DANIEL ALEXANDER FLÓREZ-ORREGO

Comparação Termodinâmica e Ambiental (Emissões de CO₂) das Rotas de
Produção e Utilização de Combustíveis Veiculares Derivados de Petróleo e Gás
Natural, Biocombustíveis, Hidrogênio e Eletricidade (Veículos Elétricos)

São Paulo

2014

DANIEL ALEXANDER FLÓREZ-ORREGO

Comparação Termodinâmica e Ambiental (Emissões de CO₂) das Rotas de Produção e Utilização de Combustíveis Veiculares Derivados de Petróleo e Gás Natural, Biocombustíveis, Hidrogênio e Eletricidade (Veículos Elétricos)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

São Paulo

2014

DANIEL ALEXANDER FLÓREZ-ORREGO

Comparação Termodinâmica das Rotas de Produção e Utilização de Combustíveis
Veiculares Derivados de Petróleo e Gás Natural, Biocombustíveis, Hidrogênio e
Eletricidade (Veículos Elétricos)

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:

Engenharia Mecânica - Energia e
Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Silvio de Oliveira
Júnior

São Paulo

2014

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

São Paulo, 16 de abril de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Flórez-Orrego, Daniel Alexander

Comparação termodinâmica e ambiental (emissões de CO₂) das rotas de produção e utilização de combustíveis veiculares derivados de petróleo e gás natural, biocombustíveis, hidrogênio e eletricidade (veículos elétricos) / D. A. Flórez-Orrego. São Paulo, 2014.

229 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Termodinâmica 2. Dióxido de carbono (Emissão) 3. Combustíveis veiculares I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Dedico este trabalho o a um seleteo grupo de pessoas que deram seu tempo e muitas vezes sacrificaram sua felicidade pela minha. Minha família, meu apoio incondicional em todos meus empreendimentos.

Dedico este trabajo a un selecto grupo de personas que dieron su tiempo y muchas veces sacrificaron su felicidad por la mía. Mi familia, mi apoyo incondicional en todos mis emprendimientos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Silvio de Oliveira Jr, por me permitir desenvolver este trabalho como participante da sua equipe de pesquisa, pelas orientações e o apoio no desenvolvimento das atividades do curso, por acreditar nas minhas capacidades, e pelas oportunidades para expor as minhas ideias e corrigir os meus erros, sempre fazendo uso do bom humor e seu trato amável com as pessoas que lhe rodeiam.

À minha mãe, Gloria Orrego-Vélez e ao meu pai Jaime Flórez-Palacio, pelo suporte, o carinho, a compreensão e a repreensão, a confiança durante toda a minha vida, por trabalhar sem descanso para me permitir atingir as minhas metas e ser uma melhor pessoa. São um exemplo para mim. Às minhas irmãs Sandra e Paula, e minha amiga Andrea M., pelo carinho, as discussões e as atenções que sempre me dedicaram, por serem o lado sensível e me ensinarem a valorar às mulheres pelo que realmente valem.

À Prof. Dra. Silvia Azucena Nebra e os Profs. Dr. Luiz Kulay e Dr. Luiz Pellegrini, pelas valiosas discussões e sugestões que beneficiaram a redação, estruturação e apresentação do trabalho, e por ressaltar as oportunidades e os desafios que apresentava o projeto de pesquisa. Aos Profs. Drs. Otávio de Mattos Silveiras, Arlindo Tribess, Guenther Carlos Krieger Filho, Marcos Pimenta e Eitaro Yamane, por me instruir nas suas aulas e ampliar os meus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Hector Ivan Velásquez da Universidade Nacional da Colômbia – Sede Medellín, por seu conselho e seu respaldo, com os que toda esta travessia começou. Além disso, pelas informações relativas ao estudo das rotas de produção de biocombustíveis. Ao Prof. Dr. Julio Augusto Mendes da Silva, com quem tive a oportunidade de trabalhar em diversos assuntos que contribuíram diretamente para o desenvolvimento desta dissertação; além disso, pelas risadas e as reflexões para tirar as dúvidas do meu português “requintado”.

Aos meus companheiros do Laboratório LETE: Pablo (co-autor da nossa apostila exergética), Yamid, Izabela, Jose Luis e Cadu, com quem tive o prazer de conviver, debater, rir e aprender. Aos meus amigos Luis Varela e Beethoven Narvaez, pelo companheirismo e as sessões gastronômicas, os debates filosóficos e as caminhadas para o jantar, que tornaram a estada tranquila e amigável. Aos demais colegas da Pós-Graduação, do Laboratório SISEA, do LFS e da Metalurgia, por suas informações e por me ajudar a praticar meu português.

À Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, pelo apoio financeiro e a oportunidade de participação em eventos dentro e fora do país para divulgação do meu trabalho. Às Sras. Esther Siroky e Fabiana Cre por sua gestão com os documentos e trâmites da bolsa, e aos Profs. Jairson de Lima, Hernani Luiz Brinati e Marcelo R. Martins, que se desempenharam como PVs do PRH-19, pelo apoio nos processos administrativos no aproveitamento da bolsa de estudo. Aos funcionários e secretárias do PPGEM e do COSEAS.

Enfim, a todos os amigos e familiares que me apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

“In Nature’s economy the currency is not money – It is life”

Vandana Shiva (1952-).

“O todo é sempre diferente e maior do que a soma das partes”

Werner Heisenberg (1901-1976)

“Tudo deve ser feito da forma mais simples possível, mas não mais simples que isso”

Albert Einstein (1879-1955)

*“Toda frase que yo emita habrá de ser considerada por ustedes no como una aseveración,
sino como una pregunta”*

Niels Bohr (1885-1962)

*“¿Dioses? Tal vez los haya. Ni lo afirmo ni lo niego, porque no lo sé ni tengo medios para
saberlo. Pero sé, porque esto me lo enseña diariamente la vida, que si existen ni se ocupan ni
se preocupan de nosotros”*

Epicuro de Samos (341-270)

RESUMO

O setor de transporte é um exemplo de atividade econômica que depende fundamentalmente das cadeias produtivas do petróleo, gás natural e biocombustíveis para sua operação, além de ser um dos principais consumidores da energia primária do país. Portanto, qualquer melhoria nos processos de produção e uso final dos combustíveis veiculares, repercute favoravelmente tanto na utilização dos recursos energéticos e o desempenho do setor, quanto no impacto ambiental e na economia nacional. Nesse sentido, faz-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia que permita avaliar as diferentes rotas de produção e uso final, para determinar as principais fontes de degradação da energia e quantificar o impacto ambiental por meio de uma ferramenta apropriada. Uma valiosa ferramenta é a análise exérgica ampliada, a qual provê uma oportunidade de quantificar os requerimentos exérgicos totais e não renováveis e as eficiências globais e, desse modo, perseguir e priorizar o uso daquelas fontes de energia mais favoráveis e amigáveis com o meio ambiente. A exergoeconomia, que visa à distribuição racional dos custos exérgicos entre os diversos produtos de uma mesma planta, usa a quantidade de exergia de cada produto como base para a distribuição da exergia despendida no respectivo processo.

Desta forma, neste trabalho se apresenta uma análise comparativa sobre as rotas de produção e uso final dos combustíveis derivados do petróleo e o gás natural (inclusive o hidrogênio produzido da reforma a vapor), etanol, biodiesel, além da análise da geração e distribuição da eletricidade na matriz elétrica brasileira. Propõe-se o uso dos custos exérgicos unitários renováveis e não renováveis e as emissões de CO₂ como indicadores para avaliar a intensidade exérgica renovável e não renovável, o impacto ambiental e o desempenho termodinâmico no uso final. Este procedimento permite hierarquizar os diferentes processos de conversão de energia na produção e uso final de combustíveis veiculares, a fim de determinar as melhores opções para o setor de transporte.

Palavras Chave: Setor de Transporte. Exergoeconomia. Produção e Uso Final de Combustíveis. Renovabilidade. Eletricidade. Emissões de CO₂.

ABSTRACT

Transportation sector is an example of economic activity that fundamentally depends on the supply chains of oil, natural gas and biofuels for its operation, as well as being a major consumer of primary energy in the country. Therefore, any improvement that could be achieved in the vehicle fuels production and end use processes, favorably affects both the use of energy resources and industry performance, as well as the environmental impact and the national economy. Accordingly, it is necessary to develop a methodology based on a suitable tool to evaluate the different routes of fuel production and end use, so that the main sources of energy degradation and the environmental impact can be determined and quantified. A valuable tool that serves that purpose is the extended exergy analysis, which provides an opportunity to quantify the total and non-renewable exergy requirements and overall efficiencies, and thereby pursue and prioritize the use of the most environmentally friendly sources of energy. Exergoeconomy, which attempts to rationally distribute the exergy cost among the several products of a single plant, uses the amount of exergy of each product as the basis for the distribution of exergy expended in the respective process.

Thus, this work presents a comparative analysis of the production routes and end use of vehicles fuels derived from petroleum and natural gas (including hydrogen produced from methane steam reforming), ethanol, biodiesel, besides of the analysis of generation and distribution of electricity in the Brazilian electricity mix. Moreover, the renewable and non-renewable unit exergy costs and CO₂ emissions are proposed as indicators, able to assess the renewable and non-renewable specific exergy consumption, the environmental impact and the thermodynamic performance of transportation sector. This procedure allows to hierarchize the exergy conversion processes in the production and end use of transportation fuels, in order to determine the best options for the transportation sector.

Keywords: Transportation sector. Exergoeconomy. Fuel Production and End Use. Renewability. Electricity. CO₂ Emissions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolução do consumo final de combustíveis no setor de transporte	2
Figura 1.2. Evolução perfil de vendas de veículos leves em Brasil por tipo de combustível.....	3
Figura 1.3. Evolução perfil de vendas de veículos leves em Brasil por categoria	4
Figura 1.4. Evolução das emissões diretas de CO ₂ por tipo de combustível	5
Figura 3.1. Parcelas da exergia total	9
Figura 3.2. Dedução da exergia física de um sistema	11
Figura 3.3. Balanço de exergia para um volume de controle	12
Figura 3.4. Esquematização da exergia física, química e total.....	14
Figura 3.5. Célula combustível usada para a determinação da exergia química de um hidrocarboneto.....	14
Figura 3.6 Substâncias do ambiente padrão.....	17
Figura 3.7. Esquema do processo de obtenção da exergia química.....	18
Fig. 3.8 Trabalho como exergia ordenada.....	21
Figura 3.9 Diagrama de exergia física - entalpia para uma substância.....	26
Figura 3.10. Planta de cogeração simplificada.....	27
Figura 3.11. Diagrama de Sankey para a planta de cogeração simplificada.....	27
Figura 3.12. Diagrama de Grassmann para a planta de cogeração simplificada.....	27
Figura 3.13. Distribuição da exergia destruída em uma usina sucroalcooleira.....	28
Figura 4.1. Esquema de acumulação do custo exergético e as emissões de CO ₂	31
Figura 4.2. Análise detalhada para uma etapa de transformação.....	35
Figura 4.3. Relação geral entre os diferentes tipos de etapas mostrados na Fig. 4.1.....	37
Figura 5.1. Fornecimento interno de eletricidade por fonte no Brasil.....	45
Figura 5.2. Matriz elétrica Brasileira.....	46
Figura 5.3. Planta de processo da plataforma offshore.....	68
Figura 5.4. Navio Petroleiro Tipo Suezmax.....	70
Figura 5.5. Transporte de óleo cru via oleodutos OSVAT e OSVAT I.....	71
Figura 5.6. Gasoduto Brasil-Bolívia.....	72
Figura 5.7. Perfil de elevação do trecho norte do gasoduto Brasil – Bolívia.....	73
Figura 5.8. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ para as diferentes fontes de geração de eletricidade.....	79
Figura 6.1. Diagrama de blocos para o cálculo dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO ₂ das diferentes correntes na rota de produção dos derivados do petróleo e gás natural.....	82
Figura 6.2. Configuração básica de uma refinaria de petróleo.....	83
Figura 6.3. Planta síntese de uma refinaria de petróleo.....	84
Figura 6.4. Diagrama simplificado do processo de produção de hidrogênio a partir do gás natural, incorporando a purificação PSA.....	87
Figura 6.5. Configuração da planta de utilidades da refinaria.....	89
Figura 6.6. Volume de controle usado para a determinação dos custos exergéticos unitários e alocação das emissões de CO ₂ nas diferentes unidades da refinaria.....	90
Figura 6.7. Distribuição percentual da exergia destruída nas diferentes unidades da refinaria.....	96

Figura 6.8. Diagrama de bloco para a determinação do custo exergético unitário e as emissões de CO ₂ do gás natural desidratado e tratado.....	99
Figura 7.1. Descrição da rota de produção de biodiesel.....	102
Figura 7.2. Planta síntese do processo de produção de biodiesel.....	102
Figura 7.3. Diagrama de blocos para o cálculo dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO ₂ das diferentes correntes do processo de produção de biodiesel.....	105
Figura 7.4. Distribuição percentual da exergia destruída nas diferentes unidades da planta de produção de biodiesel.....	114
Figura 8.1. Descrição da rota de produção combinada de etanol, açúcar e eletricidade.....	118
Figura 8.2. Planta síntese do processo de produção combinada de álcool, açúcar e eletricidade.....	119
Figura 8.3. Diagrama de blocos para o cálculo dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO ₂ das correntes envolvidas na produção combinada de açúcar, etanol e eletricidade.....	121
Figura 8.4. Distribuição percentual da exergia destruída nas diferentes unidades da usina sucroalcooleira.....	136
Figura 9.1. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ dos diferentes combustíveis utilizados no setor de transporte.....	138
Figura 10.1. Mistura e distribuição do etanol anidro e gasolina A para produção de gasolina C.....	141
Figura 10.2. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ dos diferentes combustíveis utilizados no setor de transporte, após a etapa de transporte e distribuição.....	145
Figura 11.1. Mapeamento do consumo específico de combustível em um motor ciclo Otto, obtido em dinamômetro.....	151
Figura 11.2. Diferentes ciclos utilizados ao redor do mundo para determinar o consumo de combustível e as emissões de gases de efeito estufa.....	151
Figura 11.3. Coordenadas do ensaio em dinamômetro para a determinação da economia de combustível no Ciclo Urbano (FTP-75).....	153
Figura 11.4. Ensaio em dinamômetro para a determinação da economia de combustível para o Ciclo Estrada (HWFET).....	154
Figura 11.5. Diagrama de corpo livre para um veículo automotor em um plano inclinado...	156
Figura 11.6. Tendência histórica do coeficiente de arrasto aerodinâmico.....	158
Figura 11.7. Decomposição esquemática das perdas de energia em um automóvel diferenciada para o ciclo urbano e em estrada.....	161
Figura 12.1. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ no <i>serviço de transporte</i> obtidos na <i>etapa de uso final</i> dos diferentes combustíveis.....	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Fatores de emissão direta de CO ₂ por tipo de combustível.....	5
Tabela 3.1. Evolução do termo exergia.....	8
Tabela 3.2. Exergia química padrão molar para diferentes substâncias no ambiente	17
Tabela 3.3 Valores típicos de ϕ para alguns combustíveis industriais e para outras substâncias combustíveis.....	20
Tabela 5.1. Características das usinas de potência e os combustíveis considerados na matriz elétrica brasileira.....	47
Tabela 5.2. Parâmetros selecionados para a usina nuclear.....	49
Tabela 5.3. Materiais/energia incorporada requeridos na construção de uma usina nuclear....	49
Tabela 5.4. Consumo elétrico e térmico das etapas de O&M e construção	50
Tabela 5.5. Matriz energética de Reino Unido e Alemanha.....	51
Tabela 5.6. Consumo elétrico e térmico nas etapas de mineração e moagem, transporte, conversão e fabricação do elemento combustível (base energética).....	52
Tabela 5.7. Consumos exergéticos e emissões de CO ₂ por unidade de exergia de combustível processado (por fonte e por processo) na rota nuclear.....	53
Tabela 5.8. Consumo exergético e emissões de CO ₂ para a rota nuclear (agregados por fonte e localização).....	54
Tabela 5.9. Custo exergético não renovável e total e emissões de CO ₂ para a eletricidade gerada no exterior.....	55
Tabela 5.10. Parâmetros representativos selecionados para o parque eólico.....	55
Tabela 5.11. Materiais e energia incorporada na construção do parque eólico.....	56
Tabela 5.12. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ para a construção, O&M e descomissionamento do parque eólico.....	57
Tabela 5.13. Parâmetros representativos selecionados para as usinas hidrelétricas.....	57
Tabela 5.14. Consumo energia primária na construção/ operação de uma usina hidrelétrica...58	
Tabela 5.15. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ da eletricidade produzida em uma usina hidrelétrica.....	59
Tabela 5.16. Parâmetros representativos para as termelétricas a carvão.....	60
Tabela 5.17. Composição elementar do carvão de Paraná.....	60
Tabela 5.18. Insumos energéticos para a rota da geração de eletricidade em termelétricas a carvão.....	61
Tabela 5.19. Consumos exergéticos para a geração de eletricidade em termelétricas a carvão (por fonte e atividade).....	61
Tabela 5.20. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ da eletricidade produzida nas usinas a carvão.....	62
Tabela 5.21. Participação na geração da energia elétrica das usinas tipo biomassa.....	62
Tabela 5.22. Composição elementar do bagaço de cana (base seca).....	63
Tabela 5.23. Fração mássica, poder calorífico e exergia química dos componentes da cana-de-açúcar.....	63
Tabela 5.24. Energia fóssil utilizada na produção de etanol e energia fóssil consumida por unidade de energia da cana de açúcar.....	64

Tabela 5.25. Exergia fóssil consumida e emissões de CO ₂ por unidade de exergia da cana de açúcar (por fonte e atividade).....	64
Tabela 5.26. Custo exergético unitário dos produtos de uma usina sucro-alcooleira.....	66
Tabela 5.27. Custos exergéticos unitários, consumo exergéticos e emissões de CO ₂ na separação primária.....	69
Tabela 5.28. Consumos de exergia e emissões específicas nas operações de carga/descarga e transporte do óleo.....	70
Tabela 5.29. Características da tubulação e consumo exergético no processo de transporte do óleo cru	71
Tabela 5.30. Características do trecho norte do gasoduto Brasil – Bolívia.....	72
Tabela 5.31. Constantes para o cálculo dos custos exergéticos unitários dos produtos das diferentes unidades de processamento.....	74
Tabela 5.32. Porcentagens para a ponderação dos custos exergéticos unitários dos produtos nas diferentes unidades de processamento.....	74
Tabela 5.33. Constantes para o cálculo das emissões de CO ₂ para os produtos das diferentes unidades de processamento.....	75
Tabela 5.34. Parâmetros selecionados para as usinas termelétricas baseadas em derivados do petróleo.....	76
Tabela 5.35. Custo exergético unitário total e não renovável e emissões de CO ₂ para cada um dos fluxos representados na matriz energética brasileira.....	77
Tabela 5.36. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ para a eletricidade produzida na matriz energética brasileira.....	78
Tabela 5.37. Comparação das emissões de CO ₂ da eletricidade brasileira obtidas neste trabalho com as reportadas na literatura.....	80
Tabela 6.1. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ das diferentes correntes ao longo da rota de produção dos derivados do petróleo e gás natural.....	82
Tabela 6.2. Propriedades termodinâmicas, custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ das correntes da refinaria de petróleo	92
Tabela 6.3. Exergia destruída nas diferentes unidades da refinaria.....	96
Tabela 6.4. Custo exergético unitário/ emissões de CO ₂ dos diferentes produtos da refinaria.....	96
Tabela 6.5. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ na produção do tri-etileno-glicol.....	98
Tabela 6.6. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ do gás natural desidratado.....	99
Tabela 7.1. Energia fóssil utilizada na produção de biodiesel a partir do óleo da palma do dendê.....	103
Tabela 7.2. Composição elementar da fibra e o óleo contido nos CFF e o biodiesel produzido.....	104
Tabela 7.3. Propriedades das substâncias dos CFF e o biodiesel produzido.....	104
Tabela 7.4. Exergia consumida e emissões diretas de CO ₂ por unidade de exergia de CFF para as etapas de lavoura, insumos agrícolas e transporte.....	105
Tabela 7.5. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ nas etapas de agricultura e transporte dos CFF.....	105

Tabela 7.6. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ para os insumos da etapa de produção do biodiesel.....	108
Tabela 7.7. Propriedades termodinâmicas, custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ das correntes da planta de produção de biodiesel.....	112
Tabela 7.8. Exergia destruída nas diferentes unidades da planta de produção de biodiesel...	114
Tabela 7.9. Custos exergéticos unitários totais e não renováveis para a produção do biodiesel usando diferentes culturas.....	115
Tabela 7.10. Energia fóssil consumida e emissões de gases de efeito estufa (GEE) na produção do biodiesel.....	116
Tabela 7.11. Composição dos ácidos graxos que compõem o biodiesel obtido da soja e da palma-do-dendê.....	116
Tabela 8.1. Relação entre a energia renovável e não renovável na produção de etanol para diversas matérias primas.....	120
Tabela 8.2. Energia fóssil utilizada na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.....	120
Tabela 8.3. Exergia fóssil consumida e emissões diretas de CO ₂ por unidade de exergia de cana para as etapas de lavoura, insumos agrícolas e transporte.....	121
Tabela 8.4. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ nas etapas de agricultura e transporte da cana.....	122
Tabela 8.5. Parâmetros de operação do sistema de evaporação de cinco efeitos com sangria no primeiro efeito.....	123
Tabela 8.6. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ para os insumos da etapa de produção combinada de etanol, açúcar e eletricidade.....	125
Tabela 8.7. Eletricidade excedente em usinas sucroalcooleiras.....	127
Tabela 8.8. Propriedades termodinâmicas, custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ das correntes da planta de produção combinada de etanol, eletricidade e açúcar.....	133
Tabela 8.9. Exergia destruída nas diferentes unidades da usina sucroalcooleira.....	136
Tabela 8.10. Custo exergético unitário total e não renovável dos diferentes produtos da usina.....	136
Tabela 9.1. Custos exergéticos unitários e Emissões de CO ₂ dos diferentes combustíveis.....	138
Tabela 10.1. Consumos energéticos e exergéticos, e emissões diretas de CO ₂ para etapa de transporte e distribuição dos diferentes combustíveis analisados.....	144
Tabela 10.2. Custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ dos diferentes combustíveis após a etapa de transporte e distribuição.....	145
Tabela 11.1. Parâmetros básicos característicos do Ciclo Urbano (FTP-75).....	153
Tabela 11.2. Coeficiente de arrasto aerodinâmico para diferentes veículos de carga com trator-reboque, em função da configuração da carenagem.....	159
Tabela 11.3. Área frontal de diferentes veículos automotores para o cálculo do arrasto aerodinâmico.....	159
Tabela 11.4. Características físico-químicas das diferentes misturas de gasolina e etanol hidratado e anidro.....	164
Tabela 11.5. Quilometragem por litro (km/L) de combustível para automóveis e veículos comerciais leves do ciclo Otto (ciclo urbano).....	164

Tabela 11.6. Quilometragem por litro (km/L) de combustível para automóveis <i>flex fuel</i> (ciclo urbano e estrada).....	165
Tabela 11.7. Porcentagem dos veículos <i>flex fuel</i> utilizando gasolina C e etanol hidratado a nível nacional.....	165
Tabela 11.8. Fatores médios de emissão (CO ₂) de veículos leves novos.....	166
Tabela 11.9. Características físico-químicas do gás natural veicular.....	167
Tabela 11.10. Quilometragem por litro para veículos de ciclo Diesel.....	169
Tabela 11.11. Características físico-químicas das diferentes misturas de diesel e biodiesel..	169
Tabela 11.12. Consumo de energia e emissões de CO ₂ na fabricação de uma bateria (1kg de massa) de íon de lítio.....	171
Tabela 11.13. Consumo energético, exergético e emissões de CO ₂ na fabricação de uma bateria de íon de lítio (416 kg de massa).....	171
Tabela 11.14. Consumo exergético e emissões diretas de CO ₂ na fabricação de uma bateria de íon de lítio (vida útil 4años).....	172
Tabela 11.15. Custo exergético unitário total e não renovável e emissões de CO ₂ associadas à eletricidade fornecida pela bateria ao veículo automotor (incluindo a energia incorporada na bateria).....	172
Tabela 12.1. Parâmetros usados no cálculo da eficiência energética do veículo.....	173
Tabela 12.2. Custos exergético unitário total e não renovável do <i>serviço de transporte</i> obtido na <i>etapa de uso final</i> (veículo automotor) para os diferentes combustíveis.....	174
Tabela 12.3. Fatores de intensidade de emissão (estequiométricos e fósseis) dos diferentes combustíveis.....	175
Tabela 12.4. Emissões acumuladas ao longo de toda a rota de produção, transporte e distribuição dos diferentes combustíveis.....	176
Tabela 12.5. Emissões diretas de CO ₂ (r_{CO_2}) por unidade de exergia investida no <i>serviço de transporte</i>	177
Tabela 12.6. Custo das emissões de CO ₂ (c_{CO_2}) do <i>serviço de transporte</i> , obtido na <i>etapa de uso final</i> dos diferentes combustíveis.....	177

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Análise do Ciclo de Vida
AGL	Ácidos Graxos Livres
AExE	Análise Exergética Estendida
AMFA	Alternative Motors Fuel Act (Norte América)
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
BEM	Balanco Energético Nacional
BIGCC	Ciclo Combinado com Gasificação Integrada de Biomassa
CC	Consumo de Combustível
CFF	Cachos de Fruta Fresca
CGEE	Centro de Gestão em Estudos Estratégicos
CQ	Coqueamento Retardado
DE	Destilação Combinada
ED	Emissões Diretas
EPA	Agência de Proteção Ambiental (Norte América)
ES	Extração e Separação
EROI/ExROI	Energy/Exergy Return On Investment
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
FPSO	Floating Production, Storage and Offloading
FTP75	Federal Test Procedure – Ciclo de Condução Urbana
GASBOL	Gasoduto Brasil-Bolivia
GEE	Gases de Efeito Estufa
GGE	Galão de Gasolina Equivalente
GN	Gás Natural
GNV	Gás Natural Veicular
GW/MW	Giga/Megawatt
HDT	Hidrotratamento
HWFET	Highway Fuel Economy Driving Schedule - Ciclo Condução Estrada
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICV	Inventário do Ciclo de Vida
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
ME	Metil-ésteres
MME	Ministério de Minas e Energia
NIST	National Institute of Standards and Technology
O&M	Operação e Manutenção
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
PSA	Pressure Swing Adsorption
REPLAN	Refinaria do Planalto Paulista
RU, AL	Reino Unido, Alemanha
SuSC	Ciclos a Vapor Supercríticos
T&D	Transporte e Distribuição

TEG	Tri-etileno-glicol
TM	Transporte Marítimo
TT	Transporte Terrestre
UGH	Unidade de Geração de Hidrogênio
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
UT	Planta de Utilidades
UTAA	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas
WNA	World Nuclear Association

LISTA DE SIMBOLOS

Símbolos latinos

A	Área Frontal do Veículo (m^2)
b	Exergia específica (kJ/kg) ou (kJ/kmol)
B	Exergia (kJ), Fluxo de exergia (kW)
B_{dest}	Exergia destruída (kJ) ou Taxa de Destruição de Exergia (kW)
c	Custo exergético unitário (kJ/kJ), custo de emissões (gCO ₂ /kJ)
c_v	Calor específico a volume constante (kJ/kg.K) ou (kJ/kmol.K)
c_p	Calor específico a pressão constante (kJ/kg.K) ou (kJ/kmol.K)
C	Carbono, Coeficiente de Resistência, Autonomia do Veículo
-C	Cana ou Cachos de Fruta Fresca para o Cultivo
D	Diâmetro (m) ou (polegadas)
E	Energia (kJ, MJ, kWh)
EE,E/W	Energia Elétrica ou Mecânica Produzida (Uso Final) (kJ, MJ, kWh)
F	Combustível
g	Aceleração da gravidade (m/s^2)
G	Energia Livre de Gibbs (kJ/kg) ou (kJ/kmol)
h	Entalpia específica (kJ/kg) ou (kJ/kmol)
H	Hidrogênio, Entalpia (kJ)
I	Irreversibilidade (kW), Teor de Carbono (% mássico)
I/O	Relação Insumo-Saída
L	Comprimento (m) ou (km)
m	Massa (kg), Fluxo de massa (kg/s), Emissões diretas de CO ₂ (g/s)
O	Oxigênio
P	Pressão (kPa), (MPa), (atm) ou (bar), Participação (%)
-P	Cana ou Cachos de Fruta Fresca para a Planta
PCI	Poder calorífico inferior (kJ/kg) ou (MJ/kg)
PCS	Poder calorífico superior (kJ/kg) ou (MJ/kg)
Q	Calor, (kJ), Taxa de transferência de calor (kW)
r	Consumos exergéticos (kJ/kJ) e Emissões diretas específicas de CO ₂ (g/kJ)
R	Constante universal dos gases perfeitos ($=8,314J/mol\cdot K$),
s	Entropia específica (kJ/kg.K) ou (kJ/kmol.K)
S	Entropia (kJ/K), enxofre
S_{ger}	Entropia gerada (kW/K) ou (kJ/kg.K) ou (kJ/kmol.K)
T	Temperatura (K) ou (°C)
-T	Cana ou Cachos de Fruta Fresca para o Transporte
u	Energia interna (kJ/kg) ou (kJ/kmol)
v	Velocidade (m/s), (km/h) ou (m/s)
V	Volume (m^3) ou (litro)
W	Trabalho (kJ), Potência (kW)
x	Coeficiente para distribuição de custos, Fração mássica.
y	Fração molar
Z	Altura (m), Fluxo de custos de equipamentos (\$/s)

Símbolos gregos

μ	Potencial Químico (kJ/kmol) ou Viscosidade (Pa-s), Coeficiente de atrito (adim.)
ϕ	Relação entre a exergia química e o poder calorífico do combustível
η	Eficiência
Δ	Variação
ε	Rugosidade (m)
ρ	Densidade (kg/m ³)
δ	Fluxo infinitesimal

