem ser tratadas na planta de compostagem.

Para a avaliação da planta de utilidades considera-se a eq (11.7), para obter o indicador λ .

$$\lambda_{cogeração} = \frac{W_{gerado} + B_{processo}^Q}{B_{destruída} + B_{gases\ de\ exaustão}^Q} \quad (11-7)$$

Os resultados para as diferentes configurações estudadas para a produção combinada de açúcar, etanol e eletricidade são mostrados na Fig. 11.11. As configurações avaliadas correspondem as seguintes especificações desde a configuração com menores avances tecnológicos, até as mais desenvolvidas:

- A usina tradicional emprega turbinas de contrapressão, produzindo vapor a 21 bar e 300°C para acionamento mecânico e geração de eletricidade, cujo vapor de escape a 2,5 bar é enviado para o processo.
- Sistemas a vapor com turbinas de contrapressão com níveis de pressão/temperatura entre 42 bar /400°C e 120 bar /540°C;
- Sistemas a vapor com turbinas de condensação aos mesmos níveis de pressão/temperatura das turbinas de contrapressão;
- Sistemas supercríticos de geração de vapor, com uso de re-aquecimento do vapor e trocadores de calor regenerativos para aquecimento do condensado de retorno. A expressão "*supercrítico*" refere-se a um estado termodinâmico acima do ponto crítico. Para o caso estudado, o vapor é gerado a 300 bar e 600°C, sendo reaquecido até 600°C após a expansão de 156 bar na turbina até 62 bar.

- Sistemas com gaseificação de biomassa e ciclos combinados (BIGCC) com gaseificação atmosférica e geração de vapor a 42 bar e 400°C, com recuperação do calor rejeitado no sistema de limpeza dos gases para geração de vapor e pré-aquecimento do ar fornecido ao gaseificador;
- Sistema BIGCC com gaseificação atmosférica e geração de vapor a 80 bar e 510°C, com recuperação do calor rejeitado no sistema de limpeza dos gases para superaquecimento do vapor e pré-aquecimento do ar fornecido ao gaseificador;
- Sistema BIGCC com gaseificação pressurizada, com recuperação do calor rejeitado no sistema de limpeza dos gases para geração de vapor a 80 bar e 510°C.

Figura 11.11 - Índice exergético de renovabilidade para a usina em função do índice do sistema de cogeração (PELLEGRINI, 2009).

Observa-se que o índice para a usina como um todo é superior ao índice do sistema de cogeração. Isto ocorre, porque às irreversibilidades do sistema de cogeração são maiores com relação aos seus produtos: energia-eletromecânica, o calor utilizado nos processos de produção de açúcar e álcool e a eletricidade excedente. A diferença na usina como um todo que produz açúcar e etanol com conteúdos exergéticos maiores.

Fazendo uma avaliação comparativa das configurações apresentadas, nota-se que o aumento da eficiência do sistema de cogeração (maior geração de eletricidade excedente) e a melhor integração térmica dos processos da usina (redução do consumo de vapor) melhoram o desempenho ambiental da usina. Ou seja, quando é otimizado o uso do bagaço como combustível e a transferência de calor e massa nos processos, diminuem a exergia destruída ou perdida (PELLEGRINI, 2009).

Devido as ineficiências dos processos o indicador λ é menor que um quase para todas as configurações, somente a tecnologia mais desenvolvida (BIGCC com gaseificação pressurizada) pode ser considerada renovável.

11.6. COMENTÁRIOS GERAIS

A discussão inicial deste capítulo permitiu a definição de renovabilidade como o processo que permite deixar o meio ambiente pelo menos às condições iniciais sem causar danos imediatos ao meio-ambiente. Diante dessa definição foi proposto o Índice Exergético de Renovabilidade. Esse indicador leva em consideração a exergia não renovável e a exergia destruída pelo processo, de maneira que mesmo com o aporte de insumos renováveis, uma operação muito ineficiente prejudica o desempenho ambiental da planta. Ao mesmo tempo em que processos que fazem uso apenas de insumos não-renováveis, caso sejam muito eficientes, podem vir a ter desempenhos superiores àqueles com insumos renováveis.

Os processos estudados mostram que existe uma estreita relação entre eficiência exergia e λ , mostrando que o desempenho ambiental é melhor quanto maior for a eficiência exergética dos processos.

12. CONCLUSÕES

A questão levantada nessa tese foi o estudo exergético e exergo-ambiental aos processos de produção de biocombustíveis. Desta maneira foi desenvolvida uma metodologia de avaliação exergética que inclui a definição e obtenção da eficiência exergética a cada processo de produção, que permitiu conhecer o comportamento das principais variáveis dos processos visando sua otimização.

A análise exergo-ambiental permitiu propor o “Indicador Exergético de Renovabilidade” visando a caracterização ambiental especialmente dos processos de produção de biocombustíveis.

O levantamento bibliográfico permitiu o conhecimento da bioquímica envolvida nas diferentes reações que acontecem nos processos de produção especialmente a hidrólise do amido e material lignocelulósico, a fermentação dos açúcares e a transesterificação das triglicérides do óleo.

Foram usados os princípios da termodinâmica em forma rigorosa que permitiu o cálculo das propriedades termodinâmicas e termoquímicas para fazer os balanços de massa, energia e exergia para cada um dos volumes de controle estudados neste trabalho.

Foi feita uma revisão bibliográfica em forma crítica dos trabalhos desenvolvidos na área exergo-ambiental que permitiu conhecer as metodologias e indicadores exergéticos propostos e as vantagens e desvantagens do uso da exergia no campo ambiental. Isso levou a desenvolver uma nova proposta de determinação da renovabilidade dos recursos.

Foram mostradas as diferentes etapas dos processos de produção de biocombustíveis, desde a absorção da exergia da radiação solar pela planta até a conversão da biomassa em etanol, açúcar ou biodiesel, priorizando a parte industrial da cadeia de processos. Além disso, a pesquisa feita com relação aos dados das matérias primas e variáveis que participam dos processos fazem os modelos computacionais elaborados de cada um dos processos e em muitos casos dos equipamentos confiáveis com relação aos processos industriais atuais.

Dos balanços de massa para a polpa da banana, banana e pedúnculo foram obtidos os resultados de 299,6, 267,0 e 95,3 kg etanol/t-biomassa seca respectivamente. Assim é mais atrativo o uso do amido que lignocelulose na produção de etanol.

O consumo de vapor foi avaliado para a polpa da banana, fruta e pedúnculo respectivamente nos valores de: 5,88; 5,78 e 5,92 kg-vapor/kg-etanol ou 457,5; 324,7 e 36,1 kg-vapor/t-biomassa. Da mesma forma o consumo de eletricidade foi avaliado em 1,8; 1,84 e 5,89 MJ/kg-etanol ou 140,0; 103,4 e 35,9 MJ/ t-biomassa respectivamente. Desta forma foi mostrado que o processo de produção de etanol usando o amido da polpa da banana, apresenta o menor consumo energético.

Do balanço de exergia feito à hidrólise das três matéria primas da bananeira estudadas, pode-se concluir que quando é usada a polpa da banana é obtida a maior quantidade de exergia no produto. Esta situação pode ser explicada pelo maior conteúdo de amido na polpa e maior eficiência de conversão na reação da hidrólise.

Para as condições atuais dos processos usando a biomassa da bananeira, pode-se concluir que não é possível usar as três matérias primas ao mesmo tempo para a produção de etanol, porque pela baixa eficiência dos processos necessita-se de biomassa adicional para ser usada como combustível. Ou seja, se fosse usada a banana, precisa-se do pedúnculo para ser utilizado como combustível.

A avaliação da eficiência exergética da hidrólise, deu como resultado os valores de 57,4%, 51,3% e 20,3% para a polpa da banana, banana e pedúnculo respectivamente, mostrando que a polpa apresenta a maior eficiência, mas a eficiência pode aumentar mudando os valores das seguintes variáveis: produzir biomassa com maior conteúdo de amido e celulose; diminuir a quantidade de água de diluição; diminuir o tempo da reação e, portanto, o trabalho mecânico usado na agitação; diminuir a temperatura para a ocorrência da reação; fazer o processo a um pH o máximo do neutro para diminuir o consumo do H_2SO_4 , enzima e NaOH e diminuir a perda da glucose na neutralização.

Os resultados obtidos de eficiência exergética na fermentação para os quatro xaropes estudados estão entre 75,3% e 79,6%. Dois foram os mecanismos de geração de entropia: a reação química de conversão dos açúcares em etanol e a dissipação de calor dada a natureza

exotérmica da reação. Para aumentar a eficiência do processo foram estudadas as opções de desenvolver de leveduras capazes de sobreviver em condições de elevado teor alcoólico e o uso da fermentação extrativa.

A avaliação da eficiência exergética na destilação considerando a separação das substâncias do vinho, usando a exergia física do vapor e mecânica de bombeamento, levou a resultados entre 21,9 e 35,6% mostrando que o processo de destilação é ineficiente, portanto é necessário fazer modificações no processo que permitam diminuir especialmente o consumo de vapor.

A quantidade de biodiesel produzida foi avaliada em 200,1 kg/t-CFF, ou de 392 kg/t-CFF-secos. Além disso o consumo de vapor foi avaliado em 611,7kg/t-CFF e de eletricidade em 93,7MJ/t-CFF.

O processo de produção do óleo é realmente um processo de separação das substâncias dos CFF usando vapor e trabalho mecânico. Da exergia de saída, pode ser usada tanto a exergia dos produtos como os subprodutos (92,83%), a exergia destruída é baixa (2,1%) que tem origem em três componentes: a exergia física do vapor, o trabalho mecânico e a destruição pela conversão dos TG do óleo em AGL. A eficiência exergética alcança o valor de 46,8% e várias considerações foram feitas tentando melhorar a eficiência do processo: diminuir o consumo de vapor especialmente modificando os processos de esterilização e digestão para recuperar os condensados; diminuir o consumo de potência mecânica especialmente na extração do óleo; diminuir a conversão dos TG em AGL até alcançar óleo refinado; aumentar a quantidade do óleo na fruta por meio de processos biotecnológicos.

A definição de eficiência exergética do processo de produção de biodiesel tentou avaliar especialmente o que acontece na reação de transesterificação. O resultado obtido quando é considerado somente o biodiesel como produto foi de 90,0%, resultado que pode ser considerado alto. O valor encontra explicação na baixa destruição de exergia na planta de produção, especialmente pela reversibilidade da reação de transesterificação. Além disso, o valor da exergia física do vapor e mecânica de bombas e agitadores e pequeno comparado com a exergia química do biodiesel.

Se forem considerados os subprodutos (glicerina e AG) como produtos na produção do biodiesel, a eficiência exergética seria de 97,7 %. Fato que se pode explicar pela baixa

destruição de exergia nas reações químicas que acontecem no processo. Algumas considerações podem ser feitas com o intuito de aumentar a eficiência: diminuir a temperatura e tempo de agitação, para reduzir o consumo de vapor e trabalho mecânico e diminuir o conteúdo de AGL no óleo. A segunda alternativa tem como consequência: aumentar o biodiesel produzido, diminuir o uso de CH_3OH em excesso, o consumo do catalisador (NaOH) e o agente neutralizador (H_2SO_4).

A cana-de-açúcar é usada para a produção conjunta de açúcar e etanol, portanto foram avaliados os dois processos. Do balanço de massa da usina de produção de açúcar e etanol a principal conclusão é a quantidade obtida de 122,8 kg-açúcar/t-cana e 10,9 kg-etanol/t-cana. Com um consumo de vapor de 449,3 kg/t-cana e de eletricidade de 103,8MJ/t-cana.

A definição de eficiência exergética procurou avaliar para todos os processos de produção de açúcar a separação da sacarose da cana-de-açúcar usando vapor e trabalho mecânico. Os valores de eficiência obtidos foram de 28,4% para a clarificação, 60,5% para a concentração, 59,7% para o cozimento e de 13,4% para o refino do açúcar.

Para aumentar a eficiência exergética global da usina de produção de açúcar e etanol, é necessário fazer a integração térmica do evaporador de múltiplos-efeitos com outros processos de transferência de calor presentes na usina. Isso permite a utilização dos diferentes vapores gerados no evaporador. Ainda, tal integração permite reduzir a exergia destruída nos outros equipamentos pela diminuição da diferença de temperatura entre as correntes quentes e frias. O resultado final dessa integração é a redução do consumo de vapor e o aumento da eficiência global do processo.

As caldeiras são os principais equipamentos responsáveis pela destruição da exergia na planta de utilidades, as principais causas são: a reação química de combustão da biomassa, a troca de calor e a exergia perdida nos gases de exaustão. O aumento da eficiência da caldeira pode ser conseguido tentando diminuir o efeito dos fatores anteriores através de várias mudanças nos parâmetros de trabalho da caldeira: o aumento da pressão e temperatura de geração de vapor; diminuição do excesso de ar utilizado; redução da umidade da biomassa; alteração do sistema de queima por sistemas de leito fluidizado e melhor aproveitamento da energia contida nos gases de combustão.

Avaliar a planta de utilidades em forma independente dos processos produtivos pode ser perigoso e levar a conclusões errôneas. Ainda que os parâmetros de geração de vapor nas caldeiras, geração dos gases de combustão e eficiência das turbinas sejam os mesmos para todas as plantas estudadas, os resultados obtidos da avaliação da eficiência exergética da planta foram de 14,3% para a produção de biodiesel, 13,9% para a produção de açúcar e etanol, 10,8% para a produção de etanol usando a polpa, 7,2% usando a fruta e 4,3% usando o pedúnculo. Esses resultados estão diretamente associados ao consumo de vapor dos processos. Ou seja, aqueles processos que precisam maior quantidade de vapor apresentam melhores resultados. Quando é usado o pedúnculo é o único processo onde a planta de utilidades requer um condensador, diminuindo a eficiência da planta.

Os resultados obtidos da definição de eficiência exergética global foram: 74,7% para a produção de biodiesel, 45,5% para a produção de açúcar e etanol, 35,1% da produção de etanol usando a polpa da banana, 24,5% usando a banana e 12,2% usando o pedúnculo da banana.

Para todos os casos avaliados, pode-se observar que a maior exergia destruída se apresenta quando acontecem reações químicas em especial, a reação de combustão, hidrólise e a reação de destruição da molécula de sacarose para formar etanol.

A nova proposta para avaliar o rendimento do cultivo em termos exergéticos mostra que o melhor rendimento acontece da produção de açúcar e etanol de $2,977 \times 10^5$ MJ/ha, seguido da produção do biodiesel de $2,023 \times 10^5$ MJ/ha, e o menor rendimento ocorre na produção de etanol usando o material lignocelulósico de $1,061 \times 10^3$ MJ/ha. Os resultados são consequência do rendimento da produção de biomassa no cultivo e a exergia química nos produtos.

Finalmente, por meio da análise exergo-ambiental é proposto o “Indicador Exergético de Renovabilidade (λ)”, o qual avalia a exergia dos produtos em relação à exergia não-renovável nos insumos e de desativação dos resíduos, bem como a exergia destruída nos processos e perdida nos resíduos não desativados. Mostra que a renovabilidade está diretamente relacionada à eficiência exergética. Dessa maneira, mesmo com o aporte de insumos renováveis, uma operação muito ineficiente prejudica o desempenho ambiental do processo como acontece para os processos de produção de etanol estudados, portanto, pode ocorrer que

processos que fazem uso apenas de insumos não-renováveis, caso sejam muito eficientes, podem vir a ter desempenhos superiores àqueles com insumos renováveis.

Quando o indicador foi utilizado para avaliar diferentes configurações de usinas de produção de açúcar e etanol, observou-se que o aumento da eficiência do sistema de cogeração (maior geração de eletricidade excedente) e a melhor integração térmica dos processos da usina (redução do consumo de vapor) melhoram o desempenho ambiental das usinas.

De forma geral, a eficiência exergética dos processos estudados é baixa, portanto é possível fazer propostos de configuração visando uma maior integração térmica dos processos e a utilização de equipamentos com melhores especificações técnicas.

O Índice Exergético de Renovabilidade guarda forte relação com o tamanho do volume de controle considerado. Quanto maior for o volume de controle considerado na análise, menor será o valor do índice em função do aumento das irreversibilidades e da possibilidade do aporte de insumos não-renováveis ao processo.

Para as rotas de produção de biocombustíveis estudadas neste trabalho. Avaliadas aos valores atuais das propriedades e variáveis dos processos, excetuando o uso do óleo da palmeira-dendê para produzir biodiesel, nenhuma rota ou processo pode ser considerado renovável, considerando que o valor do Indicador Exergético de Renovabilidade é menor que um.

12.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A tese aqui apresentado, deixa abertos alguns campos que podem ser considerados para futuros trabalhos de forma complementar ou aplicações da metodologia aqui apresentada. Por exemplo:

- a) Avaliar outro tipo de biomassa com maiores conteúdos seja de amido ou material celulósico.
- b) Estudar o impacto da substituição do metanol por etanol na produção do biodiesel.
- c) Estudar o processo de produção de etanol quando todos os açúcares da cana-de-açúcar são dedicados a sua produção.

- d) Fazer a análise de custo exergético aos processos de produção de etanol usando a biomassa da banana e ao processo de produção de biodiesel.
- e) Utilizar o indicador exergético de renovabilidade em processo de conversão de energia usando combustíveis fósseis.
- f) Avaliar configurações da planta onde a biomassa residual tenha outros usos como a produção de papel usando o bagaço da cana-de-açúcar ou o uso da glicerina como combustível.
- g) Estudar outras configurações na planta de utilidade.
- h) Estudar o efeito da substituição da cogeração pela geração hidroelétrica e uso da biomassa para produzir calor.
- i) Fazer a análise do que acontece na produção de bicomcombustíveis considerando a ampliação da fronteira agrícola envolvendo o conceito da eco-exergia.
- j) Estudar a renovabilidade quando o volume de controle considera o uso do biocombustível.