Subscritos

1,2,3	Estados 1,2, Correntes 1,2,3
AD	Água Retificada
Aliment	Alimentação
biod	Unidade de produção de biodiesel
C	Combustível consumido
clar	Etapa de Clarificação
coger	Cogeração
comb	Combustível
CO₂	Dióxido de Carbono
cond	Condensados
condCR	Coleta e Resfriamento de Condensados
conc	Etapa de Concentração
crisref	Etapa de Cristalização e Refino
dest	Destruída, Destilação
ele	Elétrico
ee	Energia Elétrica
en	Energética
EP	Energia Potencial
e,s	Fluxo que entra ou sai
ex	Exergia, Exergético
exp	Exportado
ext	Unidade de extração
E/W	Energia Elétrica ou Mecânica Produzida (Uso Final) (kJ, MJ, kWh)
F	Combustível Fornecido
ferm	Etapa de Fermentação
Gascomb	Gases de Combustão
GNc	Gás Natural Consumido
GNp	Gás Natural Produzido
H₂O	Água
Ins	Insumos
Ise	Isentrópico
moa	Moagem
NR	Não Renovável
N₂	Nitrogênio

n	Etapa de Uso Final
o	Estado do Ambiente, 25°C e 1 atm
OC	Óleo Combustível, Óleo Cru
O₂	Oxigênio
Q	Calor
R	Renovável
RR	Resistência à Rolagem
rev	Reversível
S	Enxofre
s	Etapa de Fornecimento
t	Etapa de Transformação
T	Total
trat	Tratamento, Tratada
ter	Térmico
TG	Turbina a Gás
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
UT	Planta de Utilidades
UTAA	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas
VA	Vapor de Alta Pressão
VM	Vapor de Média Pressão
VB	Vapor de Baixa Pressão

Sobrescritos

CH	Química
i	i-ésimo insumo
j	j-ésimo insumo
K	Cinética
k	k-ésima corrente fornecida
l	l-ésima corrente fornecida
P	Potencial
PH	Física
Q	Calor
r	r-ésimo produto da Etapa de Transformação
T	Total
W	Trabalho

SUMÁRIO

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xvi
Lista de Símbolos	xviii
Sumário	xxi
1. Introdução à matriz energética do setor de transporte	1
1.1. Consumo de energia no setor de transporte do Brasil	1
1.2. Emissões de CO ₂ no setor de transporte do Brasil	4
2. Objetivo Geral e Objetivos Específicos.....	6
3. Análise Exergética e Exergoeconômica: Conceituação e Aplicação.....	7
3.1. Definição	7
3.2. Vizinhança, Ambiente e Estado Morto	8
3.3. Formas de exergia e interações exergéticas	9
3.3.1. Exergia Cinética	9
3.3.2. Exergia Potencial	9
3.3.3. Exergia Física	10
3.3.4. O Estado morto Restrito e Absoluto, e a Exergia química.....	13
3.3.4.1. Trabalho reversível e exergia química	14
3.3.4.2. Exergia química padrão	16
3.3.4.3. Exergia química padrão de substâncias complexas e combustíveis industriais.....	19
3.3.5. Interações exergéticas.....	20
3.4. Balanços de exergia	21
3.5. Irreversibilidade e Principio da Diminuição da Exergia	22
3.5.1. Teorema de Gouy-Stodola	23
3.5.2. Irreversibilidade e trabalho reversível	23
3.5.3. Destruição da exergia e Principio da Diminuição da Exergia	24
3.6. Rendimento exergético	24
3.7. Representações gráficas e diagramas de exergia	26
3.8. Análise Termoeconômica e Exergoeconômica	28
4. Metodologia usada na Alocação dos Custos Exergéticos Unitários e Emissões de CO₂ nas Rotas de Produção de Combustíveis	31
4.1. Etapa de Fornecimento.	32
4.2. Etapa de Transformação.....	34
4.3. Etapa de Uso Final.....	36

4.4. Comentários finais.....	39
------------------------------	----

5. Análise da Geração de Eletricidade44

5.1. A Matriz elétrica do Brasil	41
5.2. Análise da Geração de Eletricidade por meio da Rota do Urânio	47
5.2.1. Etapa de Geração de Energia Elétrica	48
5.2.2. Etapa de Construção da Usina Nuclear	49
5.2.3. Etapa de Operação, Manutenção e Descomissionamento da Usina	49
5.2.4. Etapa de Mineração e Moagem do Urânio	50
5.2.5. Etapa de Transporte do Minério de Urânio	50
5.2.6. Etapa de Conversão e Enriquecimento	50
5.2.7. Etapa de Reconversão e Fabricação do Elemento Combustível	52
5.3. Análise da Geração de Eletricidade por meio da Rota da Eólica	55
5.3.1. Etapas de Construção, Transporte e Levantamento da Usina Eólica	55
5.3.2. Etapas de Operação, Manutenção e Descomissionamento da Usina Eólica	56
5.4. Análise da Geração de Eletricidade por meio da Rota Hidráulica	57
5.4.1. Etapa de Construção da Barragem e a Usina Hidrelétrica	58
5.5. Análise da Geração de Eletricidade por meio da Rota do Carvão	59
5.5.1. Etapa de Geração de Energia Elétrica	60
5.5.2. Etapa de Mineração e Transporte do Carvão, Operação e Descomissionamento.....	61
5.6. Análise da Geração de Eletricidade por meio da Rota da Biomassa	62
5.6.1. Etapas de Agricultura, Lavoura e Transporte da Cana-de-Açúcar	62
5.6.2. Etapa da Cogeração de Eletricidade, Açúcar e Etanol	65
5.6.3. Etapa da Construção das Instalações Agrícolas e da Biorrefinaria	66
5.7. Análise da Geração de Eletricidade por meio da utilização dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural	67
5.7.1. Etapa de Extração e Separação Primária do Petróleo	67
5.7.2. Etapa do Transporte do Óleo Cru	69
5.7.3. Etapa do Transporte do Gás Natural	71
5.7.4. Etapa do Refino de Petróleo	73
5.7.5. Etapa da Geração de Energia Elétrica nas Usinas Termelétricas a Óleo Combustível e Gás Natural	75
5.7.6. Etapa de Construção da Usina Termelétrica	76
5.8. Comparação dos Custos Exergéticos e Emissões de CO ₂ das rotas de Produção de Eletricidade	76

6. Análise da Produção dos Derivados do Petróleo, Hidrogênio e Gás Natural81

6.1. Etapas de Extração, Separação Primária e Transporte do Óleo Cru e Gás Natural	81
6.2. Etapa de Refino de Óleo Cru	82
6.2.1. Unidade de Destilação Combinada	85
6.2.2. Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado	85
6.2.3. Unidade de Coqueamento Retardado	86
6.2.4. Unidade de Geração de Hidrogênio	86
6.2.5. Unidade de Hidrotratamento do Diesel	88

6.2.6. Unidade de Tratamento de Água Ácida	88
6.2.7. Unidade de Recuperação de enxofre	88
6.2.8. Planta de Utilidades	88
6.2.9. Unidade de Transferência e Estocagem	89
6.3. Balanço de custos exergéticos para refinaria de petróleo	90
6.4. Planta de Tratamento do Gás Natural	97
7. Análise da Rota de Produção do Biodiesel	100
7.1. Etapa do Cultivo da palma-do-dendê e Transporte dos cachos de fruta fresca	103
7.2. Etapa de Produção de Biodiesel a partir do Óleo dos CFF.....	106
7.2.1. Unidade de Pré-tratamento dos cachos da Fruta Fresca e Extração do Óleo	106
7.2.2. Unidade de Produção do biodiesel da palmeira-do-Dendê.....	106
7.2.2.1. Insumos utilizados no processo de produção de biodiesel.....	106
7.2.2.2. Mistura do catalisador com o metanol.....	108
7.2.2.3. Processo de Transesterificação.....	108
7.2.2.4. Purificação do biodiesel.....	109
7.2.2.5. Purificação da glicerina.....	109
7.2.3. Etapa de Construção da planta de produção de biodiesel	109
7.2.4. Planta de utilidades	109
7.2.5. Planta de tratamento de água	110
7.3. Balanço de Custos Exergéticos Unitários para Planta de Produção de Biodiesel	110
8. Análise da Rota de Produção de Etanol	117
8.1. Etapa do Cultivo e Transporte da Cana-de-Açúcar	119
8.2. Etapa Produção de Etanol a partir da Cana-de-Açúcar	122
8.2.1. Unidade de pré-tratamento da cana e extração do caldo	122
8.2.2. Unidade de Clarificação do Caldo a Produção do açúcar e do etanol.....	122
8.2.3. Unidade de Concentração do Caldo Clarificado para a produção de açúcar.....	123
8.2.4. Unidade de Cozimento do Xarope e Refino do Açúcar.....	123
8.2.5. Unidade de Produção e Fermentação do Mosto.....	124
8.2.6. Insumos utilizados nos processos de produção da usina sucroalcooleira	125
8.2.7. Unidade de Destilação do Vinho e Produção do Etanol	126
8.2.8. Etapa de Construção da Usina	126
8.2.9. Planta de Utilidades	126
8.2.10. Unidade de coleta e resfriamento de condensados.....	128
8.3. Balanço de Custos Exergéticos para a Planta de Produção Combinada de Álcool, Açúcar e Eletricidade	128
9. Comparação dos Custos Exergéticos Unitários e Emissões de CO₂ das Rotas de Produção de Combustíveis para o Setor de Transporte.....	138
10. Distribuição dos combustíveis utilizados no Setor de Transporte.....	141
10.1. Transporte e distribuição de gasolina e etanol hidratado	141
10.2. Transporte e distribuição de diesel e biodiesel.....	142

10.3. Transporte e distribuição do gás natural veicular.....	143
10.4. Transporte e distribuição de hidrogênio.....	143
10.5. Transmissão e Distribuição da Eletricidade.....	144
10.6. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO ₂ dos combustíveis usados no setor de transporte, após a etapa de transporte e distribuição.....	144
11. Comparação Termodinâmica e Ambiental do Uso Final dos Combustíveis Veiculares no Setor de Transporte.....	147
11.1. Estudos sobre o consumo energético e exergético no setor de transporte do Brasil e ao redor do mundo.....	147
11.2. Metodologia e Normatividade da Medição do Consumo de Combustível no Brasil.....	149
11.3. Análise da dinâmica do movimento de um veículo automotor.....	155
11.4. Definição de eficiência energética em um veículo automotor.....	159
11.5. Consumo de combustível e autonomia do veículo para diferentes tecnologias envolvidas no setor de transporte.....	164
11.5.1. Veículos a gasolina, etanol hidratado e suas misturas.....	164
11.5.2. Veículos a gás natural veicular (GNV).....	167
11.5.3. Veículos movidos por mistura de óleo diesel e biodiesel.....	167
11.5.4. Veículos movidos a hidrogênio.....	169
11.5.5. Veículos movidos à eletricidade.....	170
12. Comparação do Uso Final dos Combustíveis Veiculares no Setor De Transporte...	173
12.1. Cálculo dos custos exergéticos unitários do serviço de transporte.....	174
12.2. Cálculo das emissões de CO ₂ por unidade de exergia do serviço de transporte.....	174
13. Conclusão.....	180
13.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	184
14. Epílogo.....	186
Referências Bibliográficas.....	187

1. INTRODUÇÃO À MATRIZ ENERGÉTICA DO SETOR DE TRANSPORTE.

O uso eficiente e racional da energia no setor de transporte traz diversos benefícios à sociedade, tanto do ponto de vista financeiro e ambiental quanto no sentido de auto-sustentação, o que representa uma maior qualidade de vida para a população. Porém, a busca pela eficiência energética e a autossuficiência no setor, através do advento de novas tecnologias, pode trazer mudanças nos padrões de compra de veículos, bem como alterar os níveis de emissões e o consumo de combustíveis na sociedade (HIRA; OLIVEIRA, 2009). Atualmente, o setor de transporte depende quase exclusivamente dos combustíveis derivados do petróleo. Apenas há pouco tempo, e motivado, entre outros fatores, pelos efeitos do aquecimento global, tem-se voltado à atenção para o uso potencial da biomassa como a base de produção de combustíveis alternativos para veículos automotores. Estes novos combustíveis têm sido capazes de competir (e até substituir) os combustíveis fósseis no setor de transporte. No entanto, a extensão até a qual esses combustíveis alternativos podem fazer essa substituição depende em grande medida de como eles são produzidos (MACEDO; SEABRA; SILVA, 2008). A continuação faz-se uma caracterização da matriz energética do setor de transporte no Brasil, assim como do perfil de emissões de dióxido de carbono (CO₂) associadas ao setor.

1.1. Consumo de energia no setor de transporte do Brasil.

Em 2011, o setor de transporte consumiu 74 milhões de toneladas de petróleo equivalente, quase 30% da energia total consumida no Brasil, superado só pela indústria (35,8%), o que reflete a importância que teria o desenvolvimento de metodologias que permitissem avaliar e aperfeiçoar o desempenho energético desse setor (BEN, 2012). O subsetor rodoviário atingiu 91,7% do consumo energético total no setor, seguido pelo aéreo com 4,9%, e os subsetores hidroviário e ferroviário, com 1,8% e 1,6%, respectivamente. Cabe salientar que o subsetor rodoviário, per se, consumiu 27,5% da demanda interna de energia no Brasil, sendo o maior componente de consumo energético final no país (BEN, 2012). Além disso, o setor de transporte no Brasil consumiu aproximadamente 56% da energia dos derivados do petróleo (BEN, 2012). Isso explicaria, em parte, por que a matriz energética brasileira ainda se acha dominada pelos derivados do petróleo e o gás natural (48,6%), seguidos pela eletricidade (16%) e em terceiro lugar pelo bagaço de cana (11%). Só um pouco mais da metade (55,9%) da matriz energética brasileira ainda corresponde a fontes não renováveis (BEN, 2012).

Na Fig. 1.1 mostra-se a evolução do consumo final de combustíveis pelos sistemas de propulsão no Brasil, incluindo todos os subsetores. O óleo diesel representa quase a metade das fontes combustíveis utilizadas (48,6%), seguido pela gasolina automotiva (28,2%) e o etanol (14,5%). O gás natural, com apenas 2,2% da participação foi superado pelo querosene (4,8%), enquanto superou o uso do óleo combustível (1,3%). Somente 0,4% da energia elétrica gerada no sistema interligado esteve envolvida no setor de transporte¹.

¹ Os setores residencial e industrial foram os maiores consumidores da eletricidade com 23,6% e 43,6% do consumo, respectivamente.

Figura 1.1. Evolução do consumo final de combustíveis no setor de transporte (BEN, 2012).

A frota de veículos leves² no Brasil é movimentada, principalmente, por quatro tipos de tecnologias de combustão. Em primeiro lugar, encontram-se os veículos dedicados à gasolina C, uma mistura da gasolina tipo A (ou comum) e etanol anidro, em uma proporção que varia entre 18-25% álcool em volume. Não existem mais veículos leves no Brasil consumindo gasolina pura, já que com o PROÁLCOOL (1975) o governo determinou que fosse obrigatória a adição de etanol à gasolina, requerendo um ajuste nos motores convencionais. Por outro lado, a produção de veículos leves movidos exclusivamente a etanol hidratado (um azeótropo com 4,4% v/v de água) tem sido descontinuada desde 2007 (GOETTEMÖELLER; GOETTEMÖELLER, 2007). Entretanto, em 2003, a indústria automobilística desenvolveu e introduziu no mercado os veículos denominados *flex-fuel*, que podem utilizar ambos os tipos de combustíveis em qualquer proporção, e são manufaturados para tolerar até 100% etanol hidratado (E100) (HORTA NOGUEIRA, 2004). Esses veículos chegaram a ser um sucesso comercial em 2010, atingindo 10 milhões de veículos produzidos (ANFAVEA, 2010). De fato, em 2012 o setor automotivo alcançou a marca de 18,54 milhões de veículos *flexfuel* licenciados desde 2003 e a sua participação estimada na frota total de veículos leves é de 51% (MME, 2013). Por último, encontram-se os veículos movimentados a óleo diesel, usado só por veículos comerciais leves (não automóveis), sendo que foi proibido seu abastecimento para veículos com capacidade de carga inferior a 1000 kg (PRONAR, 2011).

Da Fig. 1.2 observa-se que nos últimos anos houve uma forte penetração de automóveis e veículos comerciais leves *flex fuel* no mercado (26% das vendas) e, em contrapartida, uma redução nas vendas de veículos dedicados à gasolina C. No entanto, a frota de automóveis dedicados à gasolina C ainda é majoritária (42%), e a produção de veículos baseados em outros derivados do petróleo, como no caso do óleo diesel, representa 28% do total das vendas e mostra uma tendência crescente. Por sua vez, os veículos a etanol hidratado apenas representam 4% da participação (PRONAR, 2011).

² Veículo automotor destinado ao transporte de pessoas ou carga, com peso bruto total de até 3.5 toneladas.

Figura 1.2. Evolução perfil de vendas de veículos leves em Brasil por tipo de combustível (PRONAR, 2011).

Entretanto, outros fatores adicionais tenderiam a modificar o perfil atual de vendas de veículos leves no Brasil. Além do recente incremento de veículos *flex fuel*, os carros híbridos que fazem uso de eletricidade e os veículos movidos a hidrogênio, começam também a ser comercializados em menores proporções no Brasil e no mundo, esperando-se que dominem as vendas de veículos depois de 2030 (CGEE, 2012). Tendo em vista que a produção nacional de hidrogênio baseia-se principalmente em processos de reforma de gás natural, o que forneceria um uso para o possível excedente de gás proveniente dos novos campos produtores na região do pré-sal, e que grande parte da geração de energia elétrica incrementada na atual matriz elétrica é de origem fóssil ou produzida por hidrelétricas instaladas na região de floresta amazônica, uma análise criteriosa para avaliação das melhores opções de combustíveis para o setor de transporte faz-se cada vez mais necessária.

Além disso, encontra-se a adição compulsória e crescente de biodiesel ao diesel. Desde janeiro de 2010, é mandatório no Brasil misturar 5% de biodiesel em todo óleo diesel que seja destinado para uso em veículos. Ainda, se espera que esta proporção suba para 10% em 2020 (PRONAR, 2011). O biodiesel foi introduzido no mercado brasileiro em 2003 e desde então sua capacidade de produção tem-se expandido dramaticamente, baseada principalmente na soja e na gordura como matérias primas, a partir do processo de transesterificação usando metanol. A perspectiva é que outras matérias primas como a palma-do-dendê cheguem a ser predominantes. Além disso, se espera uma melhoria do processo de transesterificação ao substituir o metanol por bioetanol de cana, já que o primeiro é fabricado principalmente do gás natural (CGEE, 2012).

Na Fig. 1.3 apresenta-se a evolução da frota estimada de veículos por categoria no Brasil. Os automóveis, com quase 59% da participação são seguidos pelas motocicletas (27%), os veículos comerciais leves (10%) e os caminhões (3%), sendo a frota de ônibus apenas responsável por 1% da participação.

Figura 1.3. Evolução perfil de vendas de veículos leves em Brasil por categoria (PRONAR, 2011).

1.2. Emissões de CO₂ no setor de transporte no Brasil

Em maio de 1986, a Resolução N° 18 do CONAMA criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), coordenado pelo IBAMA, que definiu os primeiros limites de emissão para veículos leves e contribuiu para o atendimento aos padrões de qualidade do ar instituídos pelo Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR). Em 28 de outubro de 1993, a lei N° 8.723 endossou a obrigatoriedade de reduzir os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular, contribuindo para induzir o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes de combustíveis, motores e autopeças, e permitindo que veículos nacionais e importados passassem a atender aos limites estabelecidos. Ao aprovar a Resolução N° 415, o CONAMA introduziu a última fase do PROCONVE, que entrou em vigor em 2013 e que impõe novos limites para as emissões de veículos automotores leves novos de uso rodoviário e operando em ambos os ciclos Otto e Diesel. No futuro está prevista a introdução de catalisadores de oxidação, filtro de particulado e recirculação de gases (PRONAR, 2011). O total de emissões resultantes da ação do ser humano associadas à matriz energética brasileira atingiu 395,8 milhões de toneladas de CO₂ no ano de 2011, sendo a maior parte desse total (48,5%) gerado no setor de transportes, seguido de longe pelas indústrias (24,9%) (BEN, 2012).

Na Fig. 1.4 mostra-se a evolução das emissões diretas de CO₂ por tipo de combustível. Como esperado, o óleo diesel é responsável pela maior intensidade de emissão de CO₂ (53%), seguido pela gasolina A (26%) e o etanol hidratado (12%). O etanol anidro, usado na mistura de gasolina C, é responsável por 5% das emissões, enquanto o biodiesel e o gás natural, juntos somente representam 4%, ambos na mesma proporção (PRONAR, 2011).

Figura 1.4. Evolução das emissões diretas de CO₂ por tipo de combustível (PRONAR, 2011).

De acordo com PRONAR (2011), os fatores médios de emissão de CO₂ para os diferentes tipos de combustíveis podem ser considerados como mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Fatores de emissão direta de CO₂ por tipo de combustível (PRONAR, 2011).

Gasolina A	Etanol Anidro	Etanol Hidratado	Diesel	GNV
(kg/L)	(kg/L)	(kg/L)	(kg/L)	(kg/m ³)
2,269	1,233	1,178	2,671	1,999

Nesse sentido, observa-se que, apesar dos avanços apresentados em função das políticas de eficiência energética e redução de emissões de poluentes por parte do parque automotor, estabelecidas nas décadas anteriores, o setor de transporte ainda corresponde a uma fonte dominante de destruição de exergia e de emissões de gases de efeito estufa. O número crescente de emissões associadas a um parque automotor cada vez maior, precisa que as melhores alternativas de propulsão, considerando não apenas o uso final, senão também a produção dos combustíveis nas diversas rotas de produção, sejam hierarquizadas por meio de um indicador termodinâmico e ambiental comum. Esta hierarquização visaria priorizar combustíveis produzidos e consumidos de forma eficiente e com impacto ambiental reduzido, além de servir como base teórica para a formação de diretrizes no setor de transportes.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo desta dissertação de mestrado é comparar termodinâmica e ambientalmente as rotas de produção de combustíveis veiculares de origem fóssil e renovável, incluindo o desempenho no uso final, por meio de indicadores que permitam a hierarquização dos processos e a determinação das melhores opções de combustíveis para o setor de transporte.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as rotas de geração da eletricidade brasileira a partir do perfil das usinas de geração de potência e a participação de cada uma das tecnologias na matriz elétrica brasileira, para determinar os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ associadas.
- Comparar termodinâmica e ambientalmente as rotas de produção de combustíveis veiculares, considerando toda a cadeia produtiva, a qual envolve desde a extração/obtenção da matéria prima, transporte, fabricação, mistura, distribuição e o uso final em veículos leves.
- Propor indicadores termodinâmicos e ambientais que permitam determinar o consumo exergético específico e as emissões de CO₂, assim como hierarquizar os processos de produção e uso final de combustíveis veiculares.

3. ANÁLISE EXERGÉTICA E EXERGEOCONÔMICA: CONCEITUAÇÃO E APLICAÇÃO

3.1. Definição.

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

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

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

Segundo Tsatsaronis (1993), apesar da análise exergética ser considerada uma ferramenta recente de análise de sistemas energéticos, os primeiros fundamentos foram introduzidos no final do século XIX e começo do século XX. Gouy e Stodola, em 1881 e 1898, respectivamente, desenvolveram as ideias básicas dos conceitos de energia utilizável; no entanto, somente entre 1930 e 1960, com os trabalhos de Bosnjakovic na Europa e Keenan nos Estados Unidos, começou a perfilar-se o desenvolvimento da análise exergética moderna (GALLO, 1990). Esse último usou o conceito de exergia para distribuir os custos da eletricidade e o vapor que se produzia em uma planta de cogeração, visando obter o valor econômico do vapor de água em base exergética. Na Tabela 3.1 é apresentada a evolução do termo de exergia, introduzido finalmente por Rant em 1956 e adotado definitivamente no 4º Simpósio Internacional em Análise de Segunda Lei para Sistemas Térmicos, realizado em Roma em Maio de 1987 (GALLO, 1990).

Tabela 3.1. Evolução do termo exergia (OLIVEIRA JR., 2013).

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

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

3.2. Vizinhança, ambiente e estado morto.

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

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

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

3.3. Formas de exergia e interações exergeticas.

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

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

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

Figura 3.1. Parcelas da exergia total (PELLEGRINI, 2009).

3.3.1. Exergia cinética.

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

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

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

3.3.2. Exergia potencial.

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

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

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

3.3.3. Exergia física.

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

É possível desenvolver uma expressão para a exergia física a partir da combinação da Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica para um sistema³, o qual pode realizar trabalho de fronteira e também transferir calor para uma máquina térmica, ambos de forma reversível, evoluindo desde o estado (P, T) até o estado a (P_o, T_o) , como ilustrado na Fig. 3.2. Da Primeira Lei tem-se:

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

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

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

$$\eta = 1 - \frac{T_o}{T} = \frac{\delta W_{MT}}{\delta Q} \quad (3.6)$$

$$\delta Q = T dS \quad (3.7)$$

Dessa forma, segue que o trabalho produzido pela máquina térmica é:

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

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

Substituindo as expressões (3.5) e (3.9) para δW e δQ na Eq. (3.4) da Primeira Lei, obtém-se:

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

³ Porção de substância sem fluxos de massa através de sua fronteira.

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

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

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

Note-se que a exergia de um sistema é positiva ou zero, mas nunca é negativa. Inclusive um sistema a menor temperatura ($T < T_o$) ou pressão ($P < P_o$) que o ambiente tem a possibilidade de produzir trabalho, ora servindo de sumidouro para uma fonte quente ora atuando como espaço evacuado sobre o qual o ambiente realiza trabalho. Para um sistema, a exergia física ainda pode ser dada pela Eq.(3.12):

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

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

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

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

No caso do volume de controle⁴, outros mecanismos de transferência de exergia, como a entrada ou saída de massa, devem ser considerados (Fig. 3.3). Tais massas são sistemas em movimento devido às forças de pressão e, portanto, o cálculo de sua exergia deve conter a exergia de fluxo, além das parcelas de exergia calculadas anteriormente (física, cinética e potencial).

⁴ Porção do espaço com fluxos de massa através de sua fronteira.

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

Para determinar a exergia que possui uma massa em movimento, deve adicionar-se o trabalho ou exergia de fluxo requerido para empurrar certa quantidade de massa dentro ou fora do volume de controle, definido pela Eq. (3.14):

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

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

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

Ressalta-se que, diferentemente de um sistema, a exergia física de uma massa que ingressa ou sai de um volume de controle pode ser negativa a pressões abaixo da pressão do ambiente (i.e., $P \leq P_o$)⁵. Note que para uma massa em movimento, a exergia física ainda pode ser expressa na forma:

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

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

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

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

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

⁵ A exergia física para uma massa em movimento que ingressa ou sai de um volume de controle vem dada pela expressão $B^{PH} = (U - U_o) + P_o(V - V_o) - T_o(S - S_o) + V(P - P_o)$, na qual os termos em negrito são iguais à exergia física de um sistema. Sendo que a exergia física de um sistema é sempre positiva ou nula, a exergia física para a massa em movimento pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo do sinal do termo $V(P - P_o)$, o qual é a exergia de fluxo. Portanto, se $P < P_o$, a exergia física da massa em movimento que ingressa ou sai do volume de controle pode ser negativa.

3.3.4. O Estado morto Restrito e Absoluto, e a Exergia química.

Para efeitos práticos, o ambiente pode ser considerado como um corpo (ou meio) que sofre processos internamente reversíveis e não experimenta variações em suas propriedades. É geralmente modelado como um sistema compressível simples, extenso e uniforme. Desta forma, este ambiente conceitual não possui nenhum gradiente de pressão ou temperatura, de energia química, cinética, potencial ou eletromagnética. Nesse sentido, não há a menor possibilidade de se produzir trabalho proveniente de qualquer forma de interação entre as partes do ambiente. Na prática da análise exergética se utiliza o meio ambiente como referência com a finalidade de avaliar a exergia. No entanto, a utilização de um estado termodinâmico de referência estático, onde suas propriedades não sofrem a influencia do sistema analisado, é questionado por alguns autores. Segundo Serova e Brodianski (2004) o ambiente assim definido não se comporta bem em diversos casos, especialmente quando o sistema interage com dois meios diferentes ao mesmo tempo. Apesar das críticas, a utilização do ambiente de referência conforme proposto é a forma mais adequada para atingir os objetivos principais da análise exergética, sendo que a variação do meio ambiente só se torna importante em alguns casos específicos.

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

No entanto, ainda no estado morto restrito, se a composição ou a concentração dos componentes do sistema é diferente das condições no ambiente, o sistema é capaz de produzir uma quantidade adicional de trabalho útil. Em outras palavras, se os componentes do sistema a (P_o, T_o, μ_i) podem interagir com os componentes do ambiente a (P_o, T_o, μ_i^e) ⁶, é possível produzir uma quantidade de trabalho adicional por meio de reações químicas e processos reversíveis, por exemplo, em uma célula de combustível ideal. O estado final de equilíbrio assim atingido é definido como o estado morto absoluto (OLIVEIRA JR., 2013). Nesse caso, o máximo trabalho produzido define-se como a exergia química do sistema. Após o sistema atingir o estado morto absoluto não há nenhuma possibilidade de realizar trabalho.

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

⁶ Para produzir os mesmos componentes presentes no ambiente, cada um deles a sua respectiva pressão parcial e temperatura.

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

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

3.3.4.1. Trabalho reversível e exergia química.

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

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

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

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

O subscrito F refere-se ao combustível, neste caso o hidrocarboneto, usado na célula de combustível. Eliminando os termos da troca de calor com o ambiente e anulando o termo $\dot{S}_{ger}$ para obter o trabalho máximo reversível, obtém-se:

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

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

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

Ou em termos da função de energia livre de Gibbs (em kJ/kmol), $\bar{g}(T, P) = \bar{g}_f^o(T_{ref}, P_{ref}) + \Delta \bar{g}(T, P)$:

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

Com y_i^e sendo a fração molar do componente i no ambiente. Dever ser ressaltado que o termo logarítmico apresentado na Eq.(3.22) considera que os produtos da célula de combustível consistem em uma mistura de gases ideais. De outro modo, deveriam ser considerados os coeficientes de *atividade*, os quais determinam o nível de interação entre espécies da mistura.

No caso muito particular quando $(T_O, P_O) = (T_{ref}, P_{ref})$ obtém-se:

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

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

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

$$\bar{b}_{CO}^{CH} = \left[\bar{g}_{CO} + \frac{1}{2} \bar{g}_{O_2} - \bar{g}_{CO_2} \right]_{T_0, P_0} + R_u T_0 \ln \left(\frac{(y_{O_2}^e)^{1/2}}{(y_{CO_2}^e)} \right) \quad (3.24)$$

Para a água, sendo normalmente líquida no estado $T_0 = 298K$ e $P_0 = 1 atm$, e vapor à temperatura ambiente $T_0 = 298K$ e à pressão $P_{H_2O} = y_{H_2O}^e P_0$, tem-se que:

$$\bar{b}_{H_2O}^{CH} = \left[\bar{g}_{H_2O(l)} - \bar{g}_{H_2O(g)} \right]_{T_0, P_0} + R_u T_0 \ln \left(\frac{1}{y_{H_2O}^e} \right) \quad (3.25)$$

Para o nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono, todos eles presentes no ambiente, considerados como gases perfeitos às condições de $T_0 = 298K$ e $P_i = y_i^e P_0$, a exergia química calcula-se como:

$$\bar{b}_i^{CH} = R_u T_0 \ln \left(\frac{1}{y_i^e} \right) \quad (3.26)$$

Por último, para determinar a exergia química de uma mistura de gases perfeitos ou soluções ideais, é empregada a Eq. (3.27) (MORAN; SHAPIRO, 2006):

$$\bar{b}_{mix}^{CH} = \sum y_i \cdot \bar{b}_i^{CH} + R_u T_0 \sum y_i \ln(y_i) \quad (3.27)$$

Sendo $\bar{b}_i^{CH}$ é a exergia química padrão da substância i à pressão P_0 e temperatura T_0 .