13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUDELO, J.; BENJUMEA, P. **Biodiesel de aceite crudo de palma colombiano: aspectos de su obtención y utilización**. 1ª ed. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia, 2004. 130p.

AGUDELO, J.; PEÑA, D.; MEJÍA, R. El aceite de palma transesterificado por metanólisis como biocombustible para motores diesel. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, v. 24, p. 47-57, 2001.

ARIAS, A. - Ministerio de agricultura y Desarrollo Rural, Republica de Colombia. **Estrategia de Desarrollo de Biocombustibles: Implicaciones para el Sector Agropecuario**: Bogotá: 2006. Disponível em: <http://www.minagricultura.gov.co/archivos/biocombustibles.pdf>. Acesso em: 20/02008.

ARRIETA, F.; TEIXEIRA, F.; YÁÑEZ, E.; CASTILLO, E. Cogeneration potential in the Columbian palm oil industry: Three case studies. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 503-511, 2007.

ATALA, D. I. **Montagem, Instrumentação, Controle e Desenvolvimento Experimental de um Processo Fermentativo Extrativo de Produção de Etanol**. 2004. 152p. (Tese (Doutorado)) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

AYRES, R. U. The Second Law, the Fourth Law, Recycling and Limits to Growth. **Ecological Economics**, v. 29, p. 473-483, 1999.

_____. On the Life Cycle Metaphor: Where Ecology and Economics Diverge. **Ecological Economics** v. 48, p. 425-438, 2004.

_____. Eco-thermodynamics: economics and the second law. **Ecological Economics**, v. 26, p. 189-209, 1998.

AYRES, R. U.; AYRES, L. W.; MARTINÁZ, K. Exergy, Waste Accounting and Life-Cycle Analysis. **Energy**, v. 23, p. 355-363, 1998.

AYRES, R. U.; AYRES, L. W.; WARR, B. Exergy, power and work in the US economy, 1900–1998 **Energy**, v. 28, p. 219–273, 2003.

AYRES, R. U.; TURTON, H.; CASTEN, T. Energy Efficiency, Sustainability and Economic Growth. **Energy**, v. 32, p. 634–648, 2007.

AYRES, R. U.; WARR, B. Accounting for Growth: the Role of Physical Work. **Structural Change and Economic Dynamics**, v. 16, p. 181–209, 2005.

BAKSHI, B. R. A thermodynamic framework for ecologically conscious process systems engineering. **Computers & Chemical Engineering**, v. 26, p. 269-282, 2002.

BALLESTEROS, I.; OLIVA, J. M.; NEGRO, M. J.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, M. Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particule sizes. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 187-192, 2002.

BARBOSA, L. A.; E, S. **Tecnologías de Conversión Energética de la Biomasa**. ed. Amazonas: Universidad del Amazonas, 1997. 175p.

BASIRON, Y. Palm Oil. In: Shahidi, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. John Wiley & Sons, 2005. p. 333-429

BASTIANONI, S.; MARCHETTINI, N. Emergy/exergy Ratio as a Measure of the Level of Organization of Systems. **Ecological Modelling**, v. 99, p. 33-40, 1997.

BASTIANONI, S.; NIELSEN, S. N.; MARCHETTI, N.; JØRGENSEN, S. E. Use of thermodynamic functions for expressing some relevant aspects of sustainability. **International Journal of Energy Research**, v. 29, p. 53-64, 2005.

BAUDI, S. **Química de los alimentos**. 3^a ed. Mexico: Editorial Alambra Mexicana, 1996.

BECERRA, H, C.; GÓMEZ, C, D. M.; MARRIAGA, C, N. **Tratamiento de Vinazas**. 2005. 125p. Tesis (pregrado) (Ingeniero Químico) - Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, 2005.

BEJAN, A.; TSATSARONIS, G.; MORAN, M. **Thermal Design and Optimization**. 3TH ed. New York: Jhon Wiley & Sons, 1996. 542p.

BELITZ, D. H.; WERNER, G. **Química de los Alimentos**. 5^a ed. Zaragoza: Editorial Acribia S.A., 1985.

BENDORICCHIO, G.; JORGENSEN, S. E. Exergy as Goal Function of Ecosystems Dynamic. **Ecological Modelling**, v. 102, p. 5-15, 1997.

BERNDES, G.; HOOGWIJK, M.; BROEK, R. The Contribution of Biomass in the Future Global Energy Supply: a Review of 17 Studies. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 1-28, 2003.

BERTHIAUME, R.; BOUCHARD, C.; ROSEN, M. A. Exergetic Evaluation of the Renewability of a Biofuel. **Exergy, an International Journal**, v. 1(4), p. 256-268, 2001.

BOHÓRQUEZ, C.; HERRERA, S. **Determinación de las mejores condiciones de hidrólisis del banano verde de rechazo**. 2005. 120p. Tesis (pregrado) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín, 2005.

BORCHIELLINI, R.; MASSARDO, A. F.; SANTARELLI, M. Analytical Procedure for Carbon Tax Evaluation **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 1509-1531, 2000.

_____. Carbon Tax vs CO₂ Sequestration Effects on Environomic Analysis of Existing Power Plants. **Energy Conversion and Management** v. 43, p. 1425-1443, 2002.

BOTHA, T.; BLOTTNITZ, H. A Comparison of the Environmental Benefits of Bagasse-Derived Electricity and Fuel Ethanol on a Life-Cycle Basis. **Energy Policy**, v. 34, p. 2654–2661, 2006.

CAMARGO, C. A. C. **Conservação de Energía na Indústria do Açúcar e Àlcool**. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1990.

CAMPBELL, C.; LAHERRÈRE, J. H. The End of Cheap Oil. **Scientific American** v. March p. 78-83, 1998.

CAO, Y.; TAN, H. Effects of Cellulase on the Modification of Cellulose. **Carbohydrate Research**, v. 337, p. 1291-1226, 2002.

CARDONA. A, C. A.; SANCHEZ. T, O. J. Energy Consumption Analysis of Integrated Flowsheets for Production of Fuel Ethanol from Lignocellulosic Biomass. **Energy**, v. 31, p. 2447–2459, 2006.

CARRARETTO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, S. Biodiesel as Alternative fuel: Experimental Analysis and Energetic Evaluations. **Energy**, v. 29, p. 2195–2211, 2004.

CARRASCO, J.; MARTÍNEZ, M.; PÉREZ, J.; MOLINA, A. La Hidrólisis Ácida como Tecnología para el Fraccionamiento de la Biomasa Lignocelulósica (I y II). **Ingeniería Química de España**, v. xxx, p. 195-200, 261-268, 1992.

CORNELISSEN, R. L. **Thermodynamics and Sustainable Development the Use of Exergy Analysis and the Reduction of Irreversibility**. 1997. 170p. (Ph.D. dissertation) - University of Twente, Enschede, 1997.

CORNELISSEN, R. L.; HIRS, G. G. The Value of the Exergetic Life Cycle Assessment Besides the LCA. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1417-1424, 2002.

CORREA, J.; LEVAZA, S. **Identificación de Grupos de Compuestos Químicos Inhibitorios en Jarabe de la Planta de Banano para la Producción de Alcohol con Saccharomyces Cerevisiae**. 2006. 125p. Tesis (pregrado) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, Medellín, 2006.

COSTA, R.; SILVA, L. E. E.; YAÑEZ, E. The Energy Balance In The Production Of Palm Oil Biodiesel - Two Case Studies: Brazil And Colombia. In: **Proceeding of the World Bioenergy** 2006, Bogotá. Fedepalma, v. p.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels. **Fuel**, v. 81, p. 1051-1063, 2002.

CHATZIMOURATIDIS, A. I.; PILAVACHI, P. A. Multicriteria Evaluation of Power Plants Impact on the Living Standard Using the Analytic Hierarchy Process. **Energy Policy**, v. 36, p. 1074-1089, 2008.

CHEN, G. Q. Exergy Consumption of the Earth. **Ecological Modelling**, v. 184, p. 363-380, 2005.

CHEN, M.; ZHAO, J.; XIA, L. Enzymatic Hydrolysis of Maize Straw Polysaccharides for the Production of Reducing Sugars. **Carbohydrate Polymers** v. 71, p. 411-415, 2008.

DAVID, C.; FORNASIER, R.; THIRY, P. Utilization of Waste Cellulose-V Comparative Effects of Different Pretreatments on the Enzymatic Hydrolysis of Cellulose and Lignocellulosic Substrates. **European Polymer Journal**, v. 22, p. 515-519, 1986.

DEMIRBAS, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and other Methods: a Survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

_____. Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. **Energy Conversion & Management**, v. 49, p. 125-130, 2008.

DEPARTMENT OF ENERGY, U. S. - U.S. Department of Energy. **Biodiesel Handling and Use Guidelines**: 2006. 69p. Disponível em: <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/40555.pdf>. Acesso em: 25/03/2008.

DIASAKOU, M.; LOULOU, A.; PAPAYANNAKOS, A. Kinetic of the Non-catalytic Transesterification of Soybean Oil **Fuel**, v. 77, p. 1297-1382, 1998.

DINCER, I. The Role of Exergy in Energy Policy Making. **Energy Policy**, v. 30, p. 137-149, 2002.

DUARTE, T. A. **Introducción A La Ingeniería Química**. 1ª ed. Bogotá: Universidad Nacional De Colombia, 1998. 529p.

ELSAYED, M. A.; MATTHEWS, R.; MORTIMER, N. D. - Resources Research Unit Sheffield Hallam University. **Carbon and Energy Balances for a Range of Biofuels Options**: 2003. Disponível em: <http://www.mvo.nl/biobrandstoffen/download/Sheffield-studie-mei2003.pdf>. Acesso em:

ERLICH, C.; OHMAN, M.; BJORNBO, E.; FRANSSON, T. H. Thermochemical Characteristics of Sugar Cane Bagasse Pellets. **Fuel**, v. 84, p. 569-575, 2005.

ESPINAL, G. C.; MARTINEZ, C. H.; PEÑA, M. Y. - Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Observatorio Agroclimas Colombia. **La Cadena del Banano en Colombia: Una Mirada Global de su Estructura y Dinámica 1995-2005**. Bogotá: 2005. Disponível em: http://www.agronet.gov.co/www/docs_agronet/2005112143835_caracterizacion_banano.pdf. Acesso em: 20/09/2008.

FERNANDES, A. C. **Cálculos na Agroindústria da Cana de Açúcar**. 2ª ed. Piracicaba: Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 2003. 240p.

FERRER, J.; PÁEZ, G.; ARENAS DE MORENO, L.; CHANDLER, C.; SANDOVAL, L. Cinética de la Hidrólisis Ácida de Bagacillo de Caña de Azúcar. **Revista Facultad de Agronomía**, v. 19, p. 23-33, 2002.

GEORGESCU-ROEGEN, N. **The Entropy Law and the Economic Process**. ed. Massachusetts: Harvard University Press: Cambridge, 1971.

GERPER, J. V.; KNOTHE, G. Biodiesel Production. In: Knothe, G. **The Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS Press, 2004. p. 300

GIANNANTONI, C.; LAZZARETTO, A.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A. Multicriteria Approach for the Improvement of Energy Systems Design. **Energy**, v. 30, p. 1989-2016, 2005.

GOEDKOOOP, M. - National Reuse of Waste Researche programme (NOH). **The Eco-indicator 95, Final Report**: Nethewrlands: 1995. 89p. Disponível em: <http://www.pre.nl/download/EI95FinalReport.pdf>. Acesso em:

GOEDKOOOP, M.; SPRIENSMA, R. - Product Ecology Consultants (PRÉ). **The Eco-Indicator 99 A Damage Oriented Method for Life Cycle Impact Assessment**: Plotterweg: 2001. 144p. Disponível em: http://www.pre.nl/download/EI99_methodology_v3.pdf. Acesso em: 22/06/2007.

GOLDEMBERG, J. Ethanol for a Sustainable Energy Future. **Science**, v. 315, p. 808-810, 2007.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The Sustainability of Ethanol Production from Sugarcane. **Energy Policy**, v. 36, p. 2086-2097, 2008.

GONG, M.; WALL, G. On Exergetics, Economics And Optimization Of Technical Processes To Meet Environmental Conditions. In: **TAIES'97. Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy Systems**. 1997, Beijing, China. v. p. 453-461

_____. On Exergy and Sustainable Development—Part 2: Indicators and Methods. **Exergy, an International Journal**, v. 1(4) p. 217-233, 2001.

GREGG, D.; SADDLER, J. N. Bioconversion Of Lignocellulosic Residue To Ethanol: Process Flowsheet Development. **Biomass and Bioenergy**, v. 9, p. 287-302, 1995.

GROSCURTH, H.; ALMEIDA, A.; BAUEN, A.; COSTA, F. Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union. **Energy**, v. 25, p. 1081-1095, 2000.

HASS, M.; FOGLIA, T. Alternate Feedstocks and Technologies for Biodiesel Production. In: Knothe, G. **The Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS Press, 2004. p. 300

HERRERA, C. **Proceso de Producción de Aceite de Palma Africana**. Santa Marta: Aceites S.A, 2008. Jefe de producción.

HOYOS, L. M.; PÉREZ, Y. M. **Pretratamiento de Banano de Rechazo de la Zona de Urabá para la Obtención de un Jarabe Azucarado**. 2005. 156p. Tesis (pregrado) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia- sede Medellín, Medellín, 2005.

HSIEHA, W.; CHENB, R.; WUB, T.; LIN, T. Engine Performance and Pollutant Emission of an SI Engine Using Ethanol–Gasoline Blended Fuels. **Atmospheric Environment** v. 36, p. 403-410, 2002.

HUGOT, E. **Handbook of Cane Sugar Engineering**. 3TH ed. Neu York: Elsevier Science Publishers, 1986.

JENNYLYND, A.; BYONG, H. Glucoamylases: Microbial Sources, Industrial Applications and Molecular Biology-Review. **Journal of Food Biochemistry**, v. 21, p. 1-52, 1997.

JORGENSEN, S. E. Application of Exergy and Specific Exergy as Ecological Indicators of Coastal Areas. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 419-430, 2000.

JORGENSEN, S. E.; NIELSEN, S. N. Application of Exergy as Thermodynamic Indicator in Ecology. **Energy**, v. 32, p. 673-685, 2007.

JORGENSEN, S. E.; NIELSEN, S. N.; MEJER, H. Emergy, Environ, Exergy and Ecological Modelling. **Ecological Modelling**, v. 77, p. 99-109, 1995.

JORGENSEN, S. E.; SVIREZHEV, Y. M. **Toward a Thermodynamic Theory for Ecological Systems**. 1TH ed. Amsterdam: Elsevier, 2004.

KADAM, K. L. Environmental Benefits on a Life Cycle Basis of Using Bagasse-Derived Ethanol as a Gasoline Oxygenate in India. **Energy Policy** v. 30, p. 371–384, 2002.

KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel from Palmoil—an Analysis of its Properties and Potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 471-479, 2002.

KALTSCHMITT, M.; REINHARDT, G. A.; STELZER, T. Life Cycle Analysis of Biofuels Under Different Environmental Aspects **Biomass and Bioenergy** v. 12, p. 121-134, 1997.

KARGUPTA, K.; DATTA, S.; SANYAL, S. K. Analysis of the Performance of a Continuous Membrane Bioreactor with Cell Recycling during Ethanol Fermentation **Biochemical Engineering Journal**, v. 1, p. 31-37, 1998.

KHAN, N.; MARIUN, N.; SALEEM, Z.; ABAS, N. Fossil Fuels, New Energy Sources and the Great Energy Crisis. **Renewable and sustainable energy reviews**, . In press, 2008.

KIM, S.; DALE, B. E. Environmental Aspects of Ethanol Derived from no-tilled Corn Grain: Nonrenewable Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 475-489, 2005a.

_____. Life Cycle Assessment of Various Cropping Systems Utilized for Producing Biofuels: Bioethanol and Biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, p. 426–439, 2005b.

KLEIN, S. A.; ALVARADO, F. L. **EES – Engineering Equation Solver for Microsoft Windows Operating Systems**. 12TH ed. F-Chart Software, 2007.

KNOTHE, G. The History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. In: Knothe, G. **The Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS Press 2004. p. 300

_____. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. **Fuel Processing Technology** v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. ed. Melbourne: Krieger, 1995.

LARKIN, J. A. Thermodynamic Properties of Aqueous Non-electrolyte Mixtures I. Excess Enthalpy for Water + Ethanol at 298,15 to 383,15K. **Journal Chemical Thermodynamics**, v. 7, p. 137-148, 1975.

LARSSON, M.; GALBE, M.; CACCHI, G. Recirculation of Process Water in the Production of Ethanol from Softwood. **Bioresource Technology**, v. 60, p. 153-161, 1997.

LECHÓN, Y.; CABAL, H.; LAGO, C.; RÚA, C.; SÁEZ, R.; FERNÁNDEZ, M. - Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). **Análisis del Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos para el Transporte. Fase i. Análisis de Ciclo de Vida Comparativo del Etanol de Cereales y de la Gasolina.**: España: 2005. Disponível em: http://www.energiasrenovables.ciemat.es/adjuntos_documentos/BioetanolCiemat2005.pdf. Acesso em: 25/03/2007.

LI, X. T.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; WATKINSON, A. P.; CHEN, H. P.; KIM, J. R. Biomass Gasification in a Circulating Fluidized Bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p. 171-193, 2004.

LUONG, J. H. Kinetics of Ethanol Inhibition in Alcohol Fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, p. 280-285, 1985.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a Review. **Bioresource Technology** 70 (1999) v. 70, p. 1-15, 1999.