3.3.4.2. Exergia química padrão.

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

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

Figura 3.6. Substâncias do ambiente padrão (OLIVEIRA JR., 2013).

Dois modelos foram propostos para a determinação da exergia química padrão das substâncias de referência no ambiente (AHRENDTS, 1977; SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). As diferenças básicas entre estes modelos são as condições de pressão atmosférica P_o selecionada (1.019atm e 1atm), assim como nas hipóteses básicas do equilíbrio químico entre os diferentes componentes. Na Tabela 3.2 mostram-se os valores da exergia química padrão molar para algumas substâncias em cada um dos dois modelos:

Tabela 3.2. Exergia química padrão molar para diferentes substâncias a T_o e P_o (kJ/kmol)¹.

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

1. $T_o=298K$, Modelo I, $P_o=1.019atm$ (AHRENDTS, 1977); Modelo II, $P_o=1atm$ (SZARGUT *et al*, 1988),

Note-se que para o caso da água, duas exergias químicas padrão são reportadas na Tabela 3.2. À pressão e temperatura de referência (25°C e 1atm), o estado termodinâmico estável para a água é o líquido comprimido. O estado gasoso é um estado no qual se assume que a substância se comporta como um gás ideal à temperatura e pressão de referência (25°C e 1atm)⁷.

⁷ Szargut *et al.* (1988) adota como referência para a água o estado de vapor misturado na atmosfera, a uma pressão parcial tal que ela se encontra na temperatura de referência de 25°C.

Para as substâncias que não se encontram no ambiente de referência, por exemplo, hidrocarbonetos, é possível determinar a exergia química padrão conhecendo o valor da energia livre de Gibbs da substância ou combustível (F) e a exergia química padrão dos componentes no ambiente, segundo a Eq. (3.27):

$$\bar{b}_F^{CH} = \left[\bar{g}_F + \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{g}_{O_2} - a \bar{g}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{g}_{H_2O(l)} \right]_{T_o, P_o} + a \bar{b}_{CO_2}^{CH} + \frac{b}{2} \bar{b}_{H_2O(l)}^{CH} - \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{b}_{O_2}^{CH} \quad (3.27)$$

Estes conceitos podem ser estendidos ao cálculo da exergia química padrão de qualquer substância, o qual é feito a partir da Eq. (3.28):

$$\bar{b}_F^{CH} = -\Delta G_{T_o, P_o}^o + \sum_P (x_i \cdot \bar{b}^{CH}) - \sum_R (x_i \cdot \bar{b}^{CH}) \quad (3.28)$$

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

Co-R: Correagentes.
Prod: Produtos.

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

Alternativamente, a exergia química de um combustível poder ser determinada se conhecido seu poder calorífico superior (considerando água líquida nos produtos da reação) e os valores da entropia absoluta, além da exergia química padrão dos componentes no ambiente, de acordo com a Eq. (3.29):

$$\bar{b}_F^{CH} = PCS|_{T_o, P_o, molar} - T_o \left[\bar{s}_F + \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{s}_{O_2} - a \bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{s}_{H_2O} \right]_{T_o, P_o} + a \bar{b}_{CO_2}^{CH} + \frac{b}{2} \bar{b}_{H_2O(l)}^{CH} - \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{b}_{O_2}^{CH} \quad (3.29)$$

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

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

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

$$\phi_{seco} = 1,0437 + 0,1896(H/C) + 0,0617(O/C) + 0,0428(N/C) \quad (3.30)$$

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

$$\phi_{seco} = \frac{1,0412 + 0,2160(H/C) - 0,2499(O/C)(1 + 0,7884(H/C)) + 0,0450(N/C)}{1 - 0,3035(O/C)} \quad (3.31)$$

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

$$\phi_{seco} = 1,0401 + 0,1728(H/C) + 0,0432(O/C) + 0,2169(S/C)(1 - 2,0628(H/C)) \quad (3.32)$$

- Para substâncias líquidas compostas de C, H, O (não hidrocarbonetos), $O/C < 1$:

$$\phi_{dry} = 1,0374 + 0,0159(H/C) - 0,0567(O/C) \quad (3.33)$$

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

$$\begin{aligned} \bar{b}_F^{CH} &= [PCI + w \cdot h_{lv}]_{agua} \cdot \phi_{seco} + [\bar{b}^{CH} - PCI]_{enxofre} \cdot s \\ &= [PCI + w \cdot 2442]_{agua} \cdot \phi_{seco} + 9417 \cdot s \quad [kJ/kg] \end{aligned} \quad (3.34)$$

Na Tabela 3.3 mostram-se os valores típicos de ϕ para alguns combustíveis industriais e outras substâncias combustíveis.

Tabela 3.3 Valores típicos de φ para alguns combustíveis industriais e para outras substâncias combustíveis (KOTAS, 1995).

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

3.3.5. Interações exergeticas.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$B^M = m \left[(h - h_o) - T_o (s - s_o) + b^{CH} + b^K + b^P \right] \quad (3.38)$$

3.4. Balanços de exergia.

Ainda que a exergia não seja uma propriedade conservativa, isso não impede que possa ser feito o balanço dessa propriedade para um sistema e para um volume de controle que sofre qualquer tipo de interações como as mencionadas anteriormente.

O balanço de exergia para um sistema que evolui desde um estado 1 até um estado 2 pode ser escrito de acordo com a Eq. (3.39):

$$B_{1-2}^Q - B_{1-2}^W - B_{dest} = \Delta B_{sist,1-2}^{PH} + \Delta B_{sist,1-2}^K + \Delta B_{sist,1-2}^P + \Delta B_{sist,1-2}^{CH} \quad (3.39)$$

Ou bem,

$$\begin{aligned} \int \left(1 - \frac{T_o}{T} \right) \delta Q - (W - P_o \Delta V) - B_{dest} \\ = (\Delta U_{1-2} + P_o \Delta V_{1-2} - T_o \Delta S_{1-2})_{sist} + \Delta \left(m \frac{v^2}{2} \right)_{sist} + \Delta (mgz)_{sist} + \Delta B_{sist,1-2}^{CH} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Analogamente, o balanço de exergia para um volume de controle que evolui desde um estado 1 até um estado 2 pode ser determinado pela Eq. (3.41):

$$B_{1-2}^M + B_{1-2}^Q - B_{1-2}^W - B_{dest} = \Delta B_{VC,1-2}^{PH} + \Delta B_{VC,1-2}^K + \Delta B_{VC,1-2}^P + \Delta B_{VC,1-2}^{CH} \quad (3.41)$$

Ou, por extenso, pela Eq. (3.42):

$$\begin{aligned}
& \sum_e \dot{m} \cdot b - \sum_s \dot{m} \cdot b + \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \delta Q - (W - P_o \Delta V) - B_{dest} \\
& = \Delta U_{VC,1-2} + P_o \Delta V_{VC,1-2} - T_o \Delta S_{VC,1-2} + \Delta \left(m \frac{v^2}{2} \right)_{VC} + \Delta (mgz)_{VC} + \Delta B_{VC,1-2}^{CH}
\end{aligned} \quad (3.42)$$

Sendo b a exergia da massa que ingressa ou sai do volume de controle, dada pela Eq.(3.43):

$$b = (h - h_o) - T_o (s - s_o) + 1/2 (mv^2) + mgz + b^{CH} \quad (3.43)$$

Sendo que, os termos correspondentes às exergias cinética e potencial da massa que atravessa o volume de controle, podem ser geralmente desprezados em relação à parcela da exergia física ou química. Destaca-se que a Eq. (3.43) considera que as propriedades na seção de entrada e saída do volume de controle não variam ao longo do tempo nem na seção transversal. De outro modo, o dois primeiros termos da Eq. (3.42), teriam que ser obtidos pela integração ao longo do tempo e na superfície pela que ingressa ou sai o fluxo de massa.

Aliás, quando o sistema/volume de controle não sofre nenhuma deformação, o termo $P_o \Delta V$ é nulo e assim todo o trabalho desenvolvido pelo (ou exercido sobre) sistema/volume de controle é o mesmo trabalho útil. Além disso, se o sistema/volume de controle em questão não apresenta variações das propriedades termodinâmicas com o tempo em qualquer ponto (regime permanente) a Eq. (3.42) pode ser expressa mais convenientemente em termos de taxas de variação como:

$$\dot{B}_{dest} = \sum_e \dot{m} \cdot b - \sum_s \dot{m} \cdot b + \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \frac{\delta Q}{dt} - \dot{W}_{util} \quad (3.44)$$

O termo $\dot{B}_{dest}$ na Eq.(3.44) é conhecido como a taxa de destruição da exergia, resultado da degradação da energia e é diretamente proporcional à taxa de geração de entropia. Devido a que esta grandeza representa a possibilidade perdida de gerar trabalho útil, a mesma se conhece também como irreversibilidade ou “máximo trabalho perdido”, embora esse último termo não seja adequado. Na seção a seguir, é ilustrado o Teorema de Gouy e Stodola, o qual relaciona a exergia destruída com a entropia gerada e uma propriedade do ambiente.

3.5. Irreversibilidade e Principio da diminuição da exergia.

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

As irreversibilidades ocorrem em qualquer tipo de processo natural e, de acordo com a Segunda Lei, são o fenômeno que impede a extração do máximo trabalho possível das diferentes fontes energéticas. De fato, nos processos naturais uma parte do potencial de trabalho é perdida devido às irreversibilidades; nesses casos tal quantidade é proporcional à

geração de entropia (LUCIA, 2012). Dessa forma, o desempenho de um sistema pode ser melhorado se a irreversibilidade é reduzida.

3.5.1. Teorema de Gouy-Stodola.

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

$$W_{máx,perdido} = T_O \cdot S_{ger} \quad (3.45)$$

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

3.5.2. Irreversibilidade e trabalho reversível.

Para um sistema que produz trabalho, é possível relacionar o trabalho reversível, o trabalho útil e as irreversibilidades, a partir da Eq. (3.46):

$$I = W_{max,perd} = B_{dest} = T_O S_{ger} = W_{rev} - W_{util} \quad (3.46)$$

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

$$W_{rev} = \Delta B_{sist,1-2} + \int \left(1 - \frac{T_O}{T_R} \right) \delta Q_R \quad (3.47)$$

A irreversibilidade sempre é uma quantidade positiva ou nula ($I \geq 0$), toda vez que em um processo irreversível que consome trabalho, o trabalho real consumido é maior que o trabalho mínimo ideal requerido. Se o trabalho é produzido, então o trabalho real sempre é menor que o trabalho máximo ideal produzido. Além disso, sempre que em um processo não seja realizado nenhum tipo de trabalho útil, a irreversibilidade é igual ao potencial máximo de realização de trabalho, e todo o trabalho útil é desperdiçado (a energia é degradada e a exergia é destruída). Isso acontece nos dispositivos de mistura de correntes, câmaras de combustão, fornos elétricos, trocadores de calor, dispositivos com atrito, entre outros, chamados processos puramente *dissipativos*.

Além disso, a disponibilidade ou exergia é uma função de estado, de modo que em um estado especificado esta depende somente desse estado e do ambiente no qual se encontra, não sendo afetada pela existência de outros corpos na sua vizinhança (reservatórios de energia térmica

ou outros sistemas). Por outro lado, o trabalho reversível e a irreversibilidade associam-se a um processo e dependem, portanto, da transferência de calor com outros corpos além do ambiente, pelo qual são afetados pela existência de outros reservatórios de energia ou outros sistemas nas vizinhanças (CENGEL; BOLES, 2006).

3.5.3. Destruição da exergia e Princípio da diminuição da exergia.

O princípio do incremento da entropia afirma que a variação da entropia para um sistema isolado sempre é positiva dado que esta pode ser criada, mas nunca destruída. Analogamente existe o princípio da diminuição da exergia, o qual afirma que, para um sistema isolado que evolui de um estado 1 até um estado 2, sem nenhuma interação do tipo trabalho ou calor com as vizinhanças, sua exergia sempre diminui. Isso pode ser demonstrado ao fazer um balanço combinado da Primeira e a Segunda Lei para o sistema isolado, Eq. (3.48) e (3.49):

$$\Delta U_{sist,1-2} = 0 \quad (3.48)$$

$$\Delta S_{sist,1-2} = S_{ger} \quad (3.49)$$

Multiplicando a Eq. (3.49) por T_0 e restando-a da Eq. (3.48) obtém-se:

$$\Delta U_{sist,1-2} - T_0 \Delta S_{sist,1-2} = -T_0 S_{ger} \leq 0 \quad (3.50)$$

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

$$\Delta B_{sist,1-2} = \Delta U_{sist,1-2} + \cancel{P_0 \Delta V_{sist,1-2}} - T_0 \Delta S_{sist,1-2} = -B_{dest} \quad (3.51)$$

Substituindo a Eq. (3.50) na Eq. (3.51), resulta que:

$$\Delta B_{sist,1-2} = \Delta U_{sist,1-2} - T_0 \Delta S_{sist,1-2} = -T_0 S_{ger} \leq 0 \quad (3.52)$$

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

$$B_{dest} = \begin{cases} > 0 & \text{processo real} \\ = 0 & \text{processo reversível} \\ < 0 & \text{processo impossível} \end{cases} \quad (3.53)$$

3.6. Rendimento exergético.

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

que sejam altamente eficientes na conversão de energia, sendo um caso muito comum o aquecedor elétrico.

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

$$\eta = \frac{B_{\text{produtos}}}{B_{\text{insumos}}} \quad (3.54)$$

Uma segunda expressão é utilizada para as máquinas térmicas ou ciclos que apresentam interações com o meio:

$$\eta = \frac{\dot{W}_{\text{produzida}}}{\dot{B}_{\text{consumida}}} \quad \text{Para turbinas} \quad (3.55)$$

$$\eta = \frac{\eta_{\text{ener}}}{\eta_{\text{max, carnot}}} \quad \text{Para ciclos que produzem trabalho} \quad (3.56)$$

$$\eta = \frac{\dot{B}_{\text{fornecida}}}{\dot{W}_{\text{consumida}}} \quad \text{Para compressores e bombas} \quad (3.57)$$

$$\eta = \frac{\eta_{\text{min, carnot}}}{\eta_{\text{ener}}} \quad \text{Para ciclos que consomem trabalho} \quad (3.58)$$

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

$$\eta = \frac{\dot{B}_{\text{saida}}}{\dot{B}_{\text{entrada}}} \quad (3.59)$$

Por ultimo, para avaliar a eficiência exergética de trocadores de calor, usa-se a Eq.(3.60), a qual é um caso especial da Eq. (3.54):

$$\eta = \frac{\dot{m}_{\text{fria}} (b_s - b_e)_{\text{fria}}}{\dot{m}_{\text{quente}} (b_e - b_s)_{\text{quente}}} \quad (3.60)$$

3.7. Representações gráficas e diagramas de exergia.

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

No diagrama “Exergia física - Entalpia”, a representação das linhas de líquido e vapor saturado depende da localização do ponto de estado morto restrito, (P_o, T_o) . Se este ponto estiver na região de líquido comprimido (aplica-se para substâncias como água, amônia e alguns refrigerantes fluorados) ou na região de vapor superaquecido, os diagramas correspondentes são ilustrados na Fig. 3.9a ou b, respectivamente.

Figura 3.9. Diagrama de “Exergia física - Entalpia” para uma substância na fase a) de líquido comprimido, ou b) de vapor superaquecido, no estado (P_o, T_o) , (KOTAS, 1995).

Um diagrama muito utilizado na análise exergética de processos é o diagrama de Grassmann, o qual é uma representação análoga ao diagrama de Sankey, este último usualmente empregado na análise energética de processos. Neste tipo de diagrama representam-se as proporções relativas (associadas às larguras das barras) dos diferentes fluxos de exergia em processos de conversão de energia. Considerando-se uma planta de cogeração de vapor e eletricidade, como a ilustrada na Fig. 3.10, os diagramas de Sankey e Grassmann ilustrativos são mostrados nas Fig. 3.11 e 3.12, respectivamente.

Figura 3.10. Planta de cogeração simplificada.

Certamente, as duas representações diferem devido à qualidade da energia associada às diversas correntes. Por exemplo, enquanto no primeiro diagrama a energia é conservada na caldeira, no segundo diagrama a exergia é destruída ao se tratar de um processo altamente irreversível com troca de calor por diferença finita de temperatura e reações de combustão.

Figura 3.11. Diagrama de Sankey para a planta de cogeração simplificada. Adaptado de Oliveira Jr (2006).

Figura 3.12. Diagrama de Grassmann para a planta de cogeração simplificada. Adaptado de Oliveira Jr (2006).

Uma última representação, e que será utilizada neste trabalho, é o diagrama de pizza no qual se apresenta a distribuição das irreversibilidades em uma planta de processos térmicos e mecânicos. Na Fig. 3.13 é apresentada a distribuição da exergia destruída em uma usina sucroalcooleira, na qual é produzida de forma combinada açúcar, álcool e eletricidade. Como caso típico na maioria dessas aplicações, as unidades que apresentam maiores taxas de destruição de exergia correspondem àquelas em que ocorrem processos de reações químicas

como combustão, fermentação, assim como em trocadores de calor em que as duas correntes possuem uma diferença de temperatura finita.

Figura 3.13. Distribuição da exergia destruída em uma usina sucroalcooleira (PELLEGRINI, 2009).

3.8. Análise Termoeconômica e Exergoeconômica.

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

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

A análise exergoeconômica corresponde à mesma análise termoeconômica, quando somente os custos em base exergética estiverem envolvidos (TSATSARONIS, 1993). Em princípio, a análise exergoeconômica considera que o custo total para produzir as correntes de saída deve ser igual à somatória do custo total das correntes de entrada mais o custo de operação, manutenção e o custo de capital da planta. Considerando-se novamente a planta de cogeração simplificada da Fig. 3.10, pode-se escrever a relação dos custos das correntes como:

$$\dot{C}_{carvao} + \dot{C}_{agua} + \dot{Z} = \dot{C}_{vap.baixa} + \dot{C}_{elet} + \dot{C}_{rejeitos} \quad (3.61)$$

Sendo $\dot{Z}$ o custo de construção, manutenção e operação da planta. Definindo o custo exergético unitário, c_i , como a quantidade de exergia gasta (em kJ/kJ) para produzir uma

unidade de exergia de determinado produto, $\dot{C}_i = c_i \cdot \dot{B}_i$, a Eq. (3.61) pode ser reescrita na forma:

$$c_{carvao} \cdot \dot{B}_{carvao} + c_{agua} \cdot \dot{B}_{agua} + \dot{Z} = c_{vap.baixa} \cdot \dot{B}_{vap.baixa} + c_{elet} \cdot \dot{B}_{elet} + c_{rejeitos} \cdot \dot{B}_{rejeitos} \quad (3.62)$$

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

$$\begin{aligned} c_{carvao} \cdot \dot{B}_{carvao} + c_{agua} \cdot \dot{B}_{agua} + \dot{Z} &= c_{vap.alta} \cdot \dot{B}_{vap.alta} \\ \rightarrow c_{vap.alta} &= \left(\frac{c_{carvao} \cdot \dot{B}_{carvao} + c_{agua} \cdot \dot{B}_{agua}}{\dot{B}_{vap.alta}} \right) + \frac{\dot{Z}}{\dot{B}_{vap.alta}} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Note-se que, devido a exergia do combustível ser maior que a exergia do vapor de alta pressão (de fato, o termo entre parêntese, sem contar com os termos dos custos exergéticos unitários, é igual ao inverso da eficiência da caldeira), o custo exergético unitário do vapor é maior que do combustível.

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

$$c_{vap.baixa} = c_{elet} \quad (3.64)$$

Este critério resulta ser o mais adequado se o vapor fosse utilizado em outro processo da planta (como fonte de calor), pelo qual se consideraria como um coproduto e não um resíduo. Entretanto, se o objetivo for atingir a maior quantidade de eletricidade gerada, o custo exergético unitário do vapor de alta seria igualado ao custo exergético unitário do vapor de baixa, Eq. (3.65), e assim a eletricidade seria responsabilizada pelo desempenho da turbina de vapor. O custo exergético unitário assim calculado seria determinado pela Eq. (3.66):

$$c_{vap.baixa} = c_{vap.alta} \quad (3.65)$$

$$c_{vap.alta} \cdot \dot{B}_{vap.alta} + \dot{Z} = c_{elet} \cdot \dot{B}_{elet} + c_{vap.baixa} \cdot \dot{B}_{vap.baixa} \rightarrow c_{elet} = \underbrace{\left(\frac{\dot{B}_{vap.alta} - \dot{B}_{vap.baixa}}{\dot{B}_{elet}} \right)}_{\eta_{ex}} c_{vapor} + \frac{\dot{Z}_{turb}}{\dot{B}_{elet}} \quad (3.66)$$

De novo, a diferença entre exergia do vapor de alta e do vapor de baixa é maior que a quantidade de eletricidade gerada (devido às irreversibilidades intrínsecas da turbina) e, desta forma, o custo exergetico unitário da eletricidade é maior.

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

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

Além das equações para os custos exergeticos unitários apresentadas anteriormente, as equações resultantes dos balanços de massa, energia e exergia, assim como as equações para a determinação dos rendimentos exergeticos dos equipamentos da usina de cogeração formam um sistema de equações que pode ser solucionado para as diferentes propriedades termodinâmicas e custos exergeticos dos fluxos da planta. Para isso pode ser usado software *Engineering Equation Solver EES* (KLEIN; ALVARADO, 2013). Portanto, este tipo de análises permite identificar e hierarquizar os processos que possuem o menor desempenho e determinar as possíveis oportunidades de melhoria na economia e no uso racional das fontes energéticas.

4. METODOLOGIA USADA NA ALOCAÇÃO DE CUSTOS EXERGÉTICOS UNITÁRIOS E EMISSÕES DE CO₂ NAS ROTAS DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS.

A metodologia usada para a análise exergoeconômica está baseada nas metodologias termoeconômicas (FRANGOPOULOS, 1987; LOZANO;VALERO, 1993; TSATSARONIS, 1993; ERLACH *et al*, 1999; LAZZARETTO, TSATSARONIS 2006; TORRES *et al.*, 2008; SANTOS *et al*, 2009). Três diferentes tipos de etapas chamadas de *etapas de fornecimento*, *transformação* e *uso final*, são utilizados para representar cada um dos processos aos quais são submetidos os diferentes combustíveis ao longo da rota de produção e uso final, a fim de determinar os balanços exergoeconômicos e de emissões de CO₂. Estas etapas são mostradas na Fig. 4.1, e serão descritas a seguir. Entre as definições básicas desta metodologia encontra-se o *custo exergético não renovável* (c_{NR}) que é a quantidade de exergia não renovável, necessária para produzir uma unidade de exergia de substância/fluxo analisada (e.g. água, vento, biomassa, combustível fóssil ou nuclear) ou eletricidade em (kJ/kJ); e o *custo exergético total* (c_T), que inclui os custos exergéticos renovável (c_R) e não renovável. O custo das emissões de CO₂ (c_{CO2}) define-se como a quantidade de CO₂ emitida (direta e indiretamente) para obter uma unidade de exergia de substância/fluxo ou eletricidade (gCO₂/kJ). Por último, embora o termo “combustível” seja geralmente usado para designar substâncias que armazenam exergia principalmente na forma de exergia química, em contraste com aquelas que produzem exergia mecânica a partir da exergia cinética e potencial (tais como vento ou água no reservatório), no presente trabalho, o termo “combustível” também é usado para representar qualquer substância (processada ou consumida) usada na produção de potência mecânica ou eletricidade. Nesse sentido, o vento é definido como o combustível das fazendas eólicas, enquanto o urânio enriquecido é o combustível das usinas nucleares, ainda que as reações que acontecem nos reatores destas últimas não sejam iguais às que ocorrem nas termelétricas convencionais.

Figura 4.1. Esquema de acumulação do custo exergético e emissões de CO₂: (a) Etapa de fornecimento s ; (b) Etapa de transformação, t ; (c) Etapa de uso final, n . Adaptado de Flórez-Orrego *et al* (2013).

4.1. Etapa de fornecimento

A análise exergoeconômica de cada rota de produção se inicia com a primeira etapa ($k=0$) das chamadas *etapas de fornecimento*⁸ (s), na qual, a exergia dos diferentes combustíveis ($B_{F,s}^0$) no seu estado natural (petróleo e gás do poço, minério de carvão e urânio, biomassa, vento, água, cana-de-açúcar, palmeira-do-dendê, etc.) ingressa no volume de controle adotado para cada rota. Em seguida, o custo total e não renovável, e as emissões de CO₂ associados à exergia do combustível que é fornecido, começam a ser acumulados ao longo de toda a rota, à medida que este atravessa as *etapas de fornecimento* a jusante ($B_{F,s}^k$, $k > 0$). Por outro lado, devido a que a exergia consumida em uma dada *etapa de fornecimento* ($B_{C,s}^i$) tem sido processada ora na mesma etapa (autoconsumo do combustível fornecido) ora em outra etapa (e.g. um produto de uma refinaria de petróleo), este fluxo de exergia também acarreta custos exergéticos unitários total e não renovável, e emissões indiretas de CO₂, produzindo ademais emissões diretas quando consumido na respectiva *etapa de fornecimento*. Dessa forma, na Fig. 4.1.a, representa-se o esquema de uma *etapa de fornecimento*, onde k e $k+1$ indicam as correntes de combustível (F) que ingressam e saem da etapa analisada (s) e i os diferentes insumos consumidos (C) na mesma etapa. Entre os processos que são considerados como *etapas de fornecimento* encontram-se os processos de extração, mineração, agricultura, transporte de matéria prima ou de combustíveis pré-processados, e distribuição de combustíveis processados. Além disso, como o consumo de exergia nas etapas de construção (incluindo a energia incorporada na fabricação dos materiais), operação e descomissionamento da planta podem ser amortizados ao longo de sua vida útil, estas etapas podem ser consideradas análogas às *etapas de fornecimento*. Em outras palavras, pode ser calculada a exergia consumida nessas etapas para a obtenção de uma unidade de exergia de combustível fornecido. Observe-se, portanto, que as entradas das *etapas de fornecimento* correspondem à exergia do combustível fornecido (F) e a exergia consumida (C), referida como insumo. Entretanto, a saída corresponde à exergia do combustível fornecido após a *etapa de fornecimento* e as emissões de CO₂ associadas ao processo de fornecimento. Ao se tratar de etapas que ‘fornecem’ as matérias primas ou combustíveis (pré-processados ou processados) necessários para a operação das *etapas de transformação e uso final*, pode ser adotada uma hipótese que simplifica a análise deste tipo de etapas. Considerando a exergia do combustível fornecido para as *etapas de transformação* ($B_{F,t}^l$) ou *uso final* ($B_{F,n}^i$) como a base de cálculo dos custos exergéticos unitários e das emissões de CO₂ das correntes que atravessam as *etapas de fornecimento* a montante, escreve-se consequentemente $B_{F,s}^0 = \dots = B_{F,s}^k = B_{F,s}^{k+1} = \dots = B_{F,\{t \text{ ou } n\}}$ e, desta forma, uma análise baseada em balanços de custos exergéticos, ao invés de balanços exergéticos (taxas de exergia ou fluxos de exergia) é desenvolvida. De outro modo, a determinação das irreversibilidades presentes nas diferentes *etapas de fornecimento* (i.e., a exergia destruída, B_{gen}^i) teria que ser calculada para cada uma dessas etapas. Ressalta-se que essa hipótese não implica necessariamente que a exergia

⁸ Cujo objetivo é a obtenção, deslocamento e preparação da matéria prima ou combustível, F , que é fornecido para as demais etapas (transformação ou uso final), requerendo, portanto, o consumo de uma quantidade de exergia adicional à exergia aportada por esta substância, e que se denominará insumo, C .

consumida (c) em cada etapa é totalmente destruída, mas sim que a exergia do combustível fornecido que atravessa as diferentes *etapas de fornecimento* e que, por fim, atinge as *etapas de transformação e uso final*, é responsabilizada pelas irreversibilidades ocorridas ao longo de todas essas etapas. Assim, as quantidades $B_{F,\{t \text{ ou } n\}}$ estabelecem-se como a base para a alocação dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO_2 das correntes a montante das *etapas de transformação e uso final*. Nesse sentido, a expressão matemática que mostra a acumulação do custo exergético total e não renovável em cada *etapa de fornecimento* (Fig. 4.1.a) pode ser expressa de acordo com as Eqs.(4.1-4.2), onde B representa o fluxo de exergia da substância analisada, em (kW).

$$c_{T,F,s}^{k+1} B_{T,F,s}^{k+1} = c_{T,F,s}^k B_{T,F,s}^k + \sum_i c_{T,C,s}^i B_{T,C,s}^i \quad (4.1)$$

$$c_{NR,F,s}^{k+1} B_{T,F,s}^{k+1} = c_{NR,F,s}^k B_{T,F,s}^k + \sum_i c_{NR,C,s}^i B_{NR,C,s}^i \quad (4.2)$$

Por sua vez, o balanço dos custos exergéticos das emissões de CO_2 pode ser escrito como se mostra na Eq. (4.3), onde as emissões diretas de CO_2 associadas ao consumo do insumo (i) se contabilizam no termo m_{CO_2} (gCO_2/s) ⁹, de forma análoga ao termo Z que leva em conta o custo de capital na análise termoeconômica:

$$c_{\text{CO}_2,F,s}^{k+1} B_{T,F,s}^{k+1} = c_{\text{CO}_2,F,s}^k B_{T,F,s}^k + \sum_i \left(c_{\text{CO}_2,C,s}^i B_{T,C,s}^i + m_{\text{CO}_2,s}^i \right) \quad (4.3)$$

Considerando que $B_{F,s}^0 = \dots = B_{F,s}^k = B_{F,s}^{k+1} = \dots = B_{F,\{t \text{ ou } n\}}$, ao dividir ambos os lados das Eqs. (4.1-4.3) pela exergia do combustível que atravessa a *etapa de fornecimento* (s) analisada ($B_{F,s}^{k+1}$), essas equações podem ser simplificadas nas Eqs. (4.4-4.6):

$$c_{T,F,s}^{k+1} = c_{T,F,s}^k + \sum_i \left(c_{T,C,s}^i \cdot r_{T,s}^i \right) \quad (4.4)$$

$$c_{NR,F,s}^{k+1} = c_{NR,F,s}^k + \sum_i \left(c_{NR,C,s}^i \cdot r_{NR,s}^i \right) \quad (4.5)$$

$$c_{\text{CO}_2,F,s}^{k+1} = c_{\text{CO}_2,F,s}^k + \sum_i \left(c_{\text{CO}_2,C,s}^i \cdot r_{T,s}^i + r_{\text{CO}_2,s}^i \right) \quad (4.6)$$

Com $r_{T,s}^i$ e $r_{NR,s}^i$ sendo, respectivamente, o consumo exergético total e não renovável (i) por unidade de exergia de combustível fornecido (kJ/kJ), e $r_{\text{CO}_2,s}^i$ a quantidade de CO_2 emitida diretamente devido ao consumo do insumo (i) na *etapa de fornecimento* (s) por unidade de exergia de combustível fornecido (gCO_2/kJ). Estes termos podem ser calculados usando as Eqs. (4.7-4.9):

$$r_{T,s}^i = \frac{B_{T,C,s}^i}{B_{T,F,s}^{k+1}} \quad (4.7)$$

$$r_{NR,s}^i = \frac{B_{NR,C,s}^i}{B_{T,F,s}^{k+1}} \quad (4.8)$$

$$r_{\text{CO}_2,s}^i = \frac{m_{\text{CO}_2,s}^i}{B_{T,F,s}^{k+1}} \quad (4.9)$$

⁹ Considerando apenas as emissões líquidas (ou fósseis) de CO_2 , i.e., aquelas responsáveis pelo incremento líquido da quantidade de CO_2 na atmosfera.

4.2. Etapa de transformação

Descreve-se a seguir a metodologia usada para a análise exergoeconômica das etapas definidas como *etapas de transformação*, representadas pela Fig. 4.1.b. O objetivo desse tipo de etapas, como indicado pelo nome, corresponde ao processamento e transformação da matéria prima e dos combustíveis fornecidos pelas *etapas de fornecimento*, a fim de produzir produtos com maior valor agregado (e.g. combustíveis veiculares) e outros insumos utilizados nas diferentes etapas. Entre os processos que acontecem nas *etapas de transformação* incluem-se a separação de componentes, reações químicas de fracionamento, fermentação, transesterificação, combustão de biomassa e de combustíveis fósseis, além da produção de eletricidade exportada para a rede, levados a cabo pelo fornecimento de diferentes combustíveis (F) e insumos (C), o que resulta em uma grande variedade produtos (P) associados a uma mesma planta, incrementando a complexidade da determinação dos custos exergéticos e as emissões de CO_2 associados às diferentes substâncias. Portanto, quando mais de um produto é obtido em uma mesma etapa como, por exemplo, eletricidade, açúcar e etanol em usinas sucroalcooleiras; óleo combustível, diesel, gasolina A, etc., em uma refinaria de petróleo; gás natural e óleo cru em uma plataforma *offshore*; ou glicerina e biodiesel em uma planta de produção de biodiesel, uma análise exergoeconômica mais detalhada deve ser empregada a fim de distribuir de uma forma racional e mais precisa os custos exergéticos e as emissões de CO_2 entre os diferentes produtos da respectiva etapa. Esta abordagem evita a classificação entre produtos e subprodutos, distribuindo os custos e emissões de CO_2 entre todos os produtos de uma unidade de processamento apenas com base em seu conteúdo de exergia. Duas análises podem ser consideradas para a *etapa de transformação*: a análise de caixa preta e a análise detalhada, sendo que a segunda permite obter informação mais precisa sobre os custos exergéticos unitários e as emissões de CO_2 dos diferentes produtos de uma mesma planta, como se explica a seguir. O balanço de custos exergéticos totais e não renováveis para uma *etapa de transformação* (Fig. 4.1.b), utilizando uma análise de caixa preta, pode ser expresso de acordo com as Eqs. (4.10-4.11), onde B representa a taxa/fluxo de exergia dos combustíveis fornecidos (l) e os insumos consumidos (j), assim como os diferentes produtos (r) da respectiva etapa, em (kW).

$$\sum_r c_{T,P,t}^r B_{T,P,t}^r = \sum_l c_{T,F,t}^l B_{T,F,t}^l + \sum_j c_{T,C,t}^j B_{T,C,t}^j \quad (4.10)$$

$$\sum_r c_{NR,F,t}^r B_{T,F,t}^r = \sum_l c_{NR,F,t}^l B_{T,F,t}^l + \sum_j c_{NR,C,t}^j B_{NR,C,t}^j \quad (4.11)$$

Entretanto, o balanço dos custos exergéticos das emissões de CO_2 pode ser escrito como se mostra na Eq. (4.12), onde as emissões diretas de CO_2 associadas ao consumo dos diferentes insumos (j), ou resultado das reações químicas de transformação dos combustíveis fornecidos, se contabilizam, nos termos $m_{\text{CO}_2,t}^j$ e $m_{\text{CO}_2,\text{reac}}$ (gCO_2/s), respectivamente:

$$\sum_r c_{\text{CO}_2,F,t}^r B_{T,F,t}^r = \sum_l c_{\text{CO}_2,F,t}^l B_{T,F,t}^l + \sum_j (c_{\text{CO}_2,C,t}^j B_{T,C,t}^j + m_{\text{CO}_2,t}^j) + m_{\text{CO}_2,\text{reac}} \quad (4.12)$$

Dessa forma, ao definir as equações auxiliares para a alocação de custos com base nos critérios descritos no capítulo 3, junto com os balanços de massa, exergia e as Eqs.(4.11-4.12), podem ser determinados os valores dos custos exergéticos e as emissões de CO_2

associados a cada um dos produtos da *etapa de transformação*. Note-se, no entanto, que no caso em que o critério da igualdade for adotado para essa análise de caixa preta, o resultado seria o mesmo custo exergético unitário e de emissões de CO₂ para todos os produtos, sem importar qual foi o processo interno que deu origem a um determinado produto, o qual poderia ser responsável por um maior consumo de combustíveis e insumos e, portanto, de emissões de CO₂ associadas, se comparado com os demais produtos da planta. Nesse caso, uma análise detalhada, como a que se mostra na Fig. 4.2, corresponde a uma forma mais precisa para alocar os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ entre os produtos de uma mesma *etapa de transformação*.

Figura 4.2. Análise detalhada para uma *etapa de transformação*.

A representação esquemática mostrada na Fig.4.2 evidencia a existência ao interior da *etapa de transformação* de uma série de sub-etapas, as quais, eventualmente, podem ser analisadas como *etapas de fornecimento* (sub-etapa t4, e.g. transporte e lavagem de cana-de-açúcar, bombeamento de água, etc.) ou *transformação* (sub-etapas t1, t2, e.g. fermentação, craqueamento catalítico fluidizado), ou também, como sub-etapas de uso final (sub-etapa t5, geração de eletricidade exportada ou para consumo da planta), explicadas posteriormente. Dessa forma, podem ser escritos os balanços de custos exergéticos e de emissões de CO₂ associados às diferentes sub-etapas ou unidades (t1, t2, ...) que compõem uma dada *etapa de transformação* (t), de acordo com a configuração interna e os volumes de controle adotados para a análise exergoeconômica, fornecendo assim um conjunto de equações (balanços de custo exergéticos) semelhante às Eqs. (4.10-4.12). Aliás, dependendo do critério de alocação de custos adotado e os custos exergéticos considerados para os insumos que ingressam na planta (c), as equações auxiliares fornecem as equações restantes utilizadas para solucionar o sistema de equações e determinar os valores dos custos exergéticos e as emissões de CO₂ associadas aos produtos da *etapa de transformação*.

4.3. Etapa de uso final

Por último, a *etapa de uso final* é aquela onde se aproveita de forma direta a exergia do recurso energético (combustível processado, fluxo de substância, eletricidade, etc.) ($B_{F,n}^i$) para obter energia elétrica (*etapa de geração de eletricidade*, i.e. a usina de potência) ou potência mecânica (um veículo, no caso do uso final no setor de transporte) ($B_{E/W,n}$). Neste tipo de etapa não se consideram, portanto, aportes de exergia adicionais ao fornecido pelo combustível previamente processado (diferentemente das *etapas de fornecimento e transformação*), responsável pelas emissões diretas de CO₂, sempre que o combustível em questão contenha carbono. Os esquemas que melhor representam essa etapa são mostrados na Fig.4.1.c. Note-se que, para a *etapa de uso final*, tem-se, por definição, que $B_{T,C,n}^i$ e $B_{NR,C,n}^i$ são nulos, de modo que os balanços de custos exergéticos e emissões de CO₂ podem ser escritos de acordo com as Eq. (4.13-4.15):

$$c_{T,E/W,n} B_{E/W,n} = c_{T,F,n} B_{T,F,n} \quad (4.13)$$

$$c_{NR,E/W,n} B_{E/W,n} = c_{NR,F,n} B_{T,F,n} \quad (4.14)$$

$$c_{CO_2,E/W,n} B_{E/W,n} = c_{CO_2,F,n} B_{T,F,n} + m_{CO_2,n} \quad (4.15)$$

Dividindo ambos os lados destas equações pela eletricidade gerada ou potência mecânica produzida na referida etapa ($B_{E/W,n}$), são obtidas as Eqs.(4.16-4.18):

$$c_{T,E/W,n} = c_{T,F,n} r_{T,n} \quad (4.16)$$

$$c_{NR,E/W,n} = c_{NR,F,n} r_{NR,n} \quad (4.17)$$

$$c_{CO_2,E/W,n} = c_{CO_2,F,n} r_{T,n} + r_{CO_2,n} \quad (4.18)$$

Com $r_{T,n}$ sendo o consumo exergético total por unidade de eletricidade gerada ou potência produzida (kJ/kJ) e $r_{CO_2,n}$ a quantidade de CO₂ emitida diretamente na *etapa de uso final*, por unidade de eletricidade gerada ou potência produzida (gCO₂/kJ). Estes termos podem ser calculados usando as Eqs. (4.19-4.20):

$$r_{T,n} = \frac{B_{T,F,n}}{B_{E/W,n}} \quad (4.19)$$

$$r_{CO_2,n} = \frac{m_{CO_2,n}}{B_{E/W,n}} \quad (4.20)$$

Por simples inspeção, os valores de $r_{T,n}$ e $r_{CO_2,n}$ correspondem, respectivamente, ao inverso da eficiência exergética, $1/\eta_{ex}$, e às emissões diretas de CO₂ na *etapa de uso final* (se presentes), por unidade de exergia de eletricidade ou potência mecânica gerada. Salienta-se, enfim, o fato da análise da *etapa de uso final* depender da definição da eficiência exergética do processo desenvolvido nessa etapa. No caso da geração de eletricidade podem ser considerados dados reportados na literatura. Contudo, no caso da eficiência exergética do uso final de um combustível utilizado no setor de transporte, residencial, industrial, entre outros, a definição da eficiência exergética dependerá da consideração do “produto útil” da *etapa de uso final* (serviço de transporte, condicionamento de ar, iluminação, etc.) como será discutido no último capítulo deste texto.

Um esquema simplificado que mostra a relação entre os diferentes tipos de etapas descritas pode ser representado como se mostra na Fig. 4.3. As *etapas de fornecimento* $s = 1, 2$ e $3, 4$ podem ser interpretadas como etapas de extração e transporte de gás natural não associado e óleo cru até a refinaria (sub-*etapas de transformação*, $t1$ e $t2$), enquanto as etapas $s = 5, 6$ e 7 poderiam ser entendidas como etapas de extração, transporte e estoque de carvão mineral, sendo que a etapa de uso final $n=3$ corresponderia à usina termelétrica a carvão. As *etapas de uso final* $n = 1$ e $n = 2$ são interpretadas como uma usina termelétrica baseada em derivados de petróleo e um veículo movimentado, p.ex., a óleo diesel. Outros produtos da *etapa de transformação* não são utilizados em aplicações de no setor de transporte nem em geração de potência elétrica, no entanto, a análise também pode envolver o cálculo dos seus custos exergéticos e emissões de CO_2 associadas (e.g., coque, enxofre em refinarias de petróleo, ou glicerina, bagaço, etc. em biorrefinarias).

Fig. 4.3. Relação geral entre os diferentes tipos de etapas mostrados na Fig. 4.1.

Uma última consideração acerca do cálculo dos consumos exergéticos nas rotas de geração de eletricidade deve ser discutida. Comumente, na literatura das Análises de Ciclo de Vida (ACV), os valores dos consumos energéticos (“térmicos” ou elétricos) em cada etapa de uma dada rota de geração de eletricidade são reportados na forma de energia consumida por unidade de eletricidade gerada, chamada de relação *input/output* ou *I/O* (kJ/kWh , $\text{GW/GW}_{\text{ele}}$). Com base nesses dados é possível calcular a exergia consumida por unidade de exergia de combustível fornecido em cada *etapa de fornecimento*, valor que foi definido como r_s^i (kJ/kJ). Isto é feito fazendo uso da eficiência energética de geração de eletricidade na usina de potência, η_{en} , e o parâmetro ϕ (relação entre a exergia química específica, b^{CH} , e o poder calorífico inferior, PCI), para ambos os combustíveis consumido ($\phi_{C,s}^i$) e fornecido ($\phi_{F,n}$), segundo a Eq. (4.21):

$$r_s^i = \underbrace{\left(\frac{E_{C,s}^i}{E_{E/W,n}} \right)}_{I/O} \cdot \phi_{C,s}^i \cdot \underbrace{\left(\frac{E_{E/W,n}}{E_{F,n}} \right)}_{\eta_{en}} \cdot \frac{1}{\phi_{F,n}} \quad (4.21)$$

Com $E_{C,s}^i$ sendo a energia do combustível consumido, a qual por sua vez pode ser total ou não renovável e $E_{F,n}$ é a energia do combustível fornecido. Aliás, $E_{E/W,n}$ é a eletricidade gerada em cada rota. Aponta-se para o fato de que, no caso da exergia associada a substâncias como água e vento ou à mesma eletricidade, o valor de ϕ é considerado igual à unidade, ou seja, as energias cinética e potencial ou exergia elétrica são iguais, respectivamente, às exergias cinética e potencial das substâncias ou à eletricidade.

Por outro lado, no caso da usina de potência elétrica, o valor de $r_n = 1/\eta_{ex}$ pode ser calculado usando a Eq.(4.22):

$$r_n = \underbrace{\left(\frac{E_{F,n}}{E_{E/W,n}} \right)}_{1/\eta_{en}} \cdot \phi_{F,n} \quad (4.22)$$

Entretanto, a quantidade de emissões diretas de CO_2 , resultantes da queima de um combustível que contem carbono, depende da quantidade de combustível consumido e de seu teor¹⁰. Estas emissões podem ser calculadas de acordo com a Eq.(4.23):

$$m_{CO_2} = m_C \cdot I_C \cdot R_m \quad (4.23)$$

Com $R_m = 44/12 \approx 3,7$ (kg CO_2 /kgCarbono) sendo a relação entre o peso molecular do dióxido de carbono e o carbono elementar; m_C (kgComb/s) a taxa de consumo de combustível, e I_C (kgCarbono/kgComb) o teor de carbono no combustível consumido (composição elementar).

Nesse sentido, as emissões diretas de CO_2 por unidade de exergia de combustível que atravessa a *etapa de fornecimento* (s) de uma dada rota de geração de eletricidade (g CO_2 /kJ), podem ser calculadas de acordo com a Eq. (4.24):

$$r_{CO_2,s}^i = \underbrace{\left(\frac{E_{C,s}^i}{E_{E/W}} \right)}_{I/O} \cdot \underbrace{\left(\frac{E_{E/W}}{E_{F,n}} \right)}_{\eta_{en}} \cdot \underbrace{\left(\frac{m_{C,s}^i}{E_{C,s}^i} \right)}_{1/PCI_C} \cdot I_{C,C,s}^i \cdot R_m \cdot \frac{1}{\phi_{F,n}} \cdot 1000 \quad (4.24)$$

Com $I_{C,C,s}^i$ sendo o teor de carbono do combustível consumido na *etapa de fornecimento* (s).

Observe-se que para o caso da eletricidade consumida na *etapa de fornecimento*, o valor de $I_{C,C,s}^i$ é nulo (i.e., não existem emissões diretas associadas ao uso da eletricidade).

Analogamente, para determinar as emissões diretas de CO_2 por unidade de eletricidade gerada na usina de potência (g CO_2 /kJ), usa-se a Eq. (4.25):

$$r_{CO_2,n} = \underbrace{\left(\frac{E_{F,n}}{E_{E/W,n}} \right)}_{1/\eta_{en}} \cdot \underbrace{\left(\frac{m_{C,s}}{E_{F,n}} \right)}_{1/PCI_C} \cdot I_{C,F,n} \cdot R_m \cdot 1000 \quad (4.25)$$

Com $I_{C,F,n}$ sendo o teor de carbono do combustível fornecido para a *etapa de uso final* (geração de potência). Por definição, $I_{C,F,n}$ é nulo no caso dos “combustíveis” utilizados nas fazendas eólicas, as usinas nucleares e as hidrelétricas.

¹⁰ Ainda que esta discussão seja ampliada nas seções subsequentes, antecipa-se que, ao considerar a queima de combustíveis derivados de fontes renováveis como biomassa, as emissões líquidas de CO_2 assumem-se como nulas, tendo em vista que o CO_2 derivado dessas fontes sofre um ciclo fechado de absorção e liberação pelas plantas (SHEENHAN *et al*, 1998).

Atenta-se para o fato que, diferentemente do balanço de custos exergéticos unitários, no qual os valores iniciais dos custos que ingressam no volume de controle são assumidos iguais à unidade (ou, quando houver informação disponível, iguais aos custos dos insumos), o valor inicial para o custo das emissões de CO₂ é considerado nulo. Além disso, como algumas das correntes produzidas nas *etapas de transformação* são consumidas em outras *etapas de fornecimento*, e que algumas *etapas de fornecimento* consomem eletricidade da rede elétrica, um procedimento de cálculo iterativo é utilizado para solucionar o conjunto de equações usado para determinar os custos exergéticos e as emissões de CO₂ da eletricidade gerada.

4.4. Comentários finais

É importante destacar que a presente análise é diferente das chamadas Análises de Ciclo de Vida (ACV), as quais são métodos sistemáticos usados para identificar e avaliar o impacto ambiental de um produto ou serviço, desde a extração da matéria prima até a disposição final dos resíduos, passando por toda a cadeia de processos (VELÁSQUEZ, 2009). Na literatura, as ACV são geralmente apresentadas em base mássica ou energética como, por exemplo, a energia consumida ao longo de um processo ou as emissões de CO₂ produzidas. No entanto, tais análises, baseadas na Primeira Lei da Termodinâmica, encontram muitos obstáculos na sua aplicação, especialmente quando se comparam diferentes formas de energia, já que o padrão de avaliação unificado é difícil de determinar (WANG *et al*, 2011). Como predito pela Segunda Lei da Termodinâmica, não é possível obter a mesma quantidade de *energia útil* (exergia) a partir de uma fonte de calor ou da energia interna contida em um determinado combustível, que seja equivalente àquela disponível totalmente na forma de trabalho mecânico, eletromagnético ou energia potencial, para uma mesma quantidade de energia associada a uma substância ou fluxo. É por isso que quando a análise é feita em base mássica ou energética não podem ser comparados processos, insumos, produtos e emissões na mesma unidade de medida. Para solucionar os problemas que a metodologia ACV apresenta, foi proposto o método de “Análise de Ciclo de Vida Exergético (ACVEx)” ou “Consumo Cumulativo de Exergia (CCEEx)” para realizar avaliações ambientais (AYRES *et al*, 1998; PETER; TIM; ROLAND, 1998). O método leva em conta a exergia de todos os fluxos de entrada, podendo ser substâncias ou energéticos, incluindo os consumos na fabricação dos equipamentos. Além disso, permite quantificar o esgotamento dos recursos naturais, determinar as etapas que apresentam as maiores irreversibilidades ou a exergia destruída no ciclo de vida (CORNELISSEN; HIRS, 2002). Embora a análise feita neste trabalho não se trate de uma Análise do Ciclo de Vida (ACV) nem uma Análise de Ciclo de Vida Exergético (ACVEx) propriamente dita, pode ser entendida como uma análise exergética ampliada, a qual, usando os dados energéticos (ou exergéticos) reportados em outros estudos e considerando suas equivalências em base exergética, visa incluir no estudo da produção dos diversos combustíveis, as etapas prévias às plantas de produção e uso final. Nesse sentido, esta metodologia permite determinar com maior exatidão os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ resultantes de toda a cadeia produtiva. De outro modo, esses valores não refletiriam o verdadeiro impacto energético e ambiental da produção e uso final das diferentes fontes de combustíveis, assim como seu caráter renovável ou não renovável, e o tipo de emissões de CO₂ (diretas ou indiretas). Outros autores têm desenvolvido metodologias similares, chamadas de Diagramas de Combustível-Produto (*Fuel-Product diagram*)

relacionando-as com o indicador ExEROI (FONT DE MORA; TORRES; VALERO; 2012), porém não tem sido usadas na análise do uso final do combustível.

Desta forma, nas próximas seções apresenta-se a análise das diferentes rotas de produção e uso final dos combustíveis veiculares no setor de transporte no Brasil. Começa-se pela análise da rota de produção da eletricidade na matriz elétrica brasileira, utilizada na movimentação de veículos elétricos e no transporte e produção de outros combustíveis. A seguir, apresenta-se o estudo das rotas de produção dos derivados do petróleo e o gás natural, inclusive o hidrogênio, produzido da reforma a vapor deste último. Em seguida, descrevem-se as rotas de produção dos chamados biocombustíveis, o bioetanol e o biodiesel, derivados da cana de açúcar e a palma-do-dendê, respectivamente. Além disso, apresenta-se a análise do transporte e distribuição e o uso final dos combustíveis produzidos e suas misturas, baseado nos valores reportados para o consumo de combustível de acordo com as normas e regulamentações pertinentes ao Brasil e a definição da eficiência exergética do uso final no setor de transporte, definido como *serviço de transporte*. Enfim, comparam-se e hierarquizam-se as rotas de produção e uso final, determinando quais delas correspondem à produção mais eficiente e quais à mais limpa, em termos das emissões de CO₂.

5. ANÁLISE DA GERAÇÃO DE ELETRICIDADE.

A relevância do setor elétrico se faz evidente quando é considerada a natureza abrangente da eletricidade. Como uma fonte de energia de alto valor e extremamente adaptável, ela tem chegado a ser fundamental na maioria dos aspectos da vida moderna (STAMFORD; AZAPAGIC, 2011). É por isso que, atualmente, o setor de geração de eletricidade é um fator chave e estreitamente ligado ao crescimento econômico e à industrialização (BP, 2012). Além disso, a eletricidade é considerada como trabalho “puro” e, portanto, pode ser convertida em qualquer tipo de energia (ou interação energética), seja mecânica, química ou térmica, com uma alta eficiência de conversão (ROTTY *et al*, 1975; AYRES *et al*, 2003).

Para 2030, o consumo de energia elétrica no Brasil poderá se situar entre 950 e 1250TWh/ano, o que exigirá às plantas de geração de eletricidade duas vezes mais eletricidade da que é gerada atualmente no país (EPE, 2010). Para o resto do mundo a tendência é semelhante, devido a que, para 2030, o consumo total de eletricidade se estima que será 61% maior que em 2011 (BP, 2012). De fato, alguns pesquisadores esperam que o incremento seja maior, devido principalmente às mudanças no setor de transporte. As tendências projetadas da regulamentação ambiental e produção de automóveis apontam para um incremento das proporções de veículos híbridos, ou movidos por baterias e hidrogênio, que por sua vez dependem da eletricidade (STAMFORD; AZAPAGIC, 2011).

Contudo, ainda que a forma mais eficiente para converter a energia em movimento seja por meio de motores elétricos, a eletricidade não é uma fonte primária de energia, mas sim uma *commodity*, produzida por um setor estabelecido e vendida a um preço bem definido no mercado (AYRES *et al*, 2003). Desta forma, deve ser considerada como um serviço “público” e, portanto, tanto sua eficiência de geração quanto suas emissões devem ser levadas em conta no processo de conversão. Algumas usinas de potência requerem insumos fósseis para produzir eletricidade e, assim, as emissões de gases de efeito estufa (GEE) são inerentes à sua operação. No entanto, além daquelas plantas de potência que emitem diretamente GEE no processo, outras tecnologias usualmente chamadas de “verdes” ou “limpas” também apresentam emissões de CO₂ que, embora não sejam produzidas diretamente na geração da eletricidade, tem um papel importante nas etapas a montante e a jusante do processo de geração (construção da planta, obtenção e processamento do combustível, operação da planta, manutenção e descomissionamento) (WHITE, KULCINSKI, 2000). Isso leva à ideia de que não existe poluição zero, como poderia ser pensado dos veículos elétricos ou outras máquinas elétricas (ROTTY, 1975; BERTOLDI; ATANASIU, 2009; MORRISS *et al*, 2011). Portanto, é extremamente importante avaliar apropriadamente os custos e os impactos do uso das diferentes fontes de geração de eletricidade, e identificar e promover as opções energéticas mais sustentáveis a fim de maximizar o bem-estar da sociedade, o meio ambiente e a economia.

Alguns autores têm analisado a geração de eletricidade para diferentes países usando o método da Análise de Ciclo de Vida (ACV). Santoyo-Castelazo *et al*. (2011) levaram a cabo a ACV da geração de eletricidade no México. Diferentemente do Brasil, a matriz elétrica desse país é dominada por combustíveis fósseis, os quais contribuem com quase 79% da energia primária total. As energias renováveis por sua vez contribuem com 16,5% e o restante

4,8% vem da energia nuclear. Os resultados dessa pesquisa mostraram que a produção de 225 TWh de eletricidade geram quase 129 milhões de toneladas de CO₂ por ano, das quais a maioria (87%) são devidas à queima de combustíveis fósseis. As energias renováveis e a nuclear contribuem somente com 1,1% das emissões totais de CO₂. Os autores concluíram que reduzindo a contribuição do óleo combustível pesado na matriz elétrica ajudaria a reduzir os impactos ambientais desse setor.

No Japão, Hondo (2005) apresentou a ACV das emissões de GEE dos sistemas de geração de potência. Nove diferentes tipos de sistemas de geração de potência foram examinados: termelétricas a carvão, óleo combustível, gás natural e de ciclo combinado; usinas nucleares, hidrelétricas, geotérmicas, eólicas e células fotovoltaicas (PV). Os autores determinaram que a maioria das emissões de CO₂ foi produzida diretamente pela usina de potência na queima dos combustíveis fósseis, sendo as usinas a carvão, óleo combustível e gás natural liquefeito (GNL) responsáveis por 91%, 95% e 79% do total das emissões, respectivamente. As maiores emissões indiretas do GNL devem-se à energia gasta no transporte e ao processo de liquefação do gás natural. O processo de enriquecimento do combustível nuclear foi responsável por 62% do total das emissões, sendo utilizada a tecnologia por difusão, energeticamente mais intensiva que a centrifuga, praticada na Europa e utilizada no Brasil.

Lenzen *et al.* (2006) estudou via ACV o balanço de energia e emissões de GEE para as tecnologias nucleares e não nucleares da Austrália. A análise está baseada em uma matriz elétrica intensiva no uso de carvão. Os autores levaram a cabo uma revisão detalhada dos estudos anteriores e diferenciaram os dois tipos de insumos, energia térmica e eletricidade. Os autores encontraram que existe uma forte dependência dos requerimentos de energia para as etapas de mineração e moagem com o grau do minério do urânio, assim como também na etapa de enriquecimento utilizada (centrifuga ou difusão) sendo necessária uma compensação em termos de quantidade de massa de urânio processada, grau do enriquecimento e tecnologia utilizada (reatores de água pesada ou água leve). Contudo, estabeleceram que, a intensidade energética da geração de potência via combustível nuclear é inferior a qualquer tecnologia baseada em combustível fóssil.

Na Suíça e na Europa ocidental, Dones *et al.* (1999) aplicaram a ACV às emissões de GEE dos sistemas de geração de energia elétrica e produção de calor. Os autores concluíram que a tendência para os sistemas modernos de cogeração apontam ao incremento da eficiência da geração de eletricidade com a preservação simultânea da eficiência global desses sistemas. Com o incremento da eficiência dos ciclos combinados, prevê-se uma intensidade de emissões para os sistemas baseados em gás natural de 389gCO₂/kWh, assim como uma redução entre o 35-50% das emissões de GEE para os sistemas baseados em combustíveis fósseis, nos quais o maior contribuinte são as emissões de CO₂. De acordo com os autores, para a cadeia de processos na geração de potência nuclear, a identificação da natureza da eletricidade fornecida para o processo de enriquecimento é de central importância. Para as fontes de energia renováveis, a dependência com a localização (agricultura, hidroeletricidade) e a intensidade de energia dos processos (células FV, enriquecimento de combustível) pode determinar uma parte substancial da geração de GEE.

Na Suécia, a Vattenfall (BODLUND, 2005) levou a cabo a análise do consumo de fontes primárias e emissões de GEE por kWh de eletricidade produzida, incluindo o uso e extensão do solo. Determinou que, a respeito das usinas baseadas em combustíveis fósseis, a produção dos combustíveis e a operação são responsáveis pelas maiores emissões de CO₂. Entretanto, no caso das fazendas eólicas e as hidrelétricas a maior contribuição corresponde à etapa de construção. Já para as usinas nucleares, a produção do combustível (como função da tecnologia usada) e o tratamento dos resíduos nucleares se tornam os parâmetros mais relevantes para as emissões associadas. No entanto, o impacto no uso e extensão do solo resulta ser menos simples de quantificar, toda vez que no caso das hidrelétricas este pode ser usado para outras atividades como a pesca e a recreação, assim como as áreas ao redor das fazendas eólicas ainda podem ser usadas para a agricultura.

Gagnon *et al.* (2002) fizeram a revisão do estado do arte dos estudos de ACV para diferentes opções de geração de eletricidade, incluindo os impactos da extração, processamento e transporte dos combustíveis, construção da planta de potência e geração da eletricidade. Os autores estudaram as emissões dos GEE, o uso do solo e a relação de energia recuperada sobre a energia investida (*energy payback ratio*) para diferentes tipos de tecnologias recentes. Concluíram que as usinas hidrelétricas, nucleares e eólicas têm o melhor desempenho ambiental, embora para a primeira, as emissões poluentes são mais significativas devido à extensão de solo requerida para o alagamento.

Uma das maiores limitações inerentes às análises prévias é o problema da qualidade da energia: a energia elétrica, cinética e potencial devem ser comparadas com a energia térmica ou energia interna (HOHENWARTER; HEINDLER, 1988). Como um caso característico, as análises convencionais de geração de eletricidade normalmente expressam, com propósitos estadísticos, a eletricidade gerada em hidrelétricas com base na equivalência térmica. Em outras palavras, quantificam a quantidade de carvão ou outro combustível fóssil requerido para gerar a mesma potência. Contudo, a eficiência de conversão em turbinas hidráulicas (70-90%) é muito maior que a correspondente às máquinas térmicas (AYRES *et al.*, 2003). Quando é considerada uma eficiência de conversão energética representativa de ao redor de 30%, assume-se que toda a energia elétrica produzida provém de fontes primárias não renováveis, mesmo se tratando de eletricidade gerada em usinas hidrelétricas. Isso não representa uma premissa razoável para o Brasil, onde mais de 81% da eletricidade provem de fontes hídricas (BEN, 2012).