MALÇA, J.; FREIRE, F. Renewability and Life-cycle Energy Efficiency of Bioethanol and Bio-ethyl tertiary butyl ether (bioETBE): Assessing the Implications of Allocation. **Energy**, v. 31, p. 3362–3380, 2006.

MANN, M. K.; SPATH, P. L. - National Renewable Energy Laboratory. **Life Cycle Assessment of a Biomass Gasification Combined-Cycle System: Life Cycle Assessment**. 1997. 160p. Disponível em: www.lib.kier.re.kr/common/tech/tech017/bio13-5.pdf Acesso em: 11/11/2007.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Techno-Economic Study of Different Alternatives for Biodiesel Production. **Fuel Processing Technology**, v. p. In Press, 2008.

MARQUIS, M.; TANS, P. - National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). **The Heat is on: Scientific Understanding of the Causes and Risks of Climate Change is Clearer than ever, but is it Enough to Change the Public's Behavior?** Hawaii: 2009. Disponível em: http://www.esrl.noaa.gov/gmd/co2conference/Reporters/Camera_CO2conference.pdf. Acesso em:

MASSARDO, A. F.; SANTARELLI, M.; BORCHIELLINI, R. Carbon Exergy Tax (CET): its Impact on Conventional Energy System Design and its Contribution to Advanced Systems Utilisation. **Energy**, v. 28, p. 607-625, 2003.

MÉNDEZ G, J.; GAVIRIA. C, A. **Obtención de Alcohol Etilico a partir de Rechazos del Banano**. 1979. 185p. Tesis (pregrado) (I) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, Medellín, 1979.

MINGORANCE, F.; MINELLI, F.; LE, H. - Human Right Everywhere. **El Cultivo de la Palma Africana en el Choco: Legalidad Ambiental, Territorial y Derechos Humanos**. Colombia: 2004. Disponível em: http://www.kolko.de/downloads/0411_palma_africana.pdf. Acesso em: 18/09/2008.

MODESTO, M.; NEBRA, S. A. A Proposal to Calculate the Exergy of Non Ideal Mixtures Ethanol-Water Using Properties of Excess. In: **14th European Biomass Conference**,. 2005, Paris. v. p. 1924-1927

MOHAMED, A. F.; HOSSAM, M. S.; AHMED, I.; EL-DIWANY. Effect of Peracetic Acid, Sodium Hydroxide and Phosphoric Acid on Cellulosic Materials as a Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 5, p. 421-424, 1983.

MONTES.V, N.; TORREZ. C, L. **Hodrólisis del Banano Verde de Rechazo**. 2004. 104p. Tesis (pregrado) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín, Medellín, 2004.

MORAN, D.; WACKERNAGEL, M.; KITZES, J.; GOLDFINGER, S.; BOUTAUD, A. Measuring Sustainable Development — Nation by nation. **Ecological Economics**, v. 64, p. 474-478, 2008.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5TH ed. Jhon Wiley & Sons, 2006.

MOVAGHARNEJAD, K.; SOHRABI, M. A. Model for the Rate of Enzymatic Hydrolysis of Some Cellulosic Waste Materials in Heterogeneous Solid–Liquid Systems. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, p. 1-8, 2003.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUNCHEZHIAN, N. Bio-diesel as an Alternative Fuel for Diesel Engines—A Review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. xxx, p. In press, 2008.

NARANJO, M.; CANO. P, C. A. **Obtención de Etanol a partir de Banano de Rechazo por Acción de Zymomonas Mobilis**. 2002. 156p. Tesis (pregrado) (Ingeniería Química) - Facultad De Minas, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, Medellín, 2002.

NEBRA, S. A.; FERNÁNDEZ-PARRA, M. I. The Exergy of Sucrose-water Solution: Pproposal of a Calculation Method. In: **Proceedings of the 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems** 2005, Trondheim, Norway. v. 1, p. 385-392

NIKOLOV, T.; BAKALOVA, N.; PETROVA, S.; BENADOVA, R.; SPASOV, S.; KOLEV, D. An Effective Method for Bioconversion of Delignified Waste-cellulose Fibers From the Paper Industry With a Cellulase Complex. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 1-4, 2000.

NOURI, M. Catálisis ácida VS Hidrólisis Enzimática en la Industria Almidonera. **Alimentación Equipos y Tecnología**, v. p. 141-145, 1991.

ORTIZ, J. J. **Proceso de Producción de Azucar y Etanol Usando la Caña de Azúcar**. Cali: Jefe de proyectos, 2005.

PARK, Y.; LEE, D.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, K. The Heterogeneous Catalyst System for the Continuous Conversion of Free Fatty Acids in Used Vegetable Oils for the Production of Biodiesel. **Catalysis Today**, v. 131, p. 238–243, 2008.

PAZ, P. E.; ANDRADE, J.; CARROCCI, L.; FERREIRA, M. Estudio Comparativo Entre la Quema Directa de Diesel y Alcohol Etílico Hidratado. In: **8º Congreso Iberoamericano De Ingenieria Mecanica**. 2007, Cusco. v. p. (En CD-Rom)

PELLEGRINI, L. F. **Análise e Otimização Termo-econômica-ambiental Aplicada à Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade**. 2009. 346p. (Tese (Doutorado)) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica., Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PELLEGRINI, L. F.; OLIVEIRA, S. Exergetic Evaluation of Multiple Effects Evaporators in Sugar Cane Mills. In: **11 Brazilian Congress of Thermal Science and Engineering**. 2006, Curitiba. Encit, v. 1, p.

_____. Exergy Efficiency of the Combined Sugar, Ethanol and Electricity Production and Its Dependence of the Exergy Optimization Of the Utilities Plants. In: **20 TH Internacional Conference in Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems,(ECOS 2007)** 2007, Padova Italy v. 1, p. 819-828

PEMBERTON, R. C.; MASH, C. J. Thermodynamic Properties of Aqueous Non-electrolyte Mixtures II. Vapour Pressures and Excess Gibbs Energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K Determined by an Accurate Static Method. **Chemical Thermodynamics**, v. 10, p. 867-888, 1978.

PETELA, R. An Approach to the Exergy Analysis of Photosynthesis. **Solar Energy**, v. 18, p. 311-328, 2008.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5th ed. McGraw-Hill, 2000.

PRAKASH, R.; HENHAM, A.; KRISHNAN, I. Net Energy and Gross Pollution from Bioethanol Production in India. **Fuel**, v. 77, p. 1629-1633, 1998.

QUINTERO, J. A.; MONTROYA, M. I.; SÁNCHEZ, O. J.; GIRALDO, O. H.; CARDONA, C. A. Fuel Ethanol Production from Sugarcane and corn: Comparative Analysis for a Colombian Case. **Energy**, v. 33, p. 385-399, 2008.

RAMIREZ, F. P. **Caracterización de Biocombustibles para Motores Diesel**. 2004. 180p. - Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales, Castilla la Mancha, Castilla la Mancha, 2004.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4TH ed. McGraw-Hill, 1987.

_____. **The Properties of Gases & Liquids**. Fourth Edition ed. McGraw-Hill, 2000.

RESS, W.; WACKERNAGEL, M. Urban Ecological Footprints: why Cities Can Not Be Sustainable and They Are a Key to Sustainability. **Environ Impact Assess**, v. 16, p. 223-248, 1996.

ROSEN, M. A. Assessing Energy Technologies and Environmental Impacts with the Principles of Thermodynamics. **Applied Energy**, v. 72, p. 427-441, 2002a.

_____. Can Exergy help us Understand and Address Environmental Concerns? **Exergy, an International Journal**, v. 2, p. 214-217, 2002b.

_____. Energy Crisis or Exergy Crisis? **Exergy, an International Journal** v. 2, p. 125-127, 2002c.

ROSEN, M. A.; DINCER, I. Exergy Analysis of Waste Emissions. **International Journal of Energy Research**, v. 23, p. 1153-1163, 1999.

_____. Exergy–Cost–Energy–Mass Analysis of Thermal Systems and Processes. **Energy Conversion & Management**, v. 44, p. 1633-1651, 2003.

ROSEN, M. A.; DINCER, I.; KANOGLU, M. Role of Exergy in Increasing Efficiency and Sustainability and Reducing Environmental Impact. **Energy Policy**, v. 36, p. 128-137, 2008.

_____. Role of Exergy in Increasing Efficiency and Sustainability and Reducing Environmental Impact. **Energy Policy**, v. p. In press.

ROY, V.; IPSITA, G.; NATH. Hydrolysis of Starch by a Mixture of Glucoamylase and Pullulanase Entrapped Individually in Calcium Alginate. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 34, p. 26–32, 2004.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Producción Biotecnológica de Alcohol Carburante I: Obtención a Partir de Diferentes Materia Primas. **Interciencia**, v. 30, p. 671-678, 2005.

SCIUBBA, E.; ULGIATI, S. Emergy and Exergy Analyses: Complementary Methods or Irreducible Ideological Options? **Energy**, v. 30, p. 1953-1988, 2005.