Outra limitação nos trabalhos prévios é o fato de que todas as formas da energia são convertidas na energia primária equivalente usando processos de conversão em base energética, ou seja, a energia elétrica é avaliada com a eficiência de conversão desde a energia primária até a geração na planta de potência. Esse procedimento não representa maiores inconvenientes quando somente um produto, a eletricidade, estiver envolvido na produção. No entanto, toda vez que mais de um produto é produzido na mesma usina, como no caso das usinas a bagaço da cana que produzem açúcar, etanol e eletricidade, as eficiências energéticas, os custos energéticos ou ponderações mássicas não resultam adequados para desenvolver uma distribuição racional dos custos e as emissões de CO₂, de acordo com a Teoria Termoeconômica. Somente alguns autores têm considerado a exergia média (ou a eficiência

da segunda lei) da energia térmica utilizada na produção de uma *commodity* em questão (HOHENWARTER; HEINDLER, 1988). No trabalho de Frank (1959) todas as formas de energia são ponderadas com relação a sua exergia por meio de um parâmetro chamado de *fator de qualidade* (Eficiência de Carnot) o qual é grosseiramente estimado, considerando um valor representativo de 0,35, mas nenhuma análise exergoeconômica é levada a cabo em processos de poligeração. Conclui-se que à data nenhum trabalho tem conduzido uma análise exergoeconômica em matrizes elétricas envolvendo a poligeração nas diferentes usinas.

Uma serie de Inventários de Ciclo de Vida (ICV) das matrizes elétricas para uma seleção de países é resumida em Itten *et al*, (2012). Este inventário é baseado nos dados da matriz elétrica suíça e aplicado às diferentes matrizes dos países que compõem este estudo. Os impactos ambientais são avaliados com base no indicador de *Eco-points* junto com a análise de perdas na transmissão e a energia incorporada nos materiais das usinas. Alguns softwares como *Ecosan* e indicadores como o *Eco-indicador 95* e *99*, amplamente usados para quantificar o impacto ambiental, desenvolvem cálculos usando fatores subjetivos de ponderação. No entanto, ao usar a exergia, conceito baseado nas leis físicas, não é requerido o uso desses fatores (TOXOPEUS *et al*, 2006).

Diferentemente dos estudos mencionados, neste trabalho de pesquisa, a exergia é usada como uma base racional para comparar o desempenho dos processos da geração de eletricidade fazendo uso das diferentes fontes primárias que compõem a matriz elétrica brasileira. Além disso, as emissões de CO₂ são contabilizadas incluindo não somente as emissões diretas, senão também as emissões indiretas que se relacionam com os processos prévios de obtenção e preparação do combustível, construção da usina, assim como sua operação e descomissionamento. Os custos exergéticos e as emissões de CO₂ determinados podem ser utilizados para comparar o uso final da eletricidade com outros tipos de combustíveis renováveis (etanol, biodiesel, etc.) ou não renováveis (derivados do petróleo, gás natural e hidrogênio) no setor de transporte.

Embora não faça parte do escopo deste trabalho de pesquisa, os resultados obtidos também permitiriam realizar comparações entre o uso final da eletricidade e o gás natural em fornos, refrigeração e outras aplicações tais como ar condicionado e aquecimento.

5.1. A matriz elétrica do Brasil.

Em 2011, a capacidade total instalada no Brasil alcançou 117,1GW_e, com 85% da eletricidade gerada pelos fornecedores públicos. A oferta e a demanda total de eletricidade no mesmo ano foram, respectivamente, 567 TWh e 480,1TWh, incluindo as importações líquidas (aprox. 35,9 TWh), constituindo 18,1% do consumo total da energia e aproximadamente 8,0% das emissões nacionais de CO₂. Estes valores de emissão, relativamente baixos, se devem principalmente a uma matriz de caráter renovável, com uma participação de 89% dessas fontes (as importações são essencialmente renováveis). Devido à maior eficiência da geração hidrelétrica há uma menor quantidade de energia investida para produzir eletricidade, se comparado com outros países onde a geração elétrica depende de combustíveis fósseis (LENZEN; WACHSMANN, 2004). Aliás, a eletricidade produzida no Brasil é oito e doze

vezes menos intensiva em emissões de CO₂ do que a matriz estadunidense e chinesa, respectivamente (BEN, 2012).

Contudo, ainda que a matriz elétrica brasileira dependa fortemente de fontes renováveis, ao considerar o consumo total de energia no país, nota-se que quase a metade das emissões é devida ao setor de transporte, o qual por sua vez faz uso principalmente de fontes fósseis. De fato, aproximadamente a metade dos produtos derivados do petróleo na matriz energética brasileira é consumida no setor de transporte, o qual por se representa uma terceira parte do consumo total de energia no país. Somente 0,4% da energia elétrica tem sido utilizada no setor de transporte, sendo o setor residencial e industrial os que fazem o maior uso da eletricidade (BEN, 2012). Isto indica um uso potencial da eletricidade no setor de transporte, sempre que seu custo de geração seja mais competitivo e tenha um menor impacto ambiental se comparado com as tecnologias atuais. Além disso, também deverá ser considerada a origem (renovabilidade e sustentabilidade) e o incremento da capacidade de geração de eletricidade excedente, que teria de ser produzida para suprir a nova demanda.

A matriz elétrica brasileira (Fig. 5.1) está atualmente dominada por fontes de caráter renovável, predominantemente pela hidroeleticidade (81,9%) e as plantas de cogeração a biomassa (6,6%), seguidas pelas termelétricas a gás natural (4,4%), as usinas nucleares (2,7%) e as termelétricas que usam derivados do petróleo (2,5%), com o carvão e seus derivados representando um papel muito menor (1,4%). A geração eólica, que vem sofrendo recentes desenvolvimentos, representa apenas 0,5% da matriz elétrica (BEN, 2012).

Figura 5.1. Fornecimento interno de eletricidade por fonte no Brasil (BEN, 2012).

Se considerarmos as usinas de potência baseadas em combustíveis fósseis, observa-se que a eficiência de conversão, a composição e qualidade do combustível são geralmente parâmetros suficientes para avaliar as emissões diretas de GEE durante sua operação. Não entanto, uma análise da cadeia produtiva completa requereria a consideração das diferenças nos desempenhos médios das outras instalações na produção da energia, a vida média da usina, a origem do combustível, as distâncias de transporte e os meios nos quais esse transporte é feito, a eficiência dos sistemas de distribuição dos combustíveis, os padrões ambientais, a eficiência das infraestruturas, as matrizes de eletricidade e as características dos materiais usados na manufatura dos bens (DONES *et al*, 1999). No intuito de incluir a maioria dessas considerações e analisar o uso da eletricidade na sua própria geração, foram calculados os

custos exergeticos unitários e as emissões específicas de CO₂ de acordo com a matriz elétrica brasileira, altamente integrada, como se mostra na Fig. 5.2.

Figura 5.2. Matriz elétrica Brasileira (FLÓREZ-ORREGO *et al*, 2013).

Cada uma das rotas será analisada detalhadamente nas secções subsequentes, porém, algumas considerações serão feitas a seguir:

- As linhas pontilhadas e as sólidas correspondem, respectivamente, às correntes de eletricidade e de combustíveis processados.
- A rota do petróleo considera a rota de produção do gás natural e dos derivados do petróleo.
- As etapas de construção das plantas de geração de energia elétrica foram consideradas especialmente nas rotas onde o produto principal é a eletricidade.
- Diferentemente das usinas de potência baseadas em combustíveis fósseis, onde as emissões diretas levam em conta mais de 90% do total das emissões, no caso das usinas que usam fontes renováveis ou que não contem carbono, como o urânio, as emissões têm um papel mais importante nos processos a montante e a jusante da etapa de geração elétrica (SANTOYO-CASTELAZO *et al*, 2011).
- Em todas as etapas onde a eletricidade e os combustíveis processados são consumidos, a dependência cíclica é considerada realizando um cálculo iterativo, com exceção da etapa da construção. Isso se deve a que, geralmente, os consumos energéticos nessa etapa representam um valor muito pequeno se comparada com os demais consumos de energia. Incluir a etapa de construção no cálculo iterativo implicaria um custo computacional maior sem melhorar significativamente a precisão dos resultados obtidos para o custo exergetico unitário e as emissões de CO₂ da energia elétrica produzida.

- Por último, considerando que as etapas de conversão e enriquecimento do combustível nuclear são feitos no exterior, parâmetros representativos das matrizes elétricas do Reino Unido (RU) e da Alemanha (AL) (EUROSTAT, 2008) foram assumidos.

As características representativas das usinas de potência e os combustíveis relacionados que compõem a matriz elétrica brasileira são mostrados na Tabela 5.1. Outros combustíveis são relacionados na tabela para fins comparativos.

Tabela 5.1. Características das usinas de potência e os combustíveis considerados na matriz elétrica brasileira

Combustível	Eficiência energética da planta ⁽⁶⁾ (%)	PCI (MJ/kg)	$\varphi = \frac{b_{quim}}{NHV}$ (8)	Teor de carbono I _C (%C _{massa})	Exergia química (MJ/kg)	Emissões diretas (gCO ₂ /kJ _{comb})
Gás Natural⁽¹⁾	45,5	47,33	1,0325	75,30	48,87	0,056500
Diesel	-	42,35	1,0661	86,79	45,15	0,070500
Óleo Combustível	-	41,67	1,0653	87,58	44,40	0,072300
Deriv. do Petróleo⁽²⁾	40,0	41,99	1,0665	86,73	44,79	0,071000
Nuclear⁽³⁾	32,0	4193617	0,9500	0,00	3983936	0
Carvão⁽⁴⁾	35,0	25,44	1,0958	59,43	27,88	0,078300
Eólica	45,0	-	1,0000	0,00	-	0
Hidráulica	82,0	-	1,0000	0,00	-	0
Biomassa	12,6 ⁽⁷⁾	4,44	1,1881 ⁽⁵⁾	22,40 ⁽⁵⁾	5,27	0 ⁽⁹⁾
Etanol Hidratado	-	24,80	1,0316	-	25,60	-
Etanol Anidro	-	26,80	1,0316	-	27,64	-

(1) Ref. (KOTAS, 1995; CHANNIWALA; PARIKH, 2002; LORA; NASCIMENTO, 2004), Gás natural da Bacia de Campos.

(2) Ref. (KOTAS, 1995; LORA; NASCIMENTO, 2004; SILVA, 2013), Refinaria REPLAN.

(3) Ver Rota da energia nuclear.

(4) Ref. (KOTAS, 1995; CHANNIWALA; PARIKH, 2002; LORA; NASCIMENTO, 2004), Carvão de Paraná.

(5) Ref. (KOTAS, 1995; LORA; NASCIMENTO, 2004; PELLEGRINI, 2009; BEN, 2012), Bagaço de cana-de-açúcar.

(6) Ref. (LENZEN *et al.*, 2006)

(7) Eficiência de uma usina de cogeração produzindo açúcar, álcool e eletricidade; Custo exergético unitário da eletricidade 6,8kJ/kJ (PELLEGRINI; OLIVEIRA JR, 2011). Bagaço com 50% umidade.

(8) φ é a razão entre a exergia química específica b^{CH} e o poder calorífico inferior PCI do combustível.

(9) As emissões de CO₂ provenientes da queima direta da cana-de-açúcar e, subsequentemente, capturadas pelas plantas são assumidas em um ciclo natural fechado; não é esse o mesmo caso das emissões associadas às atividades de agricultura, lavoura e transporte, as quais representam emissões indiretas que incrementam a quantidade líquida de CO₂ presente na atmosfera.

5.2. Análise da geração de eletricidade por meio da rota do urânio.

Diferentemente das tecnologias baseadas em combustíveis fósseis, nas usinas nucleares a maior parte das emissões de CO₂ surgem das etapas iniciais e finais do ciclo do combustível. Nesse sentido, é compulsório que o estudo abranja das diferentes fontes energéticas consumidas nessas etapas, a fim de poder quantificar de maneira mais precisa o impacto ambiental que, de outra forma, passaria despercebido se somente se tivessem em conta as emissões diretas relacionadas ao uso do combustível (SANTOYO-CASTELAZO *et al.*, 2011). No entanto, cabe salientar que o aporte dessas etapas ao consumo energético da planta é muito

menor, se comparado com a energia fornecida pelo combustível e a energia produzida pela usina em toda sua vida útil.

A cadeia da geração de eletricidade fazendo uso do combustível nuclear pode ser descrita a partir das seguintes etapas: construção da usina de potência; mineração e moagem do minério de urânio; conversão de urânio para o gás hexafluoreto de urânio (UF_6) e enriquecimento do gás; reconversão do urânio enriquecido e fabricação do combustível nuclear; operação, manutenção, descomissionamento da usina e tratamento de resíduos. Por último, encontra-se o processo de geração de eletricidade. A seguir, descrevem-se as características de cada processo, reportando a quantidade e a natureza da energia fornecida (eletricidade ou energia térmica), a qual provém de combustíveis processados em outras rotas. Começa-se pela etapa da geração da energia elétrica a fim de estabelecer primeiro as características das usinas nucleares estudadas.

5.2.1. Etapa de geração de energia elétrica.

No Brasil, a geração de potência nuclear é levada a cabo por duas plantas, Angra I (1350MW) e Angra II (650 MW), com uma capacidade instalada total de 2000MW e um fator de capacidade global de 82% (INB, 2011; MME, 2012; TOMAZI, 2013). Apesar de ter o nome “combustível”, a reação envolvida na fissão nuclear do urânio é muito diferente da que ocorre no combustível de uma usina convencional. Aliás, a teoria exergoeconômica e a termodinâmica clássica não englobam fissão ou fusão atômica, o que poderia dificultar um pouco a análise. Portanto, usando a eficiência média de geração de eletricidade (Tabela 5.1) e considerando o consumo do elemento combustível de 47 toneladas anuais (IAEA, 2011; UFMG, 2011) para a potência especificada, pode ser calculado o poder calorífico equivalente para o elemento combustível (LENZEN *et al*, 2006). O valor do poder calorífico assim calculado concorda com o valor reportado em outras fontes da literatura (WNA, 1999b).

Para o cálculo da exergia química associada à liberação de calor na fissão do combustível, neste trabalho foi adotado um fator de Carnot de 0,95 considerando uma temperatura representativa média de fissão de 5000K. Alguns autores (PRUSCHEK, 1970; SZARGUT *et al*, 1988) sugeriram que o combustível nuclear pode ser tratado como se fosse uma fonte de calor de temperatura infinitamente alta e, por conseguinte, poderia ser aceito que o calor transferido dentro do reator nuclear é igual à diminuição da exergia nuclear e assim a eficiência exérgica e energética são praticamente iguais. Obviamente tal temperatura não é alcançada devido à refrigeração dos elementos combustíveis no reator de água pressurizada - PWR (*Pressurized Water Reactor*). A eficiência exérgica real pode ser menor que a calculada mediante o fator de qualidade devido às irreversibilidades presentes no núcleo do reator (troca de calor com diferença finita de temperatura) e nas tubulações do fluido térmico (SZARGUT *et al*, 1988).

Dessa forma, quando o fator de qualidade calculado é multiplicado pelo poder calorífico inferior equivalente do urânio é possível aproximar o valor do máximo trabalho (exergia) que poderia ser obtido no núcleo do reator, isto é, a exergia química fornecida pelo combustível à usina de potência. Estes resultados são resumidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros selecionados para a usina nuclear.

Parâmetro	Valor
$\eta_{1 \text{ Lei}} (\%)$	32
$\eta_{2 \text{ Lei}} (\%)$	34
Fator de capacidade (%)	82
Potência (MW)	2000
Vida útil (anos)	40
Consumo de Combustível (t/ano)*	47
PCI (MJ/kg)	4193617
φ	0,95
Exergia química eq. (MJ/kg)	3983936
Teor de Carbono no combustível (% massa)	0,00
Potência fornecida p/ combustível (GW)	6,25
Emissões diretas de CO_2 (g/kJ _{ele})	0,00

*UFMG (2011)

5.2.2. Etapa de construção da usina nuclear.

Na Tabela 5.3 mostram-se as quantidades estimadas dos materiais que compõem uma usina nuclear típica, assim como sua energia incorporada. A energia incorporada se define como a quantidade de energia requerida para manufaturar e fornecer até o ponto de uso, um produto, material ou serviço (WHITE; KULCINSKI, 2000).

Tabela 5.3. Materiais e energia incorporada requeridos na construção de uma usina nuclear (BRYAN; DUDLEY, 1974; WHITE; KULCINSKI, 2000; HAMMOND; JONES, 2011).

Materiais	Intensidade (t/GW _{ele} instalado)	Total material (t/2000MW _{ele})	Energia Incorporada (MJ/kg)
Aço	33988	67976	28,34
Aço inox	2080	4160	51,79
Concreto	180603	361206	1,65
Não ferrosos*	1306	2612	100

*Cobre, Níquel, Manganês, Alumínio.

Considerando uma usina equivalente que produz 2000 MW de eletricidade durante 40 anos de vida útil, com um fator de capacidade global de 82%, pode se calcular a energia consumida na fabricação dos materiais da construção sendo igual a 0,001449 kJ/kJ_{ele}. A este valor deve adicionar-se a energia gasta na construção da usina, na qual são usados diesel e energia elétrica (ROTTY *et al*, 1975). Lenzen (2008) reportou a energia total gasta na construção de uma usina nuclear usando ambos os tipos de fontes, térmica e eletricidade. Estes valores resumem-se na Tabela 5.4.

5.2.3. Etapa de operação, manutenção e descomissionamento da usina.

Pouca informação é fornecida na literatura sobre a energia investida nos processos de operação e manutenção das usinas nucleares. Sendo assim, alguns autores utilizam critérios econômicos para determinar esse valor (BEERTEN *et al*, 2009). Os requisitos energéticos

para a operação, manutenção e descomissionamento das usinas nucleares são considerados de acordo com os dados reportados por Lenzen *et al.* (2006) e mostram-se na Tabela 5.4, e para esses processos considera-se o uso da energia do diesel e da eletricidade.

Tabela 5.4. Consumo elétrico e térmico das etapas de O&M e construção (LENZEN *et al.*, 2006).

Operação	$\text{kJ}_{\text{ter}}/\text{kJ}_{\text{ele}}$	$\text{kJ}_{\text{ele}}/\text{kJ}_{\text{ele}}$
Operação e Manutenção	0,0382	0,0141
Descomissionamento e disposição de resíduos	0,0187	0,00282
Construção	0,0149	0,00055

5.2.4. Etapa da mineração e moagem do urânio.

Depois de extraído, o minério de urânio (UO_3) é triturado e moído, resultando em um pó fino, que logo é purificado por meio de processos químicos. O minério tem um teor de urânio de aproximadamente 0,3% em base mássica (OLIVEIRA, 2011). Depois de purificado é reconstituído em um sólido amarelo, conhecido como “*yellow cake*”. A mineração e a moagem do minério de urânio são feitos no Brasil (INB, 2011). Neste estudo, considera-se que a energia térmica usada nesses processos é proveniente do óleo diesel e do gás natural em iguais proporções (ROTTY *et al.*, 1975; BEERTEN *et al.*, 2009). Para a mineração usa-se diesel, assim como eletricidade (equipamento, suprimento de materiais auxiliares, remoção de detritos, etc.). Para a moagem usa-se gás natural, diesel e eletricidade (ROTTY *et al.*, 1975; BEERTEN *et al.*, 2009). Os consumos de energia para as etapas de mineração e moagem foram calculados pela média dos valores fornecidos por diferentes autores, como se mostra na Tabela 5.6, para ambos os tipos de fontes, eletricidade e energia térmica.

5.2.5. Etapa de transporte do minério de urânio.

Para o transporte do minério até a planta de processamento se consome energia do óleo diesel, calculada pela média dos valores reportados por diferentes autores (Tabela 5.6). Em vista da falta de informação para as condições específicas do caso brasileiro, nesta etapa consideram-se valores de referência reportados na literatura para outros países. De acordo com isso, o transporte representa menos de 1% do consumo energético da planta.

5.2.6. Etapa de conversão e enriquecimento.

O urânio natural é constituído por uma mistura básica de três isótopos: urânio-235 (0,72%), urânio-238 (99,27%) e urânio-234 (0,005%). Para que seja usado como combustível é preciso aumentar a proporção de U-235 em cerca de 2 a 3% em um processo conhecido como enriquecimento (STAMFORD; AZAPAGIC, 2011; UFMG, 2011). Nesse processo, o “*yellow cake*” é quimicamente tratado, sendo primeiro convertido em gás de hexafluoreto de urânio (UF_6). A tecnologia de difusão, a mais antiga e hoje dando via à tecnologia centrífuga, compreende mais da metade da energia total investida na vida útil da planta. No caso da tecnologia de enriquecimento centrífugo este custo é bem menor (WHITE; KULCINSKI, 2000; LENZEN *et al.*, 2006; LENZEN, 2008) e, portanto, as emissões de CO_2 da etapa de

enriquecimento são menores (WEISSER, 2007). Para o urânio utilizado nas usinas de Angra o processo de enriquecimento é feito usando tecnologia centrífuga.

Diferentemente das outras etapas da cadeia de produção do combustível nuclear, os processos de conversão e enriquecimento são levados a cabo na Europa, nas companhias NUKEM e URENCO, respectivamente (INB, 2011). Portanto, a fim de calcular os custos exergéticos unitários associados à eletricidade consumida nesses processos, foram utilizados dados representativos da matriz energética da Alemanha e do Reino Unido junto com eficiências típicas de conversão, conforme é mostrado na Tabela 5.5. Não foi considerada a análise estendida para os combustíveis utilizados em ditos países (como é feito neste trabalho para geração de eletricidade no Brasil), e foi considerado somente o processo de produção de eletricidade na usina de potência. Assim, as emissões mostradas nessa tabela correspondem apenas às emissões diretas da queima dos combustíveis nessas matrizes. Os valores ponderados para a eletricidade produzida, usando a participação das diferentes tecnologias na matriz elétrica europeia, são mostrados na última linha da Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Matriz energética de Reino Unido e Alemanha (EUROSTAT, 2008).

	Participação (%)	η_{en} (%)	ϕ	Emissões diretas (gCO₂/kJ_e)
Gás Natural	30,30	44,5	1,0325	0,1311
Óleo Combustível	35,25	45,0	1,0653	0,1712
Nuclear	8,65	32,0	0,9500	0,0000
Carvão	19,95	35,0	1,0958	0,2450
Renováveis*	5,85	48,0	1,0910	0,0000
Média Ponderada	100	41,9	1,0530	0,1489

*Média ponderada entre a geração eólica, hidráulica e a biomassa.

A energia térmica fornecida para os processos de conversão e enriquecimento é considerada proveniente do gás natural (BEERTEN *et al*, 2009), e este último foi considerado com o mesmo custo exergético e as mesmas emissões de CO₂ do gás natural brasileiro, a fim de incluí-los no cálculo iterativo. Os consumos energéticos da etapa de conversão para UF₆ foram calculados pela média dos valores fornecidos por diversos autores (Tabela 5.6). Para o caso do enriquecimento, o custo exergético foi calculado segundo o valor reportado por White e Kulcinski (2000) como 0,0381 kJ/kJ para o processamento do combustível (que engloba os processos de moagem, enriquecimento centrífugo e conversão) e subtraindo o valor das operações de moagem, mineração e conversão (Tabela 5.6) e em seguida somando o valor correspondente à mineração dado também em (WHITE; KULCINSKI, 2000) como 0,00296 kJ/kJ. O procedimento descrito anteriormente pode ser expresso na forma da Eq. (5.1):

$$\begin{aligned} \text{Enriquecimento} = & (\text{Moagem} + \text{Conversão} + \text{Enriquecimento}) \\ & - (\text{Mineração} + \text{Moagem}) - \text{Conversão} - \text{Mineração} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Este procedimento é feito devido à limitada informação dos requisitos energéticos para a tecnologia de centrifugação, sendo que a tecnologia de difusão é a mais amplamente reportada

(ROTTY *et al*, 1975; LENZEN *et al*, 2006). O valor assim obtido para a energia requerida no processo de enriquecimento centrífugo é 0,0260 kJ/kJ_{ele}, considerada proveniente do gás natural (ROTTY *et al*, 1975).

5.2.7. Etapa de reconversão e fabricação do elemento combustível.

O processo de reconversão consiste na conversão do gás hexafluoreto de urânio enriquecido para dióxido de urânio (UO₂) sob a forma de pó, que depois é sinterizado a 1750°C a fim de adquirir a resistência necessária para as condições de operação no reator. No processo de fabricação do combustível conformam-se pastilhas de 1 cm de diâmetro inseridas em um conjunto de varetas usadas como suporte do material combustível (INB, 2011). Os processos de reconversão e fabricação do combustível são levados a cabo nas plantas das Indústrias Nucleares do Brasil, porém os consumos de energia nessas etapas foram calculados pela média dos valores reportados por outros autores, como se mostra na Tabela 5.6. A energia térmica consumida se obtém do gás natural (ROTTY *et al*, 1975) e da eletricidade. Esta última considera-se como proveniente da matriz elétrica brasileira.

Tabela 5.6. Consumo elétrico e térmico nas etapas de mineração e moagem, transporte, conversão e fabricação do elemento combustível (base energética).

Referência	Miner. e Moagem (kJ/kJ)		Transporte (kJ/kJ)	Conversão- RU e AL (kJ/kJ)		Reconv. e Fabr. (kJ/kJ)	
	TER	ELE	TER	TER	ELE	TER	ELE
Torfs <i>et al.</i> (1998)	0,0038	-	0,000078	0,00525	0,000242	-	-
Lenzen (2008)	0,00674	0,00158	0,000104	0,0109	0,000401	0,00252	0,00101
White (2000)	0,00297	-	-	-	-	-	-
Chapman (1975)	0,00118	0,000114	-	-	-	-	-
Storm Van Leeuwen (2005)	-	-	-	0,00952	0,000351	0,00234	0,000937
Rotty <i>et al.</i> (1975)	-	-	-	0,0114	0,000421	0,00314	0,00126
Média	0,00367	0,000842	0,000096	0,009268	0,000354	0,002667	0,001069

TER: Térmica, ELE: Eletricidade.

A partir dos valores apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.6 é possível calcular a exergia consumida por unidade de exergia de combustível processado (ver capítulo 4), levando em conta a eficiência energética da usina nuclear e os parâmetros ϕ para os combustíveis consumidos (gás natural, diesel) e o combustível processado (urânio). Os valores de r são resumidos na Tabela 5.7. Analogamente, como descrito no capítulo 4, as emissões de CO₂ por unidade de exergia do combustível processado podem ser calculadas e reportam-se na última coluna da Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Consumos exergéticos e emissões de CO₂ por unidade de exergia de combustível processado na rota nuclear, classificados por fonte e por processo.

Tipo	Fonte	ϕ	r (kJ/kJ _{urânio})	% Fonte térmica	r_{CO_2} (gCO ₂ /kJ _{urânio})
Mineração e Moagem (Brasil)					
Elétrica	EE		0,00028		*
Térmica	GN	1,0325	0,00064	50%	0,0000361
	Diesel	1,0661	0,00066	50%	0,0000465
Enriquecimento (RU e AL)					
Térmica	GN	1,0325	0,00936	100%	0,0005290
Conversão (RU e AL)					
Elétrica	EE		0,00030		0,0000453**
Térmica	GN	1,0325	0,00322	100%	0,0001821
Fabricação (Brasil)					
Elétrica	EE		0,00036		
Térmica	GN	1,0325	0,00093	100%	0,0000524
Operação e Manutenção (Brasil)					
Elétrica	EE		0,00475		*
Térmica	Diesel	1,0661	0,01372	100%	0,0009669
Descomissionamento e Disposição (Brasil)					
Elétrica	EE		0,00630		*
Térmica	GN	1,0325	0,00098	100%	0,0000554
Construção (Brasil)					
Elétrica	EE		0,00019		*
Térmica	Diesel	1,0661	0,00535	100%	0,0003771

*O uso da eletricidade não acarreta emissões diretas

** Custo das emissões de CO₂, calculado de acordo com as emissões da matriz energética da Alemanha e o Reino Unido, Tabela 4.4.

As emissões diretas de CO₂ por unidade de exergia de combustível processado, devidas à geração externa da eletricidade usada no processo de conversão do urânio, r_{CO_2} (gCO₂/kJ_{urânio}), podem ser calculadas a partir das Tabela 5.5 e 5.7 usando as Eq. (5.2) e (5.3):

$$r_{CO_2} = \underbrace{\left(\frac{\text{Energia Eletr. Consum.}}{\text{Energia Comb. Process}} \right)}_{\substack{I/O \\ r \text{ [kJ}_{ele}/\text{kJ}_{urânio}]} } \cdot \frac{1}{\phi_{\text{comb. process.}}} \cdot E_D \quad \left[\frac{gCO_2}{kJ_{urânio}} \right] \quad (5.2)$$

Onde E_D é a média ponderada das emissões diretas de CO₂ decorrentes da geração de energia elétrica no exterior (gCO₂/kJ_{ele}), calculada como:

$$ED = \sum \left[P_i \times \underbrace{\left(\frac{\text{Energia p/ produzir eletr}}{\text{Eletr. produzida}} \right)}_{1/\eta_{en,i}} \times \underbrace{\left(\frac{kg_{\text{comb, p/ produzir eletr}}}{\text{Energia p/ produzir eletr}} \right)}_{1/PCI,i} \times \underbrace{\left(\frac{kg_C}{kg_{\text{comb, p/ produzir eletr}}} \right)}_{I_C \text{ comb, p/ produzir eletr, i}} \times \underbrace{\left(\frac{kg_{CO_2}}{kg_C} \right)}_{R_m} \cdot 1000 \right] \quad (5.3)$$

A média ponderada das emissões diretas das matrizes elétricas do Reino Unido e da Alemanha (ED) e a participação de cada fonte de energia primária i envolvida na geração de energia elétrica no exterior (P_i), foram reportados na Tabela 5.5. Entretanto, a exergia elétrica consumida, r ($\text{kJ}_{\text{ele}}/\text{kJ}_{\text{urânio}}$) é dada na Tabela 5.7. Assim, as emissões diretas de CO_2 por unidade de exergia de combustível processado mostram-se na última coluna da Tabela 5.7.