SHAPOURI, H.; DUFFIELD, J. A.; WANG, M. - United States Department of Agriculture. USDA. **The Energy Balance of Corn Ethanol: An Update**: 2002. Disponível em: <http://www.transportation.anl.gov/pdfs/AF/265.pdf>. Acesso em:

SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. - U.S. Department of Agriculture and U.S. Department of Energy. **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus. Final Report**: 1998. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>. Acesso em:

SILVA, L. E. E.; RIBEIRO, S. K. Estimate of Ecological Efficiency for Thermal Power Plants in Brazil. **Energy Conversion & Management**, v. 46, p. 1293-1303, 2005.

SIMS, R.; ROGNER, H.; GREGORY, K. Carbon Emission and Mitigation Cost Comparisons Between Fossil Fuel, Nuclear and Renewable Energy Resources for Electricity Generation. **Energy Policy**, v. 31, p. 1315-1326, 2003.

SIVERS, M.; ZACCHI, G. A Techno-Economical Comparison of Three Processes for the Production of Ethanol from Pine. **Bioresource Technology**, v. 51, p. 43-52, 1995.

SMITH, J.; VAN, N. H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. ed. México, D.F: McGraw-Hill, 2003. 697p.

SOCIETY, T. R. - The Royal Society. **Sustainable Biofuels: Prospects and Challenges**: 2008. 90p. Disponível em: <http://royalsociety.org/displaypagedoc.asp?id=28632>. Acesso em: 01/15/08.

SPANIO, L. A.; MEDEIROS, J.; MANDELS, L. Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Wastes to Glucose. **Resource Recovery and Conservation**, v. 1, p. 279-294, 1976.

SZARGUT, J. Sequence Method of Determination of Partial Exergy Losses in Thermal Systems. **Exergy, an International Journal**, v. 1(2), p. 85-90, 2001.

_____. Application of Exergy for the Determination of the Proecological Tax Replacing the Actual Personal Taxes. **Energy**, v. 27, p. 379-389, 2002.

_____. Anthropogenic and Natural Exergy Losses (Exergy Balance of the Earth's Surface and Atmosphere). **Energy**, v. 28, p. 1047-1054, 2003.

_____. **Exergy Method Technical and Ecological Applications**. ed. Wit Press, 2005. 164p.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes**. ed. New York: Hemisphere, 1988. 332p.

SZARGUT, J.; ZIEBIK, A.; STANEK, W. Depletion of the Non-renewable Natural Exergy Resources as a Measure of the Ecological Cost. **Energy Conversion & Management**, v. 43, p. 1149-1163, 2002.

TAHERZADEH, M.; KARIMI, K. Acid – Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials: a review. **BioResources**, v. 2(3), p. 472 – 499, 2007.

TEKIN, T.; BAYRAMOGLU, M. Exergy and Structural Analysis of Raw Juice Production and Steam-power Units of a Sugar Production Plant. **Energy**, v. 26, p. 287-297, 2001.

TOXOPEUS, M. E.; LUTTERS, E.; HOUTEN, F. Environmental Indicators & Engineering: an Alternative for Weighting Factors. In: **LCE 13TH CIRP International Conference on Life Cycle Engineering**. 2006, Leuven, Dutch. v. p. 75-80

TSATSARONIS, G.; PARK, M. On Avoidable and Unavoidable Exergy Destructions and Investment Costs in Thermal Systems. **Energy Conversion & Management**, v. 43, p. 1259-1270, 2002.

ULGIATI, S.; BROWN, M. T.; BASTIANONI, S.; MARCHETTINI, N. Emergy-based Indices and Ratios to Evaluate the Sustainable Use of Resources. **Ecological Engineering**, v. 5, p. 519-531, 1995.

UNITED NATIONS, E. A. S. A. - United Nations **Trends In Sustainable Development**: New York: 2006. Disponível em: http://www.un.org/esa/sustdev/publications/trends2006/trends_rpt2006.pdf. Acesso em: 22/10/2008.

VAN, G. J. Biodiesel Processing and Production. **Fuel processing technology**, v. 86 p. 1097–1107, 2005.

VAN, W. G. J.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos de Termodinámica**. 2^a ed. Mexico: Limusa Wiley, 2004. 894p.

VELÁSQUEZ, H. I.; BENJUMEA, P.; OLIVEIRA, S. Exergy and Environmental Analysis of the Palm Oil Biodiesel Production Process. In: **The 20th International Conference in**

Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. 2007, Padova, Italy. v. 1, p. 777-785

VELÁSQUEZ, H. I.; PELLEGRINI, L. F.; OLIVEIRA, S. Ethanol And Sugar Production Process From Sugar Cane: Renewability Evaluation. In: **The 12th Brazilian Congress of Thermal Science and Engineering.** 2008, Belo Horizonte. v. p. (em CD-ROM)

VELÁSQUEZ, H. I.; RUIZ C, A. A.; OLIVEIRA, S. Ethanol Production Process from Banana Fruit and its Lignocellulosic Residues: Exergy and Environmental Analysis. In: **21st International Conference on Efficiency, Cost, Optization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems.** 2008, Cracow-Gliwice. v. 1, p. 209-216

WADE, L. G. **Chemical organic.** 5TH ed. New york: Prentice Hall, 2004.

WALL, G. - Institute of Theoretical Physics, Chalmers University of Technology and University of Göteborg. **Exergy - A Useful Concept Within Resource Accounting:** Sweden: 1977. Disponível em: <http://exergy.se/goran/thesis/paper1/paper1.html>. Acesso em:

_____. Exergy, Ecology and Democracy Concepts of a Vital Society. In: **ENSEC 93, International Conference on Energy Systems and Ecology.** 1993, Krakow, Poland. v. p. 111-121

WALL, G.; GONG, M. On Exergy and Sustainable Development—Part 1: Conditions and Concepts. **Exergy, an international Journal** v. 1(3), p. 128-145, 2001.

WANG, M.; SARICKS, C.; SANTINI, D. - Argonne National Laboratory, Center for Transportation Research. **Effects of Fuel Ethanol Use on Fuel-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions:** Argonne: 1999. Disponível em: <http://www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/58.pdf>. Acesso em:

WATANABE, Y.; PINSIRODOM, P.; NAGAOA, T.; YAMAUCHI, A.; KOBAYASHI, T. Conversion of Acid oil by-produced in Vegetable Oil refining to Biodiesel Fuel by Immobilized Candida Antarctica Lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 44, p. 99-105, 2007.

WHEALS, A. E.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G.; AMORIM, H. V. Fuel Ethanol After 25 Years. **Trends Biotechnol**, v. 17, p. 482-487, 1999

WOOLEY, R.; RUTH, M.; SHEEHAN, J.; IBSEN, K. - National Renewable Energy Laboratory (NREL). **Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis Current and Futuristic Scenarios:** 1999. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/26157.pdf>. Acesso em:

WYKVAN, J, P. H. Hydrolysis of Pretreated Paper Materials by Different Concentrations of Cellulase From *Penicillium Funiculosum*. **Bioresource Technology** v. 69, p. 269-273, 1999.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel Production from Waste Cooking oil: 1. Process Design and Technological Assessment. **Bioresource Technology** v. 89, p. 1–16, 2003.

ZHOU, J.; MA, S.; HINMAN, G. W. Ecological Exergy Analysis: a New Method for Ecological Energetic Research. **Ecological Modelling**, v. 84, p. 291-303, 1996.

APÊNDICE A. INDICADORES DE RENDIMENTO MÁSSICO E DE COMPORTAMENTO AMBIENTAL USADOS PARA AVALIAR OS BIOCOMBUSTÍVEIS

Neste apêndice é feito um resumo das metodologias e indicadores de avaliação do rendimento mássico, energético e ambiental, usados para determinar o comportamento dos biocombustíveis.

A.1. METODOLOGIA DA ANÁLISE DE CICLO DE VIDA

Análise de ciclo de vida (ACV) é um método sistemático de análise usado desde a década de 70, para identificar e avaliar o impacto ambiental de um produto ou serviço. A análise é feita desde a extração das matérias primas até a disposição final dos resíduos, passando por toda a cadeia de processos (BAKSHI, 2002; MANN; SPATH, 1997).

O método ACV aplicado à produção de um biocombustível é feito tomando como base de medida 1 ha de terra cultivada. A análise inclui as seguintes etapas: cultivo da biomassa, transporte, produção, tratamento dos resíduos e o uso final ou utilização do biocombustível (KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997). Os resultados são comparados com o ACV da fonte fóssil que o biocombustível substitui.

Na elaboração do ACV os seguintes fatores são levados em conta (MANN; SPATH, 1997):

- Rendimento da biomassa;
- Consumo de fertilizantes e pesticidas;
- Consumo de energia na produção, transporte da biomassa e operação da planta de produção;
- Consumo de água;
- Consumo energético dos equipamentos e edificações;
- Emissões para a atmosfera: CO₂, CO, H₂O, CH₄, NO_x, SO_x, HC e material particulado
- Resíduos em estado líquido e sólido.

As emissões são classificadas dependendo o tipo de impacto ambiental provocado. Essa classificação é motivo de controvérsia pela subjetividade com a qual é feita. Entre as categorias estão as seguintes (BAKSHI, 2002) (GOEDKOOP, 1995):

- Esgotamento dos recursos vivos (animais e vegetais);
- Esgotamento dos recursos energéticos;
- Aquecimento global (gases efeito estufa);
- Esgotamento da camada de ozônio;
- Toxicidade humana e ecológica (efeitos cancerígenos pelo uso de pesticidas);

Como o método ACV avalia todas as etapas de produção, permite avaliar em forma global o comportamento ambiental dos processos evitando conclusões errôneas. Por exemplo, na indústria eletrônica tem se proposto substituir as soldas baseadas em chumbo por soldas de bismuto dada sua menor toxicidade. Entretanto, se o volume de controle considera a produção de bismuto, a situação muda completamente porque na sua produção é usado chumbo e provavelmente o benefício ambiental não seja relevante (BAKSHI, 2002).

A metodologia para fazer a análise ACV encontra-se em muitas publicações tais como: The Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC, 1991, 1993a, b, 1994), The US Environmental Protection Agency (EPA, 1993a, b, 1995a), The International Organization for Standardization (ISO, 1996, 1997) e a norma ISO 14040-14043. (KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997).

Fazendo uso da metodologia ACV o governo da Holanda desenvolveu o informe “Eco-indicador 95”, onde avalia o impacto ambiental de 100 produtos. Apesar de o informe ter aceitação mundial, ele define pesos para cada tipo de emissão baseado em critérios subjetivos, o que é considerado uma desvantagem (GONG; WALL, 2001). O informe foi ampliado posteriormente no informe “Eco-indicador 99” (GOEDKOOP; SPRIENSMA, 2001).

A.2. INDICADORES DE RENDIMENTO MÁSSICO

O rendimento mássico se expressa de duas formas: baseado no rendimento na produção da biomassa, normalmente em unidades de t/ha-ano, e o rendimento do biocombustível avaliado em L/t-biomassa ou t/ha-biomassa. Na Tab. 6.1, são apresentados os resultados para a produção de etanol e biodiesel empregando-se vários tipos de biomassa.

Tabela A.1 - Rendimento mássico na produção de etanol e biodiesel.

Tipo de Biomassa	Rendimento da biomassa t/ha-ano	Rendimento do biocombustível		Fonte
		t/ha-ano	l/t-Biomassa	
Cana-de- açúcar		6,92	77,2	(QUINTERO, et al., 2008)
Celulose			289-304	(WANG; SARICKS; SANTINI, 1999)
Milho			388-403	(WANG; SARICKS; SANTINI, 1999)
Trigo	3,41		372,6	(LECHÓN, et al., 2005)
Cevada	2,97		328	(LECHÓN, et al., 2005)
Milho	7,7	2,73		(KIM; DALE, 2005b)
Milho		5,29	446,1	(QUINTERO, et al., 2008)
Milho	32,8			(SHAPOURI; DUFFIELD; WANG, 2002)
Palha do milho	3,85	1,35	395	(KIM; DALE, 2005b)
Biodiesel				
Colza		1,43		(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)

Na Fig A.1, mostra-se a avaliação da quantidade de biocombustível obtido e a energia disponível para quase todas as matérias primas disponíveis na atualidade para produzir biocombustíveis.

Figura A.1 - Rendimento mássico e energético na produção de etanol e biodiesel usando diferentes matéria primas. 1:cevada; 2:trigo; 3:milho; 4:beterraba; 5:cana-de-açúcar; 6:soja; 7:mamona; 8:girassol; 9:colza; 10:jatrofa; 11:palma (SOCIETY, 2008).

A.3. INDICADORES DE RENDIMENTO ENERGÉTICO

A metodologia chamada Análise de Ciclo de Vida Energético (ACVE), surge como derivação do ACV seguindo os mesmos princípios. Da análise, é obtida tanto a energia total como a energia de origem fóssil usada na produção. Desta metodologia surge o termo renovável.

Nesta secção são apresentados alguns indicadores obtidos baseados na metodologia ACVE, que avaliam o comportamento energético na produção de biocombustíveis.

O indicador Valor Energético Neto (VEN), define-se como é apresentado na eq (A.1).

$$VEN = m_p PCI - En_{e,f} \quad (A-1)$$

O indicador é calculado como a diferença entre a energia do biocombustível ($m_p PCI$) e a energia fóssil usada quantificada no termo ($En_{e,f}$). Quando o indicador for positivo o biocombustível é considerado renovável. Existem outras publicações onde o indicador VEN, é definido baseado na eq (A.2).

$$VEN = m_p PCI - En_e \quad (A-2)$$

Ou seja, a avaliação é feita levando em conta toda a energia usada no ACV, avaliada no termo En_e , sem diferenciar entre recursos fósseis ou renováveis. Na Tab. A.2, são apresentados resultados do indicador obtidos em diferentes publicações.

Alguns trabalhos mostram a energia fóssil que o biocombustível substitui. Por exemplo, o biodiesel produzido usando colza como matéria prima substitui 30.892 MJ/ha-ano (KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997).

O VEN do gás natural, petróleo, e carvão têm valores, respectivamente, de 61,2, 40,3 e 25,8 MJ/kg respectivamente (PRAKASH; HENHAM; KRISHNAN, 1998). Comparando estes valores com os obtidos na Tab. A.2 para biocombustíveis, se pode observar o menor valor de VEN dos biocombustíveis. Por enquanto, não se pode fazer comparações porque a energia obtida dos combustíveis fósseis não é renovável.

Tabela A.2 - Valores de VEN de diferentes fontes de biomassa.

Biomassa	VEN		Fonte
	MJ/L	GJ/ha-ano	
Etanol			
Milho	5,85		(SHAPOURI; DUFFIELD; WANG, 2002)
Material celulósico	17,65-18,93		(CARDONA. A; SANCHEZ. T, 2006)
Milho	5,57-6,99		(WANG; SARICKS; SANTINI, 1999)
Material celulósico	16,6-20,8		(WANG; SARICKS; SANTINI, 1999)
Cana-de-açúcar	11,37		(PRAKASH; HENHAM; KRISHNAN, 1998)
Batata		24	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
Beterraba		80	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
Milho		33	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
Milho	3,7-9,9	38,25	(KIM; DALE, 2005b)
Paja de milho		80,25	(KIM; DALE, 2005b)
Biodiesel			
Palmeira de dendê (Colômbia)	31,2-37,2		(COSTA; SILVA. L; YAÑEZ, 2006)
Palmeira de dendê (Brasil)	32,8-38,6		(COSTA; SILVA. L; YAÑEZ, 2006)
Colza		31	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
Soja			(CARRARETTO, et al., 2004)

Dois indicadores foram propostos que visam determinar a eficiência energética dos bicomcombustíveis. O primeiro chama-se Eficiência Energética do Ciclo de Vida (EECV), calculado com base na eq (A.3) (SHEEHAN, et al., 1998):

$$EECV = \frac{m_b PCI}{En_e} \quad (A-3)$$

O termo no denominador é a energia total consumida. Quando o indicador é maior que 1 o balanço energético é positivo porque a energia requerida é menor que a obtida. Alguns valores do indicador são indicados na Tab A.3.

Tabela A.3 - Valores do indicador EECV na produção de biocombustíveis.

Biomassa	EECV	Fonte
Etanol		
Trigo	1,1	(LECHÓN, et al., 2005)
Cevada	1,0	(LECHÓN, et al., 2005)
Trigo	1,93	(MALÇA; FREIRE, 2006)
Beterraba (açúcar-etanol)	1,59	(MALÇA; FREIRE, 2006)
Beterraba	1,01	(MALÇA; FREIRE, 2006)
Trigo	2,16	(ELSAYED; MATTHEWS; MORTIMER, 2003)
Beterraba	2,01	(ELSAYED; MATTHEWS; MORTIMER, 2003)
Biodiesel		
Soja	0,825	(SHEEHAN, et al., 1998)
Colza	2,2	(ELSAYED; MATTHEWS; MORTIMER, 2003)
Frituras	5,31	(ELSAYED; MATTHEWS; MORTIMER, 2003)
Palmeira do dendê (Colômbia)	5,9	(COSTA; SILVA. L; YAÑEZ, 2006)
Palmeira-do-dendê (Brasil)	10,3	(COSTA; SILVA. L; YAÑEZ, 2006)
Soja	0,715	(CARRARETTO, et al., 2004)

A segunda proposta é chamada “Relação de Energia Fóssil (REF),” apresentada na eq (A.4). Nela, altera-se o termo En_e pelo termo En_f que quantifica a energia de origem fóssil usada. A relação tem o objetivo de determinar a renovabilidade do biocombustível.

$$REF = \frac{m_p PCI}{En_{e,f}} \quad (A-4)$$

Quando o valor REF for maior que 1 o combustível será considerado renovável. A Tab A.4, mostra alguns valores tanto para o etanol como o biodiesel.