Dessa forma, os valores da exergia consumida, r , e as emissões de CO_2 , r_{CO_2} , podem ser agregados em dois grupos: a exergia e as emissões pertencentes às atividades desenvolvidas no Brasil (mineração, moagem, operação, manutenção, descomissionamento e tratamento de rejeitos), e os consumos exergéticos e emissões das atividades desenvolvidas no exterior (enriquecimento e conversão), o qual permite simplificar a rota de processamento do combustível nuclear. Esses dados mostram-se na Tabela 5.8, diferenciando-os por fonte e local de procedência.

Tabela 5.8. Consumo exergético e emissões de CO_2 para a rota nuclear (agregados por fonte e localização).

Parâmetro	Fonte	Localização	
		Brasil	Exterior
r ($\text{kJ}/\text{kJ}_{\text{urânio}}$)	Eletricidade	0,01169	0,00031
	Gás Natural	0,00255	0,01259
	Diesel	0,01438	--
r_{CO_2} ($\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{urânio}}$)	Eletricidade	*	0,000045
	Gás Natural	0,000144	0,000711
	Diesel	0,001013	--

* O uso da eletricidade não acarreta emissões diretas.

Por último, dado que os custos exergéticos unitários e o custo de emissões de CO_2 da eletricidade produzida no exterior não fazem parte dos cálculos iterativos, estes se calculam facilmente a partir da matriz elétrica da Alemanha e do Reino Unido, considerando as eficiências médias de conversão energética das diferentes tecnologias e os parâmetros φ para cada fonte (Tabela 5.5), de acordo com as Eqs. (5.4) e (5.6):

$$c_T = \sum_T P_i \cdot \frac{\varphi_i}{\eta_{en,i}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kJ}_{\text{ele}}} \right] \quad (5.4)$$

$$c_{NR} = \sum_{NR} P_i \cdot \frac{\varphi_i}{\eta_{en,i}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kJ}_{\text{ele}}} \right] \quad (5.5)$$

$$c_{\text{CO}_2} = \sum_i P_i \cdot \frac{1}{\eta_{en,i}} \cdot \frac{1_i}{\text{PCI}_i} \cdot I_{C,i} \cdot R_m \cdot 1000 \left[\frac{\text{gCO}_2}{\text{kJ}_{\text{ele}}} \right] \quad (5.6)$$

Os valores assim calculados são apresentados na Tabela 5.9:

Tabela 5.9. Custo exergético não renovável e total e emissões de CO₂ para a eletricidade gerada no exterior.

Custo	$\text{kJ/kJ}_{\text{ele. exterior}}$
c_T	2,5519
c_{NR}	2,4189
$\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{ele. exterior}}$	
c_{CO_2}	0,148900

Os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ para cada uma das correntes que atravessam as etapas da rota nuclear (Fig. 5.2) são calculados iterativamente envolvendo as outras rotas que serão apresentadas a seguir.

5.3. Análise da geração de eletricidade por meio da rota eólica.

Recentemente, as fazendas eólicas tem sido uma tecnologia em crescimento no Brasil, com um incremento de 54% em 2011 e atingindo uma capacidade instalada total de 1426MW (BEN, 2012). No entanto, devido às intermitências desse tipo de tecnologia, um fator de capacidade de apenas 25% é atingido (MME, 2012). As fazendas eólicas não têm combustíveis ou emissões diretas relacionadas já que o “combustível” para esse tipo de usinas é “gratuito”, embora as estruturas e os equipamentos necessários para produzir a energia eólica não o sejam (LENZEN; WACHSMANN, 2004). Portanto, é necessário que uma análise completa leve em conta a energia consumida e as emissões de CO₂ decorrentes das etapas da construção, transporte, levantamento, operação, manutenção e descomissionamento do parque eólico. Embora apresentando recentes desenvolvimentos (como a implementação de acionamentos diretos e maiores geradores), a eficiência das fazendas eólicas geralmente não supera 45%, sendo 59% o limite máximo imposto pela lei de Betz. A vida útil das usinas eólicas neste trabalho é considerada como 25 anos (WHITE; KULCINSKI, 2000). Na Tabela 5.10 resumem-se as principais características adotadas para as usinas eólicas.

Tabela 5.10. Parâmetros representativos selecionados para o parque eólico.

Parâmetro	Valor
η (%)	45
Fator de capacidade (%)	25
Potência (MW)	1426
Vida útil (anos)	25
Teor de Carbono no combustível (% massa)	0,00
Potência fornecida pelo vento (GW)	0,76
Emissões diretas de CO ₂ (g/kJ_{ele})	0,00

5.3.1. Etapas de construção, transporte e levantamento da usina eólica.

Mais de 70% da energia fornecida como insumo para uma usina eólica vem da energia incorporada nos materiais, transporte e levantamento das torres, assim como da infraestrutura requerida para este tipo de projetos (rodovias, transmissão de potência elétrica, transporte do pessoal, etc.) (LENZEN *et al*, 2006). O armazenamento de energia não foi incluído neste

trabalho; caso contrário, isso só incrementaria levemente o custo exergético unitário da eletricidade gerada (WHITE, 1998).

A construção de uma fazenda eólica requer diferentes tipos de materiais entre os quais se encontram, principalmente aço, aço inoxidável, concreto, metais não ferrosos (cobre, níquel, manganês, alumínio) e fibra de vidro (WHITE; KULCINSKI, 2000) em quantidades que dependem da capacidade instalada. A energia incorporada nesses materiais é reportada por Hammond (2011). Estes dados são mostrados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Materiais e energia incorporada na construção do parque eólico (WHITE; KULCINSKI, 2000; HAMMOND, 2011).

Materiais	Intensidade (t/GW_{ele} instalado)	Material utilizado (t. para 1426MW_{ele})	Energia Incorporada (MJ/kg)
Aço	75516	107686	28,34
Aço inox	9049	12904	51,79
Concreto	305891	436201	1,65
Não ferrosos*	211	300	100
Fibra de Vidro	19863	28325	28

* Cobre, níquel, manganês e alumínio.

Considerando um parque eólico com as condições mostradas nas Tabelas 5.10 e 5.11, é possível calcular a energia incorporada nos materiais de construção por unidade de energia elétrica produzida, sendo igual a 0,02199 kJ/kJ_{ele}, valor que concorda com aquele reportado por White e Kulcinski (2000). Também pode ser calculada a exergia incorporada por unidade de energia elétrica como 0,02399 kJ/kJ_{ele}, com base nos dados do perfil energético dos setores industriais de ferro-gusa e aço, não ferrosos e cimento no Brasil (BEN, 2012).

De acordo com os dados energéticos reportados por Vestas (2007), pode ser determinada a exergia consumida por unidade de eletricidade produzida no projeto de uma usina eólica (incluindo energia incorporada nos materiais, transporte e levantamento da torre) sendo igual a 0,0320 kJ/kJ_{ele}. A diferença entre esse valor e a exergia incorporada, descrita anteriormente, é exatamente a exergia requerida para o transporte e levantamento da torre e igual a 0,0080 kJ/kJ_{ele}, valor que concorda com o reportado por White e Kulcinski (2000). Segundo Vestas, 90% da exergia total fornecida para a etapa da construção é de caráter não renovável.

Por outro lado, nas pesquisas feitas por Lenzen e Wachsmann (2004) reporta-se um consumo de energia de 0,03055 kJ/kJ_{ele} e emissões de CO₂ de 0,000833 gCO₂/kJ_{ele}. Estes dados correspondem à construção de torres de 44 metros de altura instaladas na costa, produzidas e operadas no Brasil. A diferença entre esse consumo energético e a energia incorporada nos materiais (Tabela 5.11), de novo corresponde à energia requerida no transporte e levantamento da torre (0,00856 kJ/kJ_{ele}), a qual é considerada como proveniente do óleo diesel (WHITE, 1998). Estes resultados respaldam aqueles determinados por Vestas (2007) e White e Kulcinski (2000).

5.3.2. Etapa de operação, manutenção e descomissionamento da usina eólica.

O restante 30% da energia consumida na rota eólica está relacionada com a operação, manutenção e descomissionamento da usina (WHITE; KULCINSKI, 2000; LENZEN *et al*,

2006). White e Kulcinski (2000) reportaram os consumos de energia para a operação e manutenção, e descomissionamento. Segundo os autores, assume-se que tanto para as operações de O&M quanto para o descomissionamento da usina, o combustível utilizado é diesel (WHITE, 1998). Dessa forma, é possível calcular a exergia requerida nos processos de O&M e descomissionamento como $0,0165 \text{ kJ/kJ}_{\text{ele}}$ e $0,00168 \text{ kJ/kJ}_{\text{ele}}$, respectivamente.

A exergia que ingressa como insumo nas etapas de construção, O&M e descomissionamento não é incluída no processo iterativo, pois significaria um detalhamento maior, porém com muito pouca influencia no custo exergético unitário da eletricidade. Dessa forma, é considerado que o custo exergético unitário da exergia que ingressa como insumo nessas etapas é igual à unidade ($1 \text{ kJ/kJ}_{\text{insumo}}$). Além disso, a exergia associada à exergia cinética do vento é totalmente renovável. Após o cálculo iterativo na matriz elétrica brasileira, conclui-se que as emissões de CO_2 e os custos exergéticos unitários para a eletricidade produzida no parque eólico são como mostrados na Tabela 5.12:

Tabela 5.12. Custos exergéticos unitários e emissões de CO_2 para a construção, O&M e descomissionamento do parque eólico.

Custo	$\text{kJ/kJ}_{\text{ele}}$
c_{NR}	0,0344
c_{T}	2,2589
$\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{ele}}$	
c_{CO_2}	0,000833

5.4. Análise da geração de eletricidade por meio da rota hidráulica.

A energia hidrelétrica tem, em última instância, origem na energia solar, quando armazenada na forma de energia potencial devida à gravitação terrestre. Uma usina hidrelétrica se trata, basicamente, de um transdutor que transforma a energia potencial das águas em energia elétrica disponibilizada para a rede. No Brasil, mais de 80% da energia elétrica é produzida em grandes hidrelétricas, embora a tendência seja à mudança para uma maior quantidade de usinas de menor capacidade (CGEE, 2012). A seguir, faz-se uma análise do consumo de energia primária e emissões de CO_2 decorrentes da geração da energia elétrica por meio das fontes hidráulicas, no cenário brasileiro. Na tabela 5.13 resumem-se as principais características dessas usinas.

Tabela 5.13. Parâmetros representativos selecionados para as usinas hidrelétricas (RIBEIRO; SILVA, 2010; MME, 2012).

Parâmetro	Valor
$\eta(\%)$	82
Fator de capacidade (%)	73%
Potência (MW)	82458
Vida útil (anos)	100
Teor de Carbono no combustível (% massa)	0,00
Potência fornecida pela água (GW)	60,64
Emissões diretas de CO_2 (g/kJ_{ele})	0,00

5.4.1. Etapa de construção da barragem e da usina hidrelétrica.

No Brasil, Ribeiro e Silva (2010) levaram a cabo o Inventário de Ciclo de Vida (ICV) da usina hidrelétrica de Itaipu, a maior hidrelétrica no Brasil e a segunda no mundo, responsável por 23,8% da produção da energia elétrica consumida no país, com uma capacidade instalada de 14GW. As fronteiras da análise compreendem a construção e operação da represa, a energia incorporada nos principais materiais e insumos de energia (cimento, aço, cobre, diesel, lubrificantes, etc.) envolvidos na construção, a operação, o transporte de materiais para a usina e as emissões decorrentes do alagamento do solo.

A respeito das fontes primárias envolvidas na construção e transporte para usina hidrelétrica, os autores reportaram que 19% da energia provem do carvão, 15% da hidroeletricidade, 4% do gás natural e 62% de derivados do petróleo. Na Tabela 5.14 são resumidos os consumos das fontes primárias em base energética e o parâmetro ϕ para cada uma destas.

Tabela 5.14. Consumo de energia primária na construção e operação de uma usina hidrelétrica (RIBEIRO; SILVA, 2010).

Fonte	Intensidade (MJ/MWh)	ϕ	%
Carvão	1,653	1,096	19
Hidroeletricidade	1,460	1,000	15
Gás Natural	0,286	1,044	4
Óleo Combustível	5,475	1,062	62

De acordo com estes dados, os insumos não renováveis e totais de exergia para a usina hidrelétrica são respectivamente $r_{NR}=0,00221\text{kJ/kJ}_{\text{ele}}$ e $r_T=0,00261\text{kJ/kJ}_{\text{ele}}$, ou com base na energia potencial da água no reservatório, $r_{NR}=0,00181\text{kJ/kJ}_{\text{EP água}}$ e $r_T=0,00214\text{kJ/kJ}_{\text{EP água}}$.

Na literatura, as usinas hidrelétricas são consideradas uma das tecnologias com menores emissões de gases de efeito estufa, embora algumas controvérsias e incertezas sobre a quantidade de emissões, devido ao alagamento do solo, ainda persistem (GAGNON *et al*, 2002; RAADAL *et al*, 2011). Quando um reservatório hídrico é construído, a biomassa alagada é decomposta e esse processo gradualmente produzirá alguns gases de efeito estufa (Hondo, 2005). Dessa forma, ao mesmo tempo em que a expansão da geração hidrelétrica concentrava-se em países emergentes com grande potencial a explorar, cresciam também, e em escala mundial, as pressões ambientais contra esse tipo de geração. Na verdade, tais pressões dirigiram-se contra as hidrelétricas de grande porte. A declaração apresentada pela *International Rivers Network* na conferência *Renewables 2004*, pretendeu que fossem excluídas da classificação de fontes de energia renováveis as usinas hidráulicas com potência superior a 10 MW¹¹ (EPE, 2010). Além disso, Dones *et al*. (2004) reportaram duas pesquisas que comparam a influência do tipo de ecossistema na intensidade de emissões de CO₂, incluindo o Brasil e Canadá. Da primeira, concluiu-se que em regiões tropicais, onde a biodegradação é mais rápida, é emitida entre 5-20 vezes maior quantidade de gases de efeito

¹¹ Ver a respeito “Letter to Ken Newcombe”, gerente do Prototype Carbon Fund do Banco Mundial e o artigo “Tropical Hydropower is a Significant Source of Greenhouse Gas Emissions” (EPE, 2010).

estufa que nas regiões boreais e temperadas. Resultados similares foram reportados por pesquisadores brasileiros, os quais determinaram que, usando um fator de capacidade médio para sete usinas hidrelétricas no Brasil, se obtém uma emissão direta desde o reservatório de aproximadamente $340\text{gCO}_{2\text{eq}}/\text{kWh}_{\text{ele}}$, quase a mesma intensidade de emissões que uma termelétrica a gás natural operando em ciclo combinado, e perto da metade das emissões devidas a uma termelétrica operando com óleo combustível.

Contudo, na presente análise foi considerado que as emissões de CO_2 decorrentes da construção são iguais a $4,33\text{gCO}_2/\text{kWh}$ (RIBEIRO; SILVA, 2010), onde 22,3% é devido à construção da usina, 76% devido à construção dos materiais e o alagamento, e somente 1,8% é devido ao transporte (LENZEN *et al.*, 2006). Uma das principais razões para esta consideração é que a quantidade de tais emissões é específica para cada localização, e o uso dos valores reportados por Dones *et al.* (2004) teria relacionada uma grande dose de incerteza (Hondo, 2005).

Por outro lado, a eficiência das usinas hidrelétricas é bastante alta, já que as perdas resultam somente do atrito hidráulico nos canais de água e na passagem nas pás da turbina, assim como no atrito mecânico e as imperfeições no gerador elétrico. Tipicamente, a eficiência varia entre 70% para um quarto da carga e 90% à carga total (SZARGUT *et al.*, 1988). Neste trabalho se considera uma usina hidrelétrica com 100 anos de vida útil e uma eficiência de conversão de 82%.

Como foi apontado na seção 5.1, as etapas de construção da usina hidrelétrica não estão envolvidas no cálculo iterativo, pelo qual se considera que o custo exergético unitário dos insumos usados na construção é igual à unidade ($1\text{kJ}/\text{kJ}_{\text{insumo}}$). Além disso, para determinar o custo exergético unitário da eletricidade gerada, se leva em conta que a exergia proveniente da energia potencial da água no reservatório é totalmente renovável, quer dizer, o custo exergético unitário total do recurso hídrico que entra na usina é igual à unidade, enquanto o custo não renovável e as emissões de CO_2 são nulos. De acordo com as anteriores considerações, na Tabela 5.15 mostram-se os custos exergéticos unitários e as emissões de CO_2 para a geração de eletricidade nas usinas hidrelétricas.

Tabela 5.15. Custos exergéticos unitários e emissões de CO_2 da eletricidade produzida em uma usina hidrelétrica.

Custo	$\text{kJ}/\text{kJ}_{\text{ele}}$
c_{NR}	0,0022
c_{T}	1,2236
$\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{ele}}$	
c_{CO_2}	0,001200

5.5. Análise da geração de eletricidade por meio da rota do carvão.

De acordo com MME (2012), a geração mundial de energia elétrica foi aproximadamente 22000TWh , sendo o carvão o maior fornecedor da energia primária (41% do total), superando o gás natural e o óleo. No Brasil, no entanto, apenas uma porcentagem muito pequena da

energia elétrica (1,4%) é produzida por meio dessa fonte, superando somente a geração eólica (0,5%). As reservas de carvão brasileiras, estimadas em mais de 12 bilhões de toneladas, estão localizadas no sul do país, nos estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná.

Embora as termelétricas a carvão representem apenas uma pequena parte da matriz elétrica brasileira, essa tecnologia é responsável pela maior intensidade de emissões de CO₂ por MWh produzido (LENZEN *et al*, 2006). Desta forma, a análise das emissões de CO₂ para a geração de eletricidade nas termelétricas a carvão é compulsória.

5.5.1. Etapa de geração de energia elétrica.

Na Tabela 5.16 apresentam-se os parâmetros representativos para as usinas de geração termelétrica baseadas em carvão. A eficiência de conversão foi assumida como 35%.

Tabela 5.16. Parâmetros representativos para as termelétricas a carvão (LORA; NASCIMENTO, 2004; BEN, 2012; MME, 2012).

Parâmetro	Valor
$\eta_{1 \text{ Lei}} (\%)$	35
$\eta_{2 \text{ Lei}} (\%)$	32
Fator de capacidade (%)	44
Potência (MW)	1944
Vida útil (anos)	30
Consumo de Combustível (t/ano)	3010754
PCI (MJ/kg)	25,44
φ	1,096
Exergia química eq. (MJ/kg)	27,88
Teor de Carbono no combustível (% massa)	59,5
Potência fornecida pelo combustível (GW)	2,43
Emissões diretas de CO ₂ (g/kJ _{ele})	0,2450

A composição elementar do carvão de Paraná (LORA; NASCIMENTO, 2004), usada para determinar o parâmetro φ é apresentada na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Composição elementar do carvão de Paraná (LORA; NASCIMENTO, 2004).

Elemento	Composição (%)
C	56,60
H ₂	3,11
O ₂	17,73
N ₂	0,80
S	2,00
H ₂ O	15,0
Cinza	25,76

5.5.2. Etapa de mineração e transporte do carvão, e operação e descomissionamento da usina.

A quantidade de energia consumida nas etapas de mineração e transporte do carvão, e construção e descomissionamento (C&D) de uma usina termelétrica, foi assumida com base nas pesquisas desenvolvidas por Lenzen (2006) e Restrepo (2012). Na Tabela 5.18, destacam-se os dois tipos de fontes utilizadas, elétrica e térmica. De acordo com White *et al.* (2000), os insumos energéticos para a etapa de operação representam valores muito pequenos ($<0,1\%$) se comparados com outros consumos de energia na rota de geração de eletricidade e podem ser desprezados.

Tabela 5.18. Insumos energéticos para a rota da geração de eletricidade em termelétricas a carvão.

Referência	Mineração (kJ/kJ)		Transporte (kJ/kJ)	Construção e Descomissionamento (kJ/kJ)	
	TER	ELE		TER	ELE
Lenzen (2006)	0,00539	0,00345	0,00064	--	--
Restrepo (2012)	0,00207	0,00595	0,00079	--	--
White (2000)	--	--	--	0,00491	0,00121
Média	0,00373	0,00470	0,000695	0,00491	0,00121

TER: Térmica, ELE: Eletricidade.

Considerando que a energia térmica fornecida provém do óleo diesel (LENZEN et al, 2006; RESTREPO, 2012) é possível calcular o consumo exergético por unidade de exergia de carvão processado. Estes valores são sumarizados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Consumos exergéticos para a geração de eletricidade em termelétricas a carvão (por fonte e atividade).

Processo	r_{ele} (kJ/kJ _{carvão})	r_{ter} (kJ/kJ _{carvão}) ¹	r_{CO2} (gCO ₂ /kJ _{carvão})
Mineração	0,00345	0,00575	0,000405
Transporte	0,00000	0,00069	0,000048
C&D ²	0,00121	0,00523	0,000369
Total	0,00466	0,01166	0,000822

¹ Fornecido pelo óleo diesel. ² Construção e Descomissionamento.

Quando são comparadas as emissões diretas da queima do carvão com as emissões derivadas dos insumos energéticos nas etapas de mineração, transporte e operação constata-se que essas últimas representam uma parte muito pequena do total das emissões de CO₂ de toda a vida útil da usina (LENZEN *et al*, 2006).

De igual forma que para as rotas descritas anteriormente, o custo exergético unitário dos insumos que entram na etapa da construção assume-se como a unidade (1kJ/kJ_{insumo}). Além disso, para calcular o custo exergético não renovável e total para esta etapa, se leva em conta que 89% da eletricidade provém de fontes renováveis. O custo exergético unitário e as emissões de CO₂ para a energia elétrica produzida na presente rota foram calculados

iterativamente de acordo com a matriz elétrica brasileira. Nesse sentido, na Tabela 5.20 sumarizam-se os custos exergeticos unitários e emissões de CO₂ calculados e associados à eletricidade produzida nas usinas a carvão.

Tabela 5.20. Custos exergeticos unitários e emissões de CO₂ da eletricidade produzida nas usinas a carvão.

Custo	$\text{kJ/kJ}_{\text{ele}}$
c_{NR}	3,1727
c_{T}	3,1919
$\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{ele}}$	
c_{CO_2}	0,247900

5.6. Análise da geração de eletricidade por meio da rota da biomassa.

De acordo com a ANEEL (2012) a capacidade instalada para a geração de eletricidade via biomassa é dominada pelo uso do bagaço de cana, com 83% da potência fiscalizada devida a tal fonte. Outras fontes como o licor negro (resíduo da indústria papelreira) e os resíduos da madeira ocupam posições secundárias com 12,2% e 3,2%, respectivamente, das usinas em operação. Na Tabela 5.21 mostram-se as porcentagens de participação dos combustíveis de origem biomássica utilizados na geração de eletricidade.

Tabela 5.21. Participação na geração da energia elétrica das usinas tipo biomassa (ANEEL, 2012).

Bagaço de Cana-de-Açúcar	Biogás	Resíduos de Madeira	Licor Negro	Casca de Arroz	Capim Elefante	Carvão Vegetal
83,0%	0,7%	3,2%	12,2%	0,4%	0,3%	0,2%

Conforme os valores mostrados na Tabela 5.21, no presente trabalho, o bagaço de cana será considerado como a fonte representativa da geração de eletricidade. As diferentes etapas estudadas nesta rota compreendem a agricultura, a lavoura e safra da cana (envolvendo o uso de equipamentos e fertilizantes), o transporte da cana e o processo de geração de eletricidade excedente, resultado da cogeração de eletricidade, álcool e açúcar em uma biorrefinaria (MACEDO; SEABRA; SILVA, 2008; PELLEGRINI, 2009).

5.6.1. Etapas de agricultura, lavoura e transporte da cana-de-açúcar.

Na região centro-sul do Brasil, a produtividade média da cana-de-açúcar encontra-se em torno de 78-80 toneladas de cana (t_{cana}) por hectare, enquanto para São Paulo esse valor está próximo de 80-85 $t_{\text{cana}}/\text{ha}$ (MACEDO *et al*, 2008). Entretanto, os dados da produtividade média do etanol anidro e seu poder calorífico inferior (PCI) são reportados na literatura como 68,3kg_{etanol}/ t_{cana} e 26,8MJ/kg_{etanol-anidro}, respectivamente¹² (MACEDO *et al*, 2008; BEN, 2012).

¹² Ou 86,3 L_{etanol-anidro}/ t_{cana} para uma densidade do etanol de 791 kg/m³ (MACEDO *et al* 2008; BEN 2012).

De acordo com Lora e Nascimento (2004), o poder calorífico inferior do bagaço da cana em base seca (ou fibra) é 17MJ/kg. A exergia química deste combustível pode ser determinada partir do PCI e o valor de ϕ . Este último pode ser calculado segundo a Eq. (3.31) e os valores da composição elementar apresentados na Tabela 5.22. Dessa forma, a exergia química do bagaço úmido¹³ calcula-se a partir da Eq. (3.34).

Tabela 5.22. Composição elementar do bagaço de cana (base seca).

Elemento	Porcentagem (%)					
	C	H	O	N	S	Cinzas
Lora e Nascimento (2004)	44,8	5,3	39,5	0,4	0,01	9,9
Baloh e Wittwer (1995)	45	6,5	44	-	-	2,5

O poder calorífico e a exergia química da cana-de-açúcar podem ser determinados de acordo com as Eq.(5.7) e (5.8), respectivamente, considerando que esta é composta de sacarose, fibra e água, e assumindo que o termo logarítmico da exergia química pode ser desprezado. Estes dados mostram-se na Tabela 5.23:

$$PCI_{cana} = x_{sac} \cdot PCI_{sac} + x_{fibra} \cdot PCI_{fibra} + x_{agua} \cdot PCI_{agua} \quad (5.7)$$

$$b_{cana} = x_{sac} \cdot b_{sac} + x_{fibra} \cdot b_{fibra} + x_{agua} \cdot b_{agua} \quad (5.8)$$

Tabela 5.23. Fração mássica, poder calorífico e exergia química dos componentes da cana-de-açúcar.

	Composição ⁽¹⁾ (%)	Poder Calorífico (kJ/kg)	Exergia química (kJ/kg)
Sacarose ⁽²⁾	14,5	15100	17790
Fibra ⁽³⁾	13,5	17000	19700
Água ⁽⁴⁾	72	0	50

1. Ensinas, 2008

2. Petrucci, 2010; Szargut *et al*, 1988

3. Base seca. Lora e Nascimento, 2004; Szargut *et al*, 1988.

4. Szargut *et al*, 1988

O poder calorífico e a exergia química da cana-de-açúcar assim determinados são iguais a 4438 e 5273 kJ/kg_{cana}, respectivamente. A partir desses resultados, também pode se calcular os valores de ϕ para o bagaço em base seca (1,158) e para a cana de açúcar (1,188). Estes valores concordam com aqueles reportados por outras fontes¹⁴ (BEN, 2012; PELLEGRINI; OLIVEIRA JR, 2011).

A distribuição do consumo de energia fóssil (kJ/MJ_{etanol}) na produção de etanol anidro em 168 usinas foi reportado por Seabra *et al* (2011) e se mostra na Tabela 5.24. A partir dos dados da produtividade média do etanol e do poder calorífico da cana, calcula-se o consumo de energia fóssil por unidade de massa (kJ_{fóssil}/t_{cana}) e por unidade de energia de cana processada

¹³ O bagaço de cana usado como combustível nas usinas de cogeração apresenta uma umidade de 48-52% w.

¹⁴ O conteúdo calórico da cana de açúcar, considerando os seus componentes (sacarose, fibras, água e outros) é de aprox. 1060 kcal/kg (BEN 2012).

($\text{kJ}_{\text{fóssil}}/\text{kJ}_{\text{cana}}$) na lavoura, na produção de insumos agrícolas e no transporte da cana. Estes resultados estão sistematizados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24. Energia fóssil utilizada na produção de etanol e energia fóssil consumida por unidade de energia da cana de açúcar (CGEE, 2012).

Etapa	Energia fóssil consumida			
	($\text{kJ}/\text{MJ}_{\text{etanol}}$)	($\text{kJ}/\text{t}_{\text{cana}}$)	($\text{kJ}/\text{kJ}_{\text{cana}}$)	%
Lavoura	88	170094	0,03810	51
Insumos Agrícolas	40	77316	0,01732	23
Transp. da Cana	19	36725	0,00823	11
Etanol (T&D)*	22	42524	0,00953	13
Process. da cana	4	7732	0,00173	2
Total			0,07491	100%

*Transporte e Distribuição.

De acordo com a Tabela 5.24, o consumo de combustível fóssil devido ao processamento da cana é muito baixo (2%) se comparado com o das outras etapas. Além disso, o transporte e a distribuição do etanol (T&D) não fazem parte dos processos prévios à produção de eletricidade e etanol, de modo que a contribuição desse consumo de combustível fóssil não é considerada na análise da geração da energia elétrica. Em outras palavras, o T&D do etanol trata-se de um processo a jusante da geração da eletricidade. Assim, considerando somente o consumo fóssil correspondente à lavoura, insumos agrícolas e transporte da cana de açúcar, o valor obtido é $282,49 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{kg}_{\text{cana}}$ (ou $147 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{MJ}_{\text{etanol}}$), que concorda aproximadamente com aquele reportado por Macedo *et al.* (2008) como $233,8 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{kg}_{\text{cana}}$.

Além disso, considerando que o combustível fóssil utilizado para a produção de insumos agrícolas (fertilizantes) é o gás natural (SHAPOURI; DUFFIELD; WANG 2002)¹⁵ e que na lavoura e no transporte da cana o combustível utilizado é o óleo diesel, pode-se calcular o consumo exergetico fóssil, assim como as emissões de CO_2 para a produção de uma unidade de exergia de cana de açúcar. Isto é possível ao conhecer os valores de ϕ para o gás natural, o óleo diesel, e a cana-de-açúcar. Estes resultados são sumarizados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25. Exergia fóssil consumida e emissões de CO_2 por unidade de exergia da cana de açúcar (por fonte e atividade).

Etapa	Combustível	PCI (kJ/kg)	ϕ	I_c (% C_{massa})	r ($\text{kJ}/\text{kJ}_{\text{cana}}$)	r_{CO_2} ($\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{cana}}$)
Lavoura	Diesel	42349	1,0662	86,78	0,03419	0,002410
Insumos Agrícolas	Gás Nat.	47335	1,0325	75,30	0,01505	0,000850
Transporte da Cana	Diesel	42349	1,0662	86,78	0,00738	0,000520
Total					0,05663	0,003780

¹⁵ Os fertilizantes nitrogenados são geralmente fabricados fazendo uso do processo Haber-Bosch, o qual usa gás natural para produzir amônia. A amônia por sua vez é usada como insumo para outros produtos fertilizantes como o nitrato de amônio e ureia.

De acordo com a Tabela 5.25, a demanda de óleo diesel é aproximadamente 70% da exergia fornecida nas atividades agrícolas. Devido ao alto potencial de emissões derivadas do uso do óleo diesel, este resultado justifica mais uma vez a análise das emissões de CO₂ dos processos a montante da produção de eletricidade e etanol, mesmo tratando-se de usinas a biomassa.

5.6.2. Etapa da cogeração de eletricidade, açúcar e etanol.

As usinas que produzem açúcar e bioetanol também são, tradicionalmente, produtoras de energia nas formas requeridas pela planta: térmica (vapor de processo), mecânica (para movimentar equipamento pesado na moenda) e elétrica (outros equipamentos e iluminação) (CGEE, 2012). A maioria das usinas tem alcançado a suficiência energética usando bagaço de cana como único combustível, produzindo vapor a 22 bar e 300°C e operando em condições de cogeração (LEAL; MACEDO, 2004). De fato, até 2008, apenas 10% das usinas operavam com caldeiras a uma pressão acima de 30bar (MACEDO *et al*, 2008). De acordo com Dantas (2008), a decisão de adotar tecnologias de cogeração de baixa eficiência objetivou a maximização do uso do bagaço, dadas as dificuldades para seu armazenamento e baixo custo no mercado. Assim, a despeito das vantagens da autossuficiência das usinas sucro-alcooleiras, esta tem sido garantida via processos de produção mais ineficientes (CÔRREA NETO; RAMÓN, 2002).

No Brasil, a configuração mais comum nas biorrefinarias é aquela composta por caldeiras de bagaço e turbinas de vapor de contrapressão (PELLEGRINI, 2009; PELLEGRINI; OLIVEIRA JR, 2011). A energia mecânica (aprox. 16 kWh/tc) e a eletricidade (aprox. 12 kWh/tc) requerida pela usina são fornecidas expandindo o vapor na turbina desde 22 bar até 2,5 bar. Assim, o vapor de escape é usado como vapor de processo à razão de 500 kg/tc. Sob essas condições de operação, o bagaço excedente é cerca de 5-10% do total do bagaço produzido e algumas usinas são capazes de gerar um excesso de eletricidade de 0-10 kWh/t_{cana}. Atualmente, mais de 100 usinas exportam eletricidade para a rede (SEABRA *et al*, 2011; CGEE, 2012).

Neste trabalho, considera-se uma quantidade de eletricidade excedente de 9,2kWh/t_{cana} (ou 33,12MJ/t_{cana}), como foi reportado por Macedo *et al*. (2008). Os custos exergéticos unitários dos produtos de uma usina sucro-alcooleira tradicional que produz álcool, açúcar e eletricidade foram reportados por Pellegrini e Oliveira Jr. (2011), e são mostrados na Tabela 5.26. Usando esses valores é possível alocar o custo total e não renovável da eletricidade produzida nas usinas a biomassa tradicionais, tomando como insumo a cana procedente da etapa de cultivo e transporte. Assim mesmo, a partir da eficiência de geração de eletricidade (calculada como o inverso do custo exergético unitário, Tabela 5.26), podem ser determinadas as emissões de CO₂ por unidade de eletricidade gerada, considerando que a usina somente consome bagaço para a geração de potência. Pellegrini e Oliveira Jr. (2011) também demonstraram que se tecnologias com melhores eficiências de conversão forem usadas (i.e., Ciclo Combinado com Gasificação Integrada de Biomassa- BIGCC, e Ciclos a Vapor Supercríticos - SuSC) poder-se-iam alcançar menores custos exergéticos que os obtidos para a tecnologia tradicional (Tabela 5.26).

Tabela 5.26. Custo exerético unitário dos produtos de uma usina sucro-alcooleira (PELLEGRINI; OLIVEIRA JR, 2011).

Custo exerético unitário (kJ/kJ _{cana})			
Produto	Usina Tradicional	BIGCC ²	SuSC ³
Álcool	3,38	2,60	2,10
Açúcar	1,90	1,60	1,30
Elettricidade	6,80	5,00	3,20
η_{ex} (%) ¹	15,0	20,0	31,0

¹ Eficiência Exerética da Geração Elétrica em Usinas a Biomassa.

² Ciclo Combinado com Gasificação Integrada de Biomassa.

³ Ciclo a vapor supercrítico.

Devido à interdependência das etapas desta rota com a rota dos combustíveis derivados do petróleo, por meio do uso do óleo diesel e do gás natural, os custos exeréticos unitários e as emissões de CO₂ devem ser calculados pelo método iterativo. Como será mostrado adiante, os resultados para as emissões de CO₂ obtidos no presente trabalho concordam com a faixa de emissões (40-100gCO₂/kWh) proposta por Weisser (2007) para a produção de eletricidade em usinas a biomassa.

5.6.3. Etapa da construção das instalações agrícolas e da biorrefinaria.

Alguns insumos como a energia requerida para a construção das usinas, os veículos agrícolas e os equipamentos de transporte representam uma quantidade muito pequena da energia consumida por unidade de etanol ou açúcar produzido, sendo ainda menor por unidade de eletricidade exportada. Isto é devido a que a energia incorporada em determinados bens como, por exemplo, o cimento usado para a construção da usina, teria que ser distribuída sobre o total da produção (incluídos coprodutos) durante a vida útil da usina. No caso do equipamento para a produção agrícola, a energia incorporada deveria ser distribuída sobre todas as colheitas (incluídas as colheitas não usadas para a produção de etanol ou eletricidade) para as quais o equipamento tem sido usado ao longo de sua vida útil (SHAPOURI *et al*, 2002).

Aliás, devido a que a principal utilidade da usina é produzir açúcar e etanol anidro para o setor de transporte, apenas uma pequena parte da exergia exportada pela planta corresponde à geração de eletricidade. Desta forma, a contribuição do consumo exerético da etapa de construção para os custos exeréticos da eletricidade gerada na usina sucroalcooleira é considerada desprezível. Por outro lado, é considerado que a exergia não renovável requerida na construção dos equipamentos pode ser desprezada quando comparada com os outros valores como o óleo diesel utilizado na lavoura ou no transporte e a distribuição do etanol (KALTSCHMITT *et al*, 1997; SHAPOURI *et al*, 2002; MALÇA; FREIRE, 2006).

5.7. Análise da geração de eletricidade por meio da utilização dos derivados do petróleo e do gás natural.

Nesta seção serão apresentadas as considerações feitas para o cálculo dos custos exergéticos unitários, assim como os consumos exergéticos e emissões específicas de CO₂ decorrentes da geração de eletricidade com a utilização dos derivados do petróleo e o gás natural. As etapas podem ser divididas em: extração e separação primária do petróleo em óleo cru, gás natural e água; o transporte via navio e oleoduto no caso do óleo cru, ou via gasoduto para o gás natural; a etapa de refino ou separação secundária, e no fim a queima do óleo combustível e o gás natural na usina termelétrica para a geração da eletricidade. No caso do gás natural, após a chegada à base em terra, é enviado para a refinaria ou mesmo para seu uso nas termelétricas a gás natural (SILVA, 2013). Quando o gás natural for destinado para a utilização nos veículos movimentados por gás natural veicular (GNV), se levará a cabo a análise do consumo exergético no tratamento de desidratação com tri-etileno-glicol (TEG). Este processo será discutido na rota da produção dos combustíveis derivados do petróleo e o gás natural, exposta no próximo capítulo.

5.7.1. Etapa de extração e separação primária do petróleo.

O petróleo bruto, como extraído do poço, é uma mistura de hidrocarbonetos em forma líquida, sólida ou gasosa, além de outros compostos não hidrocarbônicos. A forma líquida é comumente chamada de óleo cru, a gasosa constitui os gases naturais e a parte viscosa ou sólida constitui o betume encontrado nas areias betuminosas (ABADIE, 2002; OGAP, 2005).

De acordo com dados da Petrobras (2012), 89% do petróleo produzido no Brasil é de origem *offshore*, que é como se denomina ao processo de produção quando o poço se encontra no mar. Além disso, 92% da produção *offshore* do petróleo é proveniente da bacia de Campos, em Rio de Janeiro, onde o sistema que predomina é a plataforma FPSO (*Floating Production, Storage and Offloading*), um tipo de plataforma flutuante que cumpre a função de produção, armazenamento e descarregamento (SILVA *et al*, 2011; TRANSPETRO, 2012). Desta forma, este tipo de plataforma é usado como modelo na análise da extração e separação primária do petróleo.

A análise das atividades de extração e separação primária apresentadas neste trabalho refere-se às pesquisas realizadas por Nakashima e Oliveira Jr (2004). Os autores compararam dois sistemas de elevação artificial para uma plataforma *offshore*: o sistema de elevação por gás (*gas lift*) e o sistema de bombeamento multifásico de duplo parafuso. A plataforma estudada é alimentada com petróleo a uma pressão de 22,6 bar, que posteriormente é aquecido a fim de separá-lo em óleo, gás e água. O óleo e o gás são levados a uma base em terra, porém uma parte do gás é consumida como combustível no sistema de cogeração da plataforma. Uma turbina a gás (TG) é responsável pela geração da eletricidade usada nas bombas e compressores, enquanto os gases de exaustão da turbina são usados na caldeira para aquecer a água do trocador de calor. Uma quantidade adicional de gás natural é consumida na caldeira quando os gases de exaustão da turbina não fornecem a energia requerida. A pressão à qual o óleo cru e o gás deixam a plataforma é 68bar e 173bar, respectivamente. Na Fig. 5.3 é mostrada a planta de processo da plataforma offshore analisada.

Fig. 5.3. Planta de processo da plataforma offshore. Adaptado de Nakashima e Oliveira Jr, (2004).

Aplicando a análise exergética e exergoeconômica a uma plataforma com sistema *gas lift*, Nakashima e Oliveira Jr (2004) obtiveram os custos exergéticos unitários da eletricidade e do calor produzido na plataforma, assim como os custos dos produtos da separação primária, óleo cru e gás natural. Os autores consideraram uma eficiência de 30% para a turbina a gás e aplicaram o critério da igualdade na análise exergoeconômica da mesma, segundo o qual, ambos os produtos da turbina (eletricidade e gases de exaustão) possuem o mesmo custo exergético unitário (1,932kJ/kJ). De acordo com os autores, o método da igualdade resulta ser o mais adequado já que ambos os gases de exaustão e a eletricidade são usados no processo. O custos exergéticos unitários para o óleo e o gás natural (produzido e consumido) são reportados como 1,006kJ/kJ_{óleo} e 1,025kJ/kJ_{GN}, respectivamente. O custo exergético unitário da exergia associada ao calor fornecido ao petróleo proveniente do poço é reportado como 5,125kJ/kJ_{calor}.

Usando estes valores, além dos dados para a potência elétrica gerada na plataforma ($B_{EE} = 6,3\text{MW}$) e o calor fornecido ao petróleo ($B_Q = 6,0\text{MW}$), é possível calcular a vazão mássica (m_{GNc}) e a exergia do gás natural consumido (B_{GNc}) na plataforma. Isto é feito a partir do balanço de custos para o volume de controle que envolve a turbina a gás (incluindo o compressor e a câmara de combustão), e o conjunto caldeira, bomba e trocador de calor, como mostrado na Eq.(5.7). Considera-se, adicionalmente, que o custo exergético unitário dos gases de combustão ($c_{GasComb}$) da caldeira é nulo.

$$c_{GNc} \cdot B_{GNc} = c_{EE} \cdot B_{EE} + c_{GasComb} \cdot B_{GasComb} + c_Q \cdot B_Q \quad (5.7)$$

Dessa forma, obtém-se que,

$$B_{GNc} = \frac{c_{EE} \cdot B_{EE} + c_{GasComb} \cdot B_{GasComb} + c_Q \cdot B_Q}{c_{GNc}} = 41,87\text{MW} \quad (5.8)$$

$$\therefore m_{GNc} = \frac{B_{GNc}}{b_{GN}} = 0,84 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (5.9)$$

Os consumos específicos determinam-se de acordo com as Eqs.(5.10) e (5.11):

$$r_{\text{óleo cru}} = \frac{B_{\text{GNc}}}{B_{\text{petróleo}}} \left[\frac{\text{kJ}_{\text{GNc}}}{\text{kJ}_{\text{petróleo}}} \right] \cdot c_{\text{óleo cru}} \left[\frac{\text{kJ}_{\text{petróleo}}}{\text{kJ}_{\text{óleo cru}}} \right] \quad (5.10)$$

$$r_{\text{GNp}} = \frac{B_{\text{GNc}}}{B_{\text{petróleo}}} \left[\frac{\text{kJ}_{\text{GNc}}}{\text{kJ}_{\text{petróleo}}} \right] \cdot c_{\text{GNp}} \left[\frac{\text{kJ}_{\text{petróleo}}}{\text{kJ}_{\text{GNp}}} \right] \quad (5.11)$$

Devido a que o único consumo combustível na plataforma corresponde ao gás natural ($I_C=75,3\%$) usado no sistema de cogeração, a intensidade de emissões de CO_2 por unidade de petróleo processado é calculada como $0,000572 \text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{petróleo}}$. Além disso, considerando o petróleo (mistura de óleo cru, gás natural e água) como o único insumo fornecido para a plataforma, é possível calcular as emissões de CO_2 produzidas por unidade de exergia de gás natural ou óleo cru produzido na separação primária, de acordo com as Eqs.(5.12) e (5.13):

$$r_{\text{CO}_2, \text{óleo cru}} = 0,000572 \left[\frac{\text{gCO}_2}{\text{kJ}_{\text{petróleo}}} \right] \cdot c_{\text{óleo cru}} \left[\frac{\text{kJ}_{\text{petróleo}}}{\text{kJ}_{\text{óleo cru}}} \right] \quad (5.12)$$

$$r_{\text{CO}_2, \text{GNp}} = 0,000572 \left[\frac{\text{gCO}_2}{\text{kJ}_{\text{petróleo}}} \right] \cdot c_{\text{GNp}} \left[\frac{\text{kJ}_{\text{petróleo}}}{\text{kJ}_{\text{GNp}}} \right] \quad (5.13)$$

Nas Eqs.(5.11) e (5.13), o subscrito GNp representa o gás natural produzido, em contraste com o gás natural consumido (GNc). Estes dados são resumidos na Tabela 5.27:

Tabela 5.27. Custos exergéticos unitários, consumo exergéticos¹ e emissões de CO_2 na separação primária (NAKASHIMA; OLIVEIRA JR, 2004).

Fluxo	Fluxo de Exergia (MW)	c_T (kJ/kJ)	r (kJ _{GNc} /kJ)	r_{CO_2} (g _{CO2} /kJ)
Petróleo	4134,5	1,000	--	--
Óleo cru produzido	3753,4	1,006	0,010188	0,000576
Gás produzido	329,2	1,025	0,010380	0,000586

¹ O único consumo de combustível na plataforma offshore corresponde ao gás natural.

5.7.2. Etapa do transporte do óleo cru.

Depois do processo de separação primária, o óleo cru produzido na plataforma FPSO é descarregado em navios aliviadores (*shuttle tankers*) que o transportarão até uma base em terra. A operação de descarga se conhece como *offloading* da plataforma (SILVA *et al*, 2011).

Em vista de que os navios tipo Suezmax¹⁶, com capacidade de transporte de aproximadamente um milhão de barris (Fig. 5.4), tem sido os mais requisitados pela Petrobras aos estaleiros

¹⁶ Navio petroleiro para o transporte de óleo cru. A capacidade de carregamento está na faixa de 140 mil a 175 mil toneladas de porte bruto (TPB). Se nome se deve a que essa embarcação atende às limitações do Canal de Suez, no Egito, largura de 48 metros e calado de 17 metros. Na primeira fase do PROMEF está prevista a construção de 23 navios, 10 dos quais são deste tipo. Os navios João Cândido e o Zumbi dos Palmares são exemplos deste tipo de navio petroleiro (TRANSPETRO, 2012).

nacionais (TRANSPETRO, 2012), estes foram escolhidos como o objeto da análise neste trabalho. No transporte do óleo cru se consome óleo tipo Bunker, um tipo de óleo combustível pesado produto da destilação do óleo cru no processo de refino, cujo poder calorífico é 42,56MJ/kg e conteúdo de carbono de 87,27% em base mássica (MAN-DIESEL, 2005). A relação entre a exergia química do Bunker e o poder calorífico superior pode ser calculada de acordo com a composição elementar, sendo $\phi=1,0656$ (KOTAS, 1995; SILVA, 2013).

Figura 5.4. Navio Petroleiro Tipo Suezmax (TRANSPETRO, 2012).

O navio tipo Suezmax consome 13140 toneladas de combustível por ano, viajando a uma velocidade de 13 nós (6,7 m/s) e com uma carga de 155000 toneladas (MAN-DIESEL, 2009). Além disso, os navios aliviadores estão providos de um grupo de propulsores gerenciados por sistemas computadorizados chamados de Posicionamento Dinâmico (PD), que possibilitam manter a posição estacionária em um determinado ponto próximo a uma FPSO (TRANSPETRO, 2012). Estes sistemas junto com as bombas de lastro e carga/descarga supõem um consumo adicional ao do deslocamento do navio.

Considerando um trajeto percorrido de 800 km (distância aproximada da bacia de Campos até Tebar em São Sebastião, ida e volta), pode ser determinado o consumo exergético e as emissões de CO₂ para as operações de carga/descarga e deslocamento do navio (SILVA, 2013). Estes dados resumem-se na Tabela 5.28.

Tabela 5.28. Consumos de exergia e emissões específicas nas operações de carga/descarga e transporte do óleo (SILVA, 2013).

Processo	r (kJ/kJ _{óleo cru})	r_{CO_2} (g _{CO2} /kJ _{óleo cru})
Carga (<i>Offloading</i> da FPSO)	0,0003471	0,00002512
Deslocamento navio carregado	0,0007558	0,00005469
Descarga (<i>Offloading</i> do navio)	0,0001161	0,00000840
Total	0,0012190	0,00008812

Após o navio atingir a base em terra em São Sebastião, o óleo cru é enviado até a refinaria REPLAN - Paulínia via os oleodutos OSVAT e OSVAT I (Fig. 5.5), usando energia elétrica da rede para acionar as bombas. O primeiro oleoduto, que vai desde São Sebastião até Guararema, tem uma extensão de 83 km, enquanto o segundo, que vai de Guararema até a REPLAN, tem um comprimento de 153 km (CETESB, 2012).

O gás natural chega de forma canalizada pela rede de distribuição de gasodutos da COMGAS para São Paulo, proveniente de três origens distintas (CETESB, 2012): da bacia de Campos (RJ), pelo GASPAL (Gasoduto Rio de Janeiro/São Paulo); da bacia de Santos (RJ), pelo GASAN (Gasoduto Santos - SP) e da Bolívia, pelo GASBOL (Gasoduto Brasil-Bolívia). Devido à quantidade de estações de compressão e o comprimento deste último, além do fato de grande parte da oferta (próximo de 50%) ser importada por meio do GASBOL (BNDES, 2006), este gasoduto será o objeto de estudo deste trabalho.

O trecho norte do GASBOL está situado entre as cidades de Corumbá – Mato Grosso do Sul e Campinas – São Paulo, com dez estações de compressão que se distribuem ao longo do gasoduto, como se mostra na Fig. 5.6.

Figura 5.6. Gasoduto Brasil-Bolívia (TBG, 2011).

As principais características do trecho norte do GASBOL resumem-se na Tabela 5.30.

Tabela 5.30. Características do trecho norte do gasoduto Brasil – Bolívia (TBG, 2011).

Diâmetro nominal (polegadas)	32
Comprimento (km)	1264
Max. Pressão admissível de operação (bar)	98
Cap. Nominal de Trans.(milhões m³/dia)	30,08
Material	API 5L X70
Rugosidade (mm)	0,009
Estações de compressão	10

O cálculo da energia necessária para o transporte do gás natural está baseado na análise de um perfil de elevação do trecho norte do GASBOL (TBG, 2011; SILVA, 2013), conforme é mostrado na Fig. 5.7.

Figura 5.7. Perfil de elevação do trecho norte do gasoduto Brasil – Bolívia (TBG, 2011).

De acordo com Silva (2013), levando em consideração que cada estação de compressão comprime o gás natural transportado desde 73bar e 20°C até aproximadamente 97,9 bar e 45°C (SANTOS, 2008; TBG, 2011), é possível calcular uma variação da entalpia de 47,62 kJ/kg_{GN} (supondo uma mistura de gases ideais) devido à compressão. Dessa forma, levando em conta que as estações de compressão distam em média 126 km uma da outra e considerando uma eficiência energética de 37% para as turbinas a gás que acionam os compressores ($\eta_{ise,comp}=80\%$), pode-se calcular o consumo exergético médio representativo do transporte de gás natural e as emissões diretas de CO₂ pela queima do gás natural, como 1,063 kJ/(km·t_{GN}) e 0,05824 kg_{CO2}/(km.t_{GN}), respectivamente. Desta forma, para o comprimento dado na Tabela 5.30, obtém-se os valores para o consumo exergético e as emissões de CO₂ no transporte do gás natural, como $r=0,029217\text{kJ/kJ}_{GN}$ e $r_{CO2}=0,0015960\text{g}_{CO2}/\text{kJ}_{GN}$, respectivamente. Embora para a etapa de transporte do gás natural este tenha sido considerado como oriundo da Bolívia, a composição elementar utilizada para o cálculo de ϕ foi considerada como a daquele produzido na bacia de Campos (LORA; NASCIMENTO, 2004).

5.7.4. Etapa do refino de petróleo.

O modelo para a etapa de refino do óleo cru que foi utilizado neste trabalho está baseado nas pesquisas desenvolvidas por Silva (2013) e Silva *et al.* (2012). Nesses trabalhos a análise termoeconômica é aplicada à Refinaria do Planalto Paulista (REPLAN) para calcular os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ dos produtos do processo de refino. A REPLAN, classificada como uma refinaria que opera entre os esquemas de craqueamento catalítico e coqueamento, localiza-se no município de Paulínia e é a maior refinaria em operação no Brasil, com uma capacidade de refino de até 425 mil barris por dia.

A refinaria é uma grande consumidora de gás natural. Os principais processos que consomem gás natural são as turbinas a gás e a unidade de geração de hidrogênio, este último usado para produzir o diesel hidrotratado (SILVA, 2013). O óleo cru e o gás natural com os quais se alimenta a refinaria provêm de etapas descritas nas seções anteriores, portanto, necessariamente acarretam custos exergéticos unitários e emissões de CO₂. Isto faz com que o custo exergético unitário e as emissões de CO₂ dos produtos das diferentes unidades da refinaria dependam desses dados. Com o objetivo de automatizar o cálculo dos custos exergéticos unitários para as unidades de destilação combinada, craqueamento catalítico

fluidizado, coqueamento retardado e hidrotratamento, Silva (2013) desenvolveu a Eq. (5.7), a qual é função de ambos os custos do gás natural e o óleo cru que alimentam a refinaria:

$$c_{prod} = f(c_{GN}, c_{OC}) = a_1 + a_2 \cdot (c_{OC}) + a_3 \cdot (c_{OC})^2 + a_4 \cdot (c_{GN}) + a_5 \cdot (c_{GN})^2 + a_6 \cdot (c_{GN}) \cdot (c_{OC}) + a_7 \cdot (c_{GN}) \cdot (c_{OC})^2 + a_8 \cdot (c_{GN})^2 \cdot (c_{OC}) + a_9 \cdot (c_{GN})^2 \cdot (c_{OC})^2 \quad (5.7)$$

Na Tabela 5.31 apresentam-se as constantes a_i utilizadas na Eq. (5.7). A faixa de operação dessa correlação é $1,000 < c_{OC} < 1,015$ para o óleo cru, e $1,000 < c_{GN} < 1,100$ para o gás natural.

Tabela 5.31. Constantes para o cálculo dos custos exergéticos unitários dos produtos das diferentes unidades de processamento, Eq.(5.7) (SILVA, 2013).

Processo	Destilação Combinada (DE)	Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)	Coqueamento Retardado (CQ)	Hidrotratamento (HDT)
a₁	93,4408	-138,5171	159,2512	-172,0793
a₂	-185,4621	277,1217	-316,5242	344,2246
a₃	93,0458	-137,5335	158,3388	-171,0820
a₄	-175,6818	259,7677	-295,4501	321,1792
a₅	82,5858	-121,8051	137,0634	-149,8654
a₆	350,6167	-517,6915	589,2215	-640,4222
a₇	-174,9364	257,9236	-293,7706	319,2807
a₈	-164,8217	242,7506	-273,3586	298,8663
a₉	82,2357	-120,9443	136,2930	-148,9998

Sendo que alguns produtos são produzidos em diferentes unidades de processamento, seu custo é calculado fazendo uma média ponderada dos custos das unidades de onde procedem. Por exemplo, no caso da gasolina, 100% da produção vem da unidade de craqueamento catalítico fluidizado, assim seu custo exergético unitário se calcula com base na Eq. (5.7) e as constantes que se apresentam na segunda coluna da Tabela 5.31. Porém, no caso do óleo combustível, produzido em ambas as unidades de destilação combinada e coqueamento retardado, os custos exergéticos unitários calculados usando a Eq. (5.7) devem ser ponderados de acordo com as porcentagens apresentadas na Tabela 5.32, e em seguida somados.

Tabela 5.32. Porcentagens para a ponderação dos custos exergéticos unitários dos produtos nas diferentes unidades de processamento (SILVA, 2013).

Combustível	DE (%)	FCC (%)	CQ (%)	HDT (%)
Diesel	85,63	14,37	0,00	0,00
Óleo Combustível	53,53	0,00	46,47	0,00
Gasolina	0,00	100	0,00	0,00
Diesel Hidrotratado	0,00	0,00	0,00	100

DE: Destilação combinada; FCC: Craqueamento catalítico fluidizado; CQ: Coqueamento retardado; HDT: Unidade de Hidrotratamento.

Alguns combustíveis, tais como o diesel e o óleo combustível, são utilizados nas diferentes rotas da geração de energia elétrica na matriz nacional. Outros combustíveis, como a gasolina e o diesel hidrotratado, são fornecidos ao setor de transporte e seus resultados serão retomados em outras seções.

Um procedimento análogo pode ser desenvolvido para o custo exergético unitário das emissões de CO₂. A partir da Eq.(5.8) e dos coeficientes dados pela Tabela 5.33, pode-se determinar as emissões de CO₂ para cada um dos combustíveis listados anteriormente:

$$c_{CO_2} = f(c_{GN,CO_2}, c_{OC,CO_2}) = a_1 + a_2 \cdot (c_{OC,CO_2}) + a_3 \cdot (c_{OC,CO_2})^2 + a_4 \cdot (c_{GN,CO_2}) + a_5 \cdot (c_{GN,CO_2})^2 + a_6 \cdot (c_{GN,CO_2}) \cdot (c_{OC,CO_2}) + a_7 \cdot (c_{GN,CO_2}) \cdot (c_{OC,CO_2})^2 + a_8 \cdot (c_{GN,CO_2})^2 \cdot (c_{OC,CO_2}) + a_9 \cdot (c_{GN,CO_2})^2 \cdot (c_{OC,CO_2})^2 \quad (5.8)$$

Tabela 5.33. Constantes para o cálculo das emissões de CO₂ para os produtos das diferentes unidades de processamento, Eq.(5.8) (SILVA, 2013).

Processo	Destilação Combinada (DE)	Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)	Coqueamento Retardado (CQ)	Hidrotratamento (HDT)
a ₁	0,0011	0,0115	0,0035	0,0076
a ₂	1,0269	0,9899	1,1648	1,1303
a ₃	364,5906	421,1367	-710,4648	-390,2554
a ₄	-0,0004	0,0069	-0,0102	0,0357
a ₅	-1,1659	-1,0456	2,0046	0,9763
a ₆	-25,3508	23,9444	-18,8234	-21,4203
a ₇	-215929,3732	-254150,7502	426979,2599	236189,5412
a ₈	6260,9567	-3360,6618	942,1338	3361,1547
a ₉	34093217,9952	41497369,8406	-68758608,6033	-38839005,7698

Estes coeficientes são válidos para a faixa de emissões de CO₂ entre $0,000 < c_{OC} < 0,001$ para o óleo cru, e $0,000 < c_{GN} < 0,005$ para o gás natural. Quando um produto é produzido em mais de uma unidade de processamento, o critério para ponderar as emissões de CO₂ é o mesmo seguido para o custo exergético unitário, e se baseia também nas porcentagens dadas na Tabela 5.32.

Dado que nas etapas precedentes à refinaria foi consumida certa quantidade de energia renovável, proveniente da eletricidade gerada na matriz elétrica nacional, especificamente no transporte do óleo cru por oleoduto, se espera que exista uma diferença entre o custo exergético não renovável e o custo exergético total dos produtos da refinaria, embora bastante pequena.

5.7.5. Etapa da geração de energia elétrica nas usinas termelétricas a óleo combustível e gás natural.

Dois dos combustíveis produzidos na refinaria, especialmente o óleo diesel e o óleo combustível, são usados em outras rotas de produção bem como para produção de energia elétrica. Por sua vez a energia elétrica produzida nas usinas termelétricas e distribuída no

sistema interligado é consumida nas *etapas de fornecimento* desses combustíveis. Desta forma o cálculo do custo exergético da eletricidade deve ser feito por meio de um método iterativo.

Para a análise da geração de eletricidade usando derivados do petróleo, duas usinas de potência foram consideradas, uma usina termelétrica a óleo combustível e outra a gás natural. As principais características destas usinas são sintetizadas na Tabela 5.34.

Tabela 5.34. Parâmetros selecionados para as usinas termelétricas baseadas em derivados do petróleo.

Parâmetro	Óleo Combustível	Gás natural
η_{en} (%)	40,0	45,5
η_{ex} (%)	37,5	44,1
Tecnologia	MCI*	TG/CC**
Potência (MW)	1520	2670
Consumo de Combustível (kg/s)	91,18	123,97
PCI (MJ/kg)	41,67	47,33
φ	1,0653	1,0325
Exergia Química (MJ/kg)	44,40	48,87
Teor de Carbono no combustível (% massa)	87,58	75,30
Potência fornecida pelo combustível (GW)	3,80	5,87
Emissões diretas de CO ₂ (g/kJ _{ele})	0,19265	0,12819

* Motores de combustão interna do ciclo Diesel.

** Foi considerada a eficiência média para um ciclo de turbina a gás convencional (38%) e um ciclo combinado (53%).

5.7.6. Etapa de construção da usina termelétrica.

Como apenas uma pequena parte dos combustíveis produzidos na refinaria destina-se à produção de eletricidade, só uma porcentagem muito pequena dos consumos exergéticos usados na construção da plataforma *offshore* e a refinaria deveria ser carregada aos custos dos combustíveis usados na geração de eletricidade. Portanto, os consumos exergéticos nas etapas de construção da plataforma e a refinaria serão carregados às correntes produzidas no processo de refino que não são destinadas à geração de energia elétrica, por exemplo, os combustíveis veiculares. Ainda, devido à pouca informação relacionada na literatura, foi considerado que o consumo exergético na construção das usinas termelétricas a gás natural e óleo combustível é igual ao utilizado para a usina termelétrica a carvão, e assim $r_{NR}=0,0168\text{kJ/kJ}_{ele}$ (diesel e eletricidade) e $r_T=0,0202\text{ kJ/kJ}_{ele}$.