Tabela A.4 - Valores do indicador FER obtidos usando diferentes biomassas na produção de biocombustíveis.

Biomassa	REF (kJ/kJ)	Fonte
Etanol		
Milho	1,34	(SHAPOURI; DUFFIELD; WANG, 2002),
Trigo	1,49	(LECHÓN, et al., 2005)
Cana-de-açúcar	8,1 - 10,1	(GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008)
Beterraba	1,3 - 2,1	(GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008)
Trigo	0,6 - 2,2	(GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008)
Milho	0 - 0,6	(GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008)
Celulose	0,4 - 2,1	(GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008)
Biodiesel		
Soja	0,834	(SHEEHAN, et al., 1998)
Soja	3,2	(MA; HANNA, 1999)
Soja	2,04	(CARRARETTO, et al., 2004)

Outros indicadores com o mesmo objetivo de determinar a renovabilidade têm sido propostos. Entre eles esta o indicador “Eficiência Energética Renovável (EER)” (MALÇA; FREIRE, 2006). O indicador é apresentado na eq (A.5).

$$EER = \frac{(PCI - En_f)}{PCI} \quad (A-5)$$

Quando $0 < EER < 1$ o combustível será renovável mas, para valores menores que zero será considerado não renovável. Os autores do indicador fazem o cálculo para a beterraba e trigo analisando varias rotas e tecnologias de produção. Os valores obtidos para a beterraba variam entre -0,12 e 0,37, e para o trigo entre -0,1 e 0,48.

A biomassa também pode ser usada para produzir energia elétrica. Esta conversão pode ser avaliada pelo indicador “Eficiência do Ciclo de Vida (ECV)” usando a eq (A.6) (MANN; SPATH, 1997):

$$ECV = \frac{En_{el} - En_e}{En_{Bio}} \quad (A-6)$$

A mesma equação pode ser usada para avaliar os processos de produção de biocombustível, mudando o termo En_{el} pelo termo $(m_p PCI)$. Os autores avaliam a produção de eletricidade usando madeira e obtendo o resultado de 34,9 %. Além disso, concluíram que por unidade de energia fóssil usada são produzidas 16 unidades de energia elétrica.

A.4. AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Um dos fatores que leva a considerar o uso da biomassa como agente energético é a redução das emissões de CO₂ para mitigar o efeito do aquecimento global. A avaliação é feita calculando a quantidade equivalente de CO₂/ha-ano que é poupada ou que se evita de emitir, em comparação com as emissões de CO₂ de origem fóssil. Na Tab. A.5, são apresentados resultados de varias matérias primas.

Tabela A. 5 - Emissões equivalentes de CO₂ para várias matéria primas.

Biomassa	CO₂ kg equiv/ ha-ano	Fonte
Colza	2158	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
Batata	1594	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
Beterraba	3752	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
milho	2158	(KALTSCHMITT; REINHARDT; STELZER, 1997)
Milho	1892	(KIM; DALE, 2005b)
Palha de milho	2158	(KIM; DALE, 2005b)

O indicador “Fechamento do Ciclo de Carbono (FCC),” é definido pela eq (A.7) (MANN; SPATH, 1997):

$$FCC = 100 \left(1 - \left(\frac{Net}{Abs} \right) \right) \quad (A-7)$$

O termo Net é a quantidade líquida de CO₂ calculado somando o CO₂ liberado em todas as etapas de fabricação, e restando o CO₂ absorvido pela planta (Abs). Dependendo do valor adquirido o indicador tem a seguinte interpretação:

- Sempre que o indicador for maior que zero terá vantagens ambientais;
- Quando o indicador for 100%, o ciclo de geração de CO₂ é fechado;
- Quando for maior de 100% quer dizer que a planta tem maior capacidade de seqüestro de carbono, e o efeito total será a diminuição da carga de CO₂ na atmosfera;
- O indicador não tem utilidade na avaliação das emissões de combustíveis fósseis.

Para o processo de produção de energia gaseificando madeira o autor do indicador obtém valores entre 83 e 200%, considerando uma variação na capacidade de seqüestro de carbono da planta entre -4,5 e 40,3 t/ha a cada sete anos.

O indicador FCC é alterado para avaliar o benefício ambiental do uso do bagaço da cana-de-açúcar na produção de eletricidade ou etanol, da seguinte forma (BOTHÁ; BLOTTNITZ, 2006):

$$FCC = 100 \left(1 - \left(\frac{CO_{2s,f}}{CO_{2s,Bio}} \right) \right) \quad (A-8)$$

O termo $CO_{2,s,f}$ representa o CO_2 de origem fóssil que é produzido no sistema, e o termo $CO_{2,s,Bio}$ o CO_2 de origem biomássica. Quando o bagaço que sobra da produção de açúcar é utilizado para produzir etanol ou eletricidade, os valores obtidos do FCC são respectivamente 112% e 124%, mostrando que os dois processos são ambientalmente favoráveis.

O indicador chamado “Relação Energia Emissões (REE),” usado para avaliar a relação entre a energia líquida e as emissões de CO_2 dos combustíveis fósseis é definido pela eq (A.9) (PRAKASH; HENHAM; KRISHNAN, 1998).

$$REE = \frac{VEN}{m_{CO_2}} \quad (A-9)$$

Valores de 71,2, 45,3 e 35,8 MJ/kg são reportados respectivamente para gás natural, petróleo e carvão. O indicador não tem utilidade na avaliação dos biocombustíveis.

O indicador Eco-eficiência (EcEf) usado para determinar a sustentabilidade de um biocombustível é definido pela eq (A.10) (KIM; DALE, 2005b):

$$EcEf = \frac{RCO}{RIA} \quad (A-10)$$

O termo “Relação Custos Operação (RCO),” define-se como a relação entre o custo dos produtos (biocombustível e subprodutos) com relação ao custo das matérias primas e combustíveis usados na produção. O termo “Relação Impacto Ambiental (RIA),” é definido como a relação entre o impacto ambiental dos processos de produção do biocombustível, com relação ao impacto ambiental que se evita, em termos da energia fóssil substituída ou de quantidade de CO_2 liberado. Quanto maior o valor do indicador, mais sustentável é o biocombustível. Para o etanol de milho obtêm-se valores de 2,63 em termos da substituição de energia não renovável e 2,61 em termos de CO_2 equivalente. Na opinião do autor deste trabalho, o valor comercial dos biocombustíveis não tem relação com o benefício ambiental e não são unidades que possam ser combinadas.

Tentando fazer uma catalogação das plantas de produção de energia elétrica, usando tanto combustíveis fósseis como biomássicos, foram analisadas 10 plantas de produção de energia

elétrica. A principal conclusão do estudo foi a maior aceitação tanto ambiental como social, das plantas que usam combustíveis biomássicos, e a menor aceitação do uso das plantas nucleares (CHATZIMOURATIDIS; PILAVACHI, 2008). O informe apresenta alguns resultados importantes de assinalar. Por exemplo, o uso de óleo diesel como combustível para produzir energia elétrica, libera 1.131 kg CO₂/kWh, mas, quando é usada biomassa são liberados 58 kg CO₂/kWh, mostrando a menor quantidade de CO₂ produzido e o benefício ambiental do uso da biomassa.

Outro aspecto importante é a maior geração de emprego quando são usados combustíveis biomássicos para a geração de eletricidade. Usando combustíveis fósseis são gerados 5 empregos/MW, mas quando é usada biomassa são gerados 72,1 empregos/MW gerado.

O informe mostra como desvantagem do uso da biomassa a maior quantidade de terra necessária por GW de eletricidade gerado. Os combustíveis fósseis utilizem 2,5 km²/GW, e a biomassa necessita de 5.000 km²/GW mostrando o uso intensivo da terra quando são usados combustíveis biomássicos.

Para avaliar o comportamento ambiental das plantas de produção de energia elétrica, foi proposto o indicador “Eficiência Ecológica” baseada na eq (A.11) (SILVA. L; RIBEIRO. S, 2005).

$$\eta_{Eco} = \left\{ \left[\frac{(0.204\eta_{En})}{\eta_{En} + \Pi} \right] \ln(135 - \Pi) \right\}^{0.5} \quad (A-11)$$

O valor η_{Eco} encontra-se sempre entre $0 \leq \eta_{Eco} \leq 1$. O termo Π quantifica a relação entre as emissões equivalentes de CO₂ e energia do combustível, definido pela eq (A.12).

$$\Pi = \frac{(CO_2)_{equi}}{PCI} \quad (A-12)$$

Fazendo uma comparação entre o comportamento de um motor de combustão queimando óleo diesel e uma planta de gaseificação de biomassa, os valores de η_{Eco} são respectivamente de 0,65 e 0,72, sem fazer nenhum tipo de controle de emissões dos gases de combustão. Porém quando as emissões são controladas, o indicador aumenta até respectivamente de 0,88 e 0,99.

Ou seja, usando biomassa como combustível e controlando as emissões dos gases de combustão, é possível ter sistemas de geração de potência com baixo impacto ambiental na atmosfera.