5.8. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ das rotas de produção de eletricidade.

Como resultado das análises anteriores, na Tabela 5.35 apresentam-se os custos exergéticos totais e não renováveis, e as emissões de CO₂ para as diferentes correntes representadas na matriz elétrica brasileira (Fig. 5.2). Estes custos foram calculados iterativamente já que a eletricidade e os combustíveis processados são consumidos na sua própria produção. Os custos exergéticos unitários das fontes de energia primárias que entram no ciclo iterativo são

considerados iguais à unidade. Isso supõe que o minério de urânio e de carvão, o petróleo e o gás natural do poço, a biomassa, a energia potencial d'água e a energia cinética do vento, ingressam ao volume de controle da matriz elétrica brasileira no seu estado natural. A partir desse ponto, os custos exergéticos são acumulados começando desde a extração ou obtenção do combustível e terminando na etapa da geração da eletricidade, o que pode ser definido como uma análise do tipo “berço-a-rede-interligada” (*cradle-to-grid*). Os custos exergéticos não renováveis permitem comparar a intensidade do uso de combustíveis com reservas não renováveis ou limitadas, de modo que, em certa medida, podem ser interpretados como um grau da renovabilidade dos processos, representando a exergia não renovável necessária para produzir uma unidade de eletricidade.

Tabela 5.35. Custo exergético unitário total e não renovável e emissões de CO₂ para cada um dos fluxos representados na matriz elétrica brasileira, Fig. 5.2.

Fluxo	1	2	3	4	5	6	7	8	9a	9b
c _{NR} (kJ/kJ)	1,0000	0,0344	1,0000	0,0022	0,0000	0,0159	0,0590	0,4013	1,0060	1,0250
c _T (kJ/kJ)	1,0000	2,2589	1,0000	1,2236	1,0000	1,0159	1,0590	6,8000	1,0060	1,0250
c _{CO2} (g/kJ)	0,0000	0,0008	0,0000	0,0012	0,0000	0,0009	0,0040	0,0269	0,0006	0,0006
Fluxo	10a	10b	11	12	13	14a	14b	15	16	17
c _{NR} (kJ/kJ)	1,0075	1,0550	1,0496	1,0550	1,0374	2,8123	2,4136	1,0000	1,0071	1,0078
c _T (kJ/kJ)	1,0082	1,0550	1,0504	1,0550	1,0382	2,8178	2,4288	1,0000	1,0122	1,0129
c _{CO2} (g/kJ)	0,0007	0,0023	0,0029	0,0023	0,0033	0,2016	0,1345	0,0000	0,0005	0,0005
Fluxo	18	19	20	21	22	23	24	25		
c _{NR} (kJ/kJ)	3,1727	1,0000	1,0215	1,0409	3,0900	2,4026	0,3328	1,0000		
c _T (kJ/kJ)	3,1919	1,0000	1,0386	1,0582	3,1415	2,5519	1,7956	1,0000		
c _{CO2} (g/kJ)	0,2479	0,0000	0,0014	0,0026	0,0076	0,1490	0,0174	0,0000		

Na Tabela 5.35, os fluxos 9a e 9b correspondem ao óleo cru e ao gás natural, respectivamente, produzidos na plataforma *offshore*. O fluxo 10a corresponde ao óleo cru transportado e o fluxo 10b ao gás natural transportado, ambos até a refinaria. Por último, o fluxo 14a corresponde à eletricidade produzida na usina termelétrica a óleo combustível e o 14b está relacionado com a eletricidade produzida na usina termelétrica a gás natural.

Os custos exergéticos unitários renováveis, não renováveis e totais, assim como as emissões de CO₂ para a eletricidade produzida em cada uma das rotas representadas na Fig. 5.2 (fluxos 2, 4, 8, 14, 18, 22, 24) são resumidos na Tabela 5.36. Na última linha dessa tabela apresenta-se uma média ponderada dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ para a eletricidade produzida na matriz elétrica brasileira. Estes resultados são representados graficamente na Fig. 5.8.

Tabela 5.36. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ para a eletricidade produzida na matriz energética brasileira

Usina	Participação (%)	c _{NR} (kJ/kJ _e)	c _R (kJ/kJ _e)	c _T (kJ/kJ _e)	Emissões de CO ₂ (gCO ₂ /kWh)
Term. a Carvão	1,40%	3,1727	0,0192	3,1919	892,33
Term. a Óleo Combustível	2,50%	2,8123	0,0055	2,8178	725,67
Term. a Gás Natural	4,40%	2,4136	0,0152	2,4288	484,11
Usina a Biomassa	6,60%	0,4013	6,3987	6,8000	96,78
Usinas Nucleares	2,70%	3,0900	0,0515	3,1415	27,54
Fazendas Eólicas	0,50%	0,0344	2,2245	2,2589	3,00
Usinas Hidrelétricas	81,90%	0,0022	1,2214	1,2236	4,33
Matriz Elétrica Brasileira	Ponderado	0,3328	1,4627	1,7956	62,63

Como pode ser visto da Fig. 5.8, o maior custo exergético unitário não renovável para a eletricidade produzida nas diferentes rotas corresponde àquele das usinas nucleares e termelétricas a carvão, principalmente devido à baixa eficiência média de geração considerada para cada usina (35% e 32%, respectivamente). Para as usinas nucleares, a influência da matriz elétrica europeia, baseada principalmente em fontes não renováveis, faz com que o valor do custo exergético não renovável seja bastante maior do que outras tecnologias como as termelétricas a óleo combustível e a gás natural. Pode-se observar também que os custos exergéticos renováveis para tecnologias que utilizam fontes não renováveis são quase desprezíveis e basicamente vem do uso da energia elétrica.

Como esperado, as maiores emissões de CO₂ estão relacionadas com as usinas a carvão, seguidas pelas usinas a óleo combustível. As emissões de CO₂ devidas às usinas termelétricas a gás natural são menores que as anteriores, devido a uma maior relação hidrogênio/carbono (H/C) do combustível e às maiores eficiências de geração das usinas de ciclo combinado. Por outro lado, os custos exergéticos unitários não renováveis assim como as contribuições das fazendas eólicas e das usinas hidrelétricas às emissões de gases de efeito estufa da matriz elétrica brasileira são praticamente desprezíveis, sempre que as emissões reportadas no trabalho de Ribeiro e Silva (2010) sejam adotadas.

Figura 5.8. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ para as diferentes fontes de geração de eletricidade (FLÓREZ-ORREGO *et al*, 2013).

Embora as usinas a biomassa apresentem o maior custo exergético unitário para a eletricidade produzida, somente 6% desse custo é não renovável. Esse fato, adicionado à alta participação da hidroeletricidade, conduz a menores valores para o custo exergético unitário, as emissões de CO₂ e o consumo de fontes de exergia de caráter não renovável na matriz elétrica brasileira. Para efeitos de comparação, a matriz elétrica europeia emite 462 gCO₂/kWh, enquanto que a matriz elétrica mundial, representada por 84% da eletricidade total produzida no mundo, causa emissões de gases de efeito estufa de cerca de 721 gCO₂/kWh (ITTEN *et al*, 2012). Dados reportados pelo Balanço Energético Nacional (2012) estimam que as emissões da matriz elétrica chinesa e dos Estados Unidos são 743 e 508 gCO₂/kWh, respectivamente. Em conclusão, para produzir 1TWh, o setor elétrico brasileiro emite 8 vezes menos do que o setor elétrico norte-americano, 5 vezes menos que o europeu e 12 vezes menos do que o chinês.

Para fins de comparação, na Tabela 5.37 mostram-se os resultados obtidos para as emissões de CO₂ decorrentes da produção da eletricidade brasileira e os intervalos de emissão reportados na literatura para as diferentes fontes energéticas (Weisser, 2007; Lenzen *et al*. 2006). Outros autores reportam a faixa de emissões da geração de eletricidade nas usinas nucleares entre 5-24 gCO₂/kWh (WNA, 1999a; DONES *et al*, 2004).

Tabela 5.37. Comparação das emissões de CO₂ da eletricidade brasileira obtidas neste trabalho com as reportadas na literatura (Weisser, 2007; Lenzen *et al.* 2006).

Usina	Neste trabalho	Literatura
	Emissões de CO ₂ (gCO ₂ /kWh)	Emissões de CO ₂ (Min-Max) (gCO ₂ /kWh)
Term. a Carvão	892,33	760-1280
Term. a Óleo Combustível	725,67	520-1200
Term. a Gás Natural	484,11	400-800
Usina a Biomassa	96,78	40-100
Usinas Nucleares	27,54	4-28
Fazendas Eólicas	3,00	8-32
Usinas Hidrelétricas	4,33	0-36

Da Tabela 5.37, observa-se que a grande maioria dos resultados obtidos neste trabalho se encontra dentro da faixa dos valores preditos pelas referências na literatura. Algumas discrepâncias ainda persistem para as fazendas eólicas, provocadas, entre outros fatores, pelo consumo de energia adicional e às emissões de CO₂ relacionadas com o armazenamento e transmissão da eletricidade, que não foram consideradas neste estudo.

Desta forma, o fator médio de emissões de CO₂ obtido neste trabalho para a geração de energia elétrica brasileira pode ser usado quando o objetivo for quantificar as emissões de CO₂ devidas ao uso final da energia elétrica em diferentes aplicações. O valor obtido também fornece uma alternativa aos fatores de emissão reportados pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCT, 2012), que variam entre 25 e 52 gCO₂/kWh para o período 2006-2012, sem incluir as emissões decorrentes dos processos a montante e a jusante das rotas de geração de energia elétrica. Por outro lado, o Plano Nacional de Energia 2030 (EPE, 2010), realizado pela Empresa de Pesquisas Energéticas - EPE, e usado como referência para os estudos da expansão do setor de geração de potência, considera fatores de emissão para 2010 que nunca foram observados anteriormente (94gCO₂/kWh). Entretanto nos resultados do estudo do Centro de Estudos Estratégicos (CGEE, 2012) se reporta uma diminuição das emissões para um valor de 79gCO₂/kWh em 2030, justificado pelo incremento projetado da participação das usinas hidrelétricas. De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN, 2012), por apresentar elevada participação de insumos renováveis, para produzir um kWh, o setor elétrico brasileiro emitiu 56-64 gCO₂, em média, no ano de 2011. Por último, Macedo *et al.* (2008) reportaram emissões de CO₂ relacionadas à geração de potência em 2006 para a região Sul-Leste e Centro-Oeste, variando entre 78-180gCO₂ por kWh. Agora, considerando o máximo valor das emissões de CO₂ reportado por Gagnon e colaboradores (GAGNON *et al.*, 2002), como consequência do alagamento do solo nas zonas tropicais, 340 gCO₂/kWh, poder-se-iam incrementar as emissões da geração da energia elétrica brasileira até um valor de 337,85 gCO₂/kWh, próximo do valor obtido para a geração termelétrica a gás natural (484,11 gCO₂/kWh) e pela metade do valor calculado para a geração termelétrica a óleo combustível (725,67 gCO₂/kWh). Aspecto que certamente merece maior atenção.

6. ANÁLISE DA PRODUÇÃO DOS DERIVADOS DO PETRÓLEO E DO GÁS NATURAL.

Atualmente o petróleo é um importante recurso energético que oferece à sociedade moderna uma grande variedade de produtos e serviços. De fato, atualmente, um pouco menos da metade da matriz energética brasileira ainda depende dos derivados do petróleo (38,6%) e o gás natural (10,1%) (BEN, 2012). Nos dois choques do petróleo, em 1973 e 1979, o Brasil sofreu o impacto da elevação em 400% dos preços deste recurso, principalmente porque havia uma forte dependência, materializada na importação de 80% do óleo bruto então consumido no país (LOBÃO, 2012). Foi naquele momento que os derivados da cana de açúcar começaram a ter um papel importante na matriz energética brasileira, passando de 5% em 1970 até 16% em 2012 (BEN, 2012), fazendo com que a participação de fontes renováveis visibilizasse a obtenção da autossuficiência energética. Contudo, dita autossuficiência não é garantida no longo prazo, devido à baixa qualidade do petróleo brasileiro (maior parte das reservas é de petróleo pesado), sendo ainda necessária a importação de óleo leve para a produção de outros produtos (GOLDEMBERG; LUCON, 2007). As reservas do pré-sal, localizadas como indicado pelo nome abaixo da camada de sal (até 2 km de espessura), com hidrocarbonetos leves e gás natural, podem mudar o perfil das reservas, reduzindo as importações desses *commodities* (PINHO, 2010). A descoberta de petróleo no pré-sal ocorreu em 2006, no campo de Lula, na bacia de Campos, e em setembro de 2008, a Petrobras começou a explorar o petróleo da camada pré-sal. Se forem confirmadas as estimativas da quantidade de petróleo da camada do pré-sal brasileiro, o país poderá se transformar, futuramente, em um dos maiores produtores e exportadores de petróleo e derivados do mundo. Porém, os investimentos deverão ser altíssimos, pois, em função da profundidade das reservas, a tecnologia aplicada deverá ser de alto custo (PINHO, 2010).

Uma parte significativa da energia consumida na produção dos derivados do petróleo é gasta nos processos de extração e separação primária e no transporte do óleo cru e o gás natural, os quais foram estudados na seção 5.7. Essa informação será retomada brevemente neste capítulo. A seguir, apresenta-se uma breve descrição dos processos envolvidos na produção dos combustíveis derivados do petróleo em uma refinaria, aplicando a teoria exergoeconômica para distribuir de forma racional os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ entre os produtos. Além disso, descreve-se os processos de tratamento e desidratação do gás natural utilizado como combustível veicular em motores do ciclo Otto.

6.1. Etapas de extração, separação primária e transporte do óleo cru e gás natural.

Atualmente no Brasil, o processo de produção dominante é *offshore*, com aproximadamente 80% do petróleo brasileiro sendo produzido na bacia de Campos (SILVA, 2013). O processo consiste na extração da mistura dos poços produtores e na posterior separação em água, óleo cru e gás natural, para depois transportá-los até a base em terra e, por último, até a refinaria. A partir dos resultados obtidos na análise exergética feita na seção 5.7, e aplicando a metodologia proposta no capítulo 4, podem ser determinados os custos exergéticos unitários renováveis e não renováveis, e as emissões de CO₂ associadas às correntes que atravessam as

diferentes etapas (extração, separação primária e transporte) até que atingir o processo de refino, de acordo com o esquema que se mostra na Fig. 6.1.

Figura 6.1. Diagrama de blocos para o cálculo dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ das diferentes correntes na rota de produção dos derivados do petróleo e gás natural.

As correntes de óleo cru e de gás natural que atravessam as diferentes etapas denominam-se de acordo com a etapa de donde procedem, em outras palavras, quando o óleo cru e o gás natural são nomeados com as letras “ES” indica-se que as correntes saem do processo de extração e separação primária, entretanto se seguidos das letras “TM” e “TT” representa as correntes procedentes das etapas de transporte marítimo e terrestre, respectivamente. Estes último dados são utilizados como valores de entrada na análise exergoeconômica da refinaria e se reportam na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ das diferentes correntes ao longo da rota de produção dos derivados do petróleo e gás natural.

Corrente	c_T (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ)
Petróleo	1,0000	1,0000	0,000000
Óleo Cru - ES	1,0060	1,0060	0,000600
Gás Natural - ES	1,0250	1,0250	0,000600
Óleo Bunker	1,0504	1,0496	0,002900
Óleo Cru – TM	1,0073	1,0073	0,000700
Eletricidade ¹	1,7956	0,3328	0,017400
Água	1,0000	0,0000	0,000000
Diesel p/Construção	1,0382	1,0374	0,003300
Óleo Cru – TT	1,0082	1,0075	0,000700
Gás Natural – TT	1,0550	1,0550	0,002300

¹ Tomada da matriz elétrica brasileira.

6.2. Etapa de refino de óleo cru.

A análise exergética da etapa de refino esta baseada nos trabalhos desenvolvidos por Silva (2013) e Silva e Oliveira Jr (2012) para uma refinaria típica, classificada dentro do esquema de coqueamento retardado e craqueamento catalítico, como se mostra na Fig. 6.2. Esses autores desenvolveram a análise exergética e exergoeconômica e a alocação das emissões de CO₂ da REPLAN, a maior refinaria no Brasil, com uma capacidade de processamento de até 415000 barris por dia. Na Fig. 6.3 se mostra a planta síntese utilizada na análise exergética e exergoeconômica da refinaria. Na Tabela 6.2 listam-se as diferentes correntes e suas

propriedades, assim como os valores calculados para os custos exergéticos unitários e emissões de CO₂.

Figura 6.2. Configuração básica de uma refinaria de petróleo (SILVA, 2013).

Uma mistura de óleo cru com grau API 28 ingressa na unidade de destilação combinada (corrente 1, Fig. 6.3), onde inicialmente acontece a dessalgação usando água retificada, para em seguida prosseguir para a destilação atmosférica. O resíduo da destilação atmosférica é enviado para a destilação a vácuo, onde este processo ocorre a temperaturas moderadas. O resíduo da destilação a vácuo é enviado à unidade de coqueamento retardado (CQ) onde os produtos mais leves e o coque são produzidos. Neste esquema de refino, encontra-se também o processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), alimentado com uma mistura de nafta e gasóleo produzidos nas unidades de destilação combinada (DE) e coqueamento retardado (CQ). Produtos como gasolina (GLN), gás liquefeito de petróleo (GLP), óleo leve de reciclo (OLR) e óleo decantado (ODEC) são produzidos nessa unidade. Na unidade de coqueamento retardado são produzidos também gasóleos que alimentam a unidade de hidrotratamento (HDT). Esta última é necessária para reduzir o percentual de enxofre das correntes produzidas (diesel hidrotratado, S<10ppm), requerendo o fornecimento de hidrogênio, produzido por meio do processo de reforma a vapor do gás natural (SMR – *Steam Methane Reforming Process*) em uma unidade de geração de hidrogênio (UGH). A unidade de tratamento de água ácida (UTAA) é a responsável pela remoção do enxofre da água e dos vapores condensados, produzindo o gás ácido que é tratado na unidade de recuperação de enxofre (URE); esta última, por sua vez, tem como resíduo o enxofre elementar. Uma planta de utilidades (UT) é usada para fornecer vapor a três níveis diferentes (4, 14 e 40 bar), eletricidade, energia mecânica e água a diferentes níveis de pressão para as unidades de processo (SILVA, 2013). A seguir, se detalham as características de cada unidade.

Figura 6.3. Planta síntese de uma refinaria de petróleo. Adaptado de Silva (2013).

6.2.1. Unidade de destilação combinada (DE).

O volume de controle considerado para a destilação combinada engloba três processos: dessalinização, destilação atmosférica e destilação a vácuo. O processo de dessalinização é o primeiro processo na destilação combinada. Neste, mistura-se água de dissolução no óleo cru com o fim de dissolver os sais remanescentes da separação primária, e depois a água salgada, ou salmoura, é separada por meio de separadores eletrostáticos. Após a dessalinização e o preaquecimento (feito mediante a troca de calor com os produtos que saem da unidade), o óleo cru é enviado a uma coluna de *pre-flash*, onde as frações leves são removidas de modo que a coluna e o forno principal podem ser projetados só para as frações pesadas. Depois que saem da coluna de *pre-flash*, as frações pesadas são enviadas ao forno e aquecidas até temperaturas próximas a 400°C. Na torre de destilação é injetado vapor para separar o resíduo e reduzir a pressão parcial dos componentes (SILVA, 2013).

O resíduo da destilação atmosférica é então enviado à torre de destilação a vácuo na qual, como seu nome o indica, é gerado um vácuo parcial para destilar a mistura a uma temperatura menor do que seu ponto de ebulição atmosférico. Na destilação a vácuo ocorrem temperaturas próximas a 400°C e pressões sub-atmosféricas entre 30 e 100mbar, sendo possível extrair mais produtos leves sem elevar a temperatura acima dos níveis de decomposição química, o que é indesejável nessa fase do refino (SILVA, 2013). Na unidade de destilação a vácuo obtém-se gasóleo leve e pesado, e resíduo de vácuo. Este último se utiliza principalmente para alimentar a unidade de coqueamento retardado (CQ), onde se produzem mais produtos leves e coque. Dependendo da sua natureza, o resíduo de vácuo também pode ser usado como matéria prima para produzir asfaltos (ABADIE, 2002). O óleo bunker, produto do fundo da destilação a vácuo, é diluído com óleo diesel a fim de atingir a viscosidade adequada, e pode ser usado como combustível para navios de grande porte, como os navios petroleiros (REFAP, 2013b).

6.2.2. Unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC).

O craqueamento catalítico fluidizado é um processo de conversão química que utiliza um catalisador tipo zeolita. A alimentação deste processo é uma mistura de gasóleo e nafta produzida pelos processos de destilação combinada e o coqueamento retardado, enquanto os produtos são correntes de alto valor, tais como gasolina (GLN) e gás liquefeito de petróleo (GLP) (SILVA *et al*, 2012). O coque de catalisador, que é o coque que se adere à superfície desse material, é impuro. Porém, devido a sua alta temperatura de queima e baixo teor de cinza (embora alto teor de enxofre), é um bom combustível para geradores elétricos baseados em caldeiras de carvão. Além disso, o gás obtido do processo de regeneração do catalisador é um gás a alta temperatura, rico em monóxido de carbono, usado na caldeira para gerar vapor. Esse gás representa uma fração importante da energia consumida na refinaria (SILVA, 2013).

O processo de regeneração catalítica é a principal fonte de energia para as reações endotérmicas presentes no processo. O catalisador, regenerado ao queimar o coque, é misturado a alta temperatura (700°C) no fundo do *riser* junto com a alimentação.

Na unidade de FCC, são produzidas outras frações. A primeira, e mais leve, é conhecida como Óleo Leve de Reciclo (LCO), cuja faixa de destilação é compatível com a do óleo diesel e ao qual é adicionado, sempre que seu teor de enxofre o permita. Outra fração, mais pesada, é conhecida como Óleo Clarificado ou Decantado (ODEC), a qual pode ser utilizada como matéria prima para a obtenção de negro de fumo (usado em borrachas) ou coque de petróleo (usado em eletrodos de grafite), o pode ser adicionada aos óleos combustíveis (TOMAZI, 2013).

6.2.3. Unidade de coqueamento retardado (CQ).

O coqueamento retardado é um processo de craqueamento térmico. Nesse processo, o resíduo de vácuo é pré-aquecido a temperaturas próximas de 350°C, de modo que as frações mais leves não são enviadas ao forno principal. As frações mais pesadas atravessam o forno principal e saem a temperaturas próximas a 500°C. A parte não evaporada é enviada aos tambores onde ficam pelo tempo necessário para o coqueamento. A quantidade de coque produzido é função do Resíduo de Carbono Conradson (CCR) na alimentação. Devido a que este é um processo intermitente, vários tambores são usados em paralelo, de modo que enquanto um está coqueando os demais podem estar sendo preenchidos (SILVA, 2013). Enquanto o coque tem uma razão muito baixa de H/C, outras correntes que saem do coqueamento retardado têm maior relação de H/C, pelo que a função principal da unidade de coqueamento retardado é incrementar a qualidade e rendimento das frações leves por meio da remoção do coque.

O coque verde de petróleo é um produto sólido obtido a partir do craqueamento de óleos residuais pesados. É tido como o derivado do petróleo com o maior potencial de utilização industrial. Pode ser utilizado no setor da siderurgia, cimento, termoelétricas a carvão, ferro-gusa, fundição de não ferrosos, cerâmicos, gaseificação entre outros. O tipo esponja é o mais comum em todo o mundo, atingindo cerca de 90% da produção mundial e é aquele produzido pelas unidades da Petrobras (REFAP, 2013a).

6.2.4. Unidade de geração de hidrogênio (UGH).

O hidrogênio poderia ser considerado como um combustível sustentável, especialmente para o setor de transporte, sempre que for gerado usando fontes renováveis (CRUZ, 2010). No entanto, outros autores afirmam que a economia do hidrogênio para o transporte rodoviário tem um baixo retorno da energia investida na cadeia de produção, distribuição e uso final, mesmo se usando fontes renováveis ou sendo utilizado em células combustíveis, o que acarreta um maior impacto ambiental comparado com a economia de hidrocarbonetos líquidos sintéticos (ELIASSON; BOSSEL, 2002). Contudo, é provável que em um futuro o uso do hidrogênio como combustível no setor de transporte, bem por meio de células combustíveis ou motores de combustão interna, desempenhe um rol importante devido à depleção do óleo e o aumento dos níveis de gases de efeito estufa na atmosfera (CRUZ; OLIVEIRA JR, 2008).

Industrialmente, o hidrogênio pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes primárias que podem ser classificadas em três segmentos distintos: processos térmicos

(reforma de hidrocarbonetos leves ou oxidação parcial de hidrocarbonetos), processos eletrolíticos e processos fotolíticos (CRUZ, 2010). Por razões de nível tecnológico, o primeiro segmento é o mais representativo, enquanto os demais possuem um alto custo operacional ou ainda se encontram em fase experimental. De fato, aproximadamente 90% do hidrogênio é produzido a partir de fontes fósseis, como o reformado com vapor ou oxidação parcial do metano e a gaseificação do carvão, sendo utilizados em menor escala a gaseificação da biomassa e a eletrólise da água (BEER *et al*, 2001).

O processo de reforma é um processo catalítico usualmente representado por duas reações químicas, mostradas nas equações (R.6.1) e (R.6.2). A primeira é uma reação endotérmica na qual o metano e outros hidrocarbonetos contidos no gás natural são convertidos em *syngas* ou gás de síntese (mistura de CO e H₂) por reação com o vapor em presença de um catalisador a base de níquel, em um forno reformador. Este processo é operado entre 800-870°C e 2,2-2,9MPa. A segunda reação é uma reação exotérmica conhecida como reação de *shift*, usada para converter o CO remanescente em mais H₂ e CO₂ (BEER *et al*, 2001).

Depois que essas reações têm lugar, a purificação do hidrogênio é feita por um sistema de adsorção por balanço da pressão, PSA (*Pressure Swing Adsorption system*)¹⁷, o qual permite obter um hidrogênio com 99,9% de pureza. A unidade de geração de hidrogênio da refinaria estudada em este trabalho esta baseada nas pesquisas de Cruz e Oliveira Jr (2008) para uma planta síntese que utiliza o processo de reforma de gás natural, projetada para produzir até 1.200.000 Nm³/dia de hidrogênio. O diagrama simplificado do processo de produção de hidrogênio a partir do gás natural incorporando a purificação PSA é mostrado na Fig. 6.4.

Figura 6.4. Diagrama simplificado do processo de produção de hidrogênio a partir do gás natural, incorporando a purificação PSA. Adaptado de Beer *et al*. (2001).

¹⁷ O PSA é um processo usado para separar espécies de uma mistura de gases sob o efeito da pressão, de acordo com as características moleculares e sua afinidade com um material adsorvente. Usa-se na remoção do dióxido de carbono (CO₂) como o último passo na síntese de hidrogênio nas refinarias e na produção de amônia. Além disso, utiliza-se na remoção do sulfeto de hidrogênio (H₂S) nas correntes de hidrotratamento.

6.2.5. Unidade de hidrotratamento do diesel (HDT).

O hidrotratamento é um processo que usa um catalisador Co-Mo/base alumina. Com o catalisador se pretende remover os contaminantes, principalmente sulfetos, das correntes de óleo diesel. O catalisador também incrementa o número de cetano do diesel enquanto as ligações duplas são partidas em ligações simples (SILVA, 2013). A reação que descreve dito processo mostra-se na Eq. (R.6.3).

Na alimentação, o diesel e o hidrogênio são misturados e aquecidos em um forno. A mistura é enviada a um reator, e em seguida os produtos vão a um separador onde a fração gasosa é separada. A corrente gasosa é dirigida a um depurador de amina onde o gás ácido é separado e enviado a uma unidade de recuperação de enxofre enquanto o H_2 é reciclado.

6.2.6. Unidade de tratamento de água ácida (UTAA).

A água ácida é produzida principalmente pelo contato com os hidrocarbonetos, devido a que o vapor é usado para diminuir a pressão parcial dos componentes. A água também é usada na limpeza e no descoqueamento (remoção de acúmulos e borras), pelo qual grandes quantidades de água ácida são produzidas. Embora essa água seja chamada “água ácida”, esta tem um pH próximo a 9 e só é chamada de “ácida” por seu cheiro característico (SILVA, 2013). Essa água é enviada a uma torre de retificação, onde se mistura com vapor para remover os contaminantes na forma gasosa e dirigi-los para a unidade de recuperação de enxofre (ABADIE, 2002).

6.2.7. Unidade de recuperação de enxofre (URE)

Todo o gás ácido produzido na refinaria é tratado na unidade de recuperação de enxofre. O processo, composto por uma serie de reações químicas, é usualmente chamado processo de Claus. O primeiro passo, representado pelas reações (R.6.4) e (R.6.5), é altamente exotérmico, ocorrendo a temperaturas acima de 850°C . Essa etapa é responsável por 60-70% da conversão de H_2S em enxofre elementar. No conversor catalítico acontece o restante da produção do enxofre, como é representado pela Eq. (R.6.6). O H_2S remanescente, depois da última etapa química, é incinerado. Devido a que as reações presentes neste processo são exotérmicas, seu calor de reação é usado para geração de vapor (SILVA, 2013).

6.2.8. Planta de utilidades (UT).

A planta de utilidades é composta por uma turbina a gás (TG), uma caldeira de recuperação com queima adicional de gás combustível (GC), uma caldeira de monóxido de carbono (CO) e gás combustível, uma caldeira de gás e óleo combustível (OC), uma turbina a vapor para

geração de potência elétrica (EE), quatro turbinas a vapor para geração de energia mecânica (PM), um compressor de ar, um desaereador (DEA), três bombas, um pré-aquecedor, uma torre de resfriamento e uma planta de tratamento da água (TR). A configuração simplificada da planta de utilidades é mostrada na Fig. 6.5.

Figura 6.5. Configuração da planta de utilidades da refinaria. Gás Natural (GN), Vapor de Alta (VA), Média (VM) e Baixa Pressão (VB), Potência Mecânica (PM), Água Alta (AA), Média (AM) e Baixa Pressão (AB), Condensado (Cond) (SILVA; OLIVEIRA JR, 2012).

6.2.9. Unidade de transferência e estocagem.

Na unidade de transferência e estocagem os produtos refinados que não são usados na alimentação das demais unidades aguardam para sua distribuição. Utiliza-se a energia do gás natural para manter as condições de viscosidade e temperatura adequadas das diferentes frações obtidas.

A partir da aplicação da teoria exergoeconômica nas diferentes unidades do processo de produção dos derivados do petróleo, é possível obter os custos exergéticos unitários para cada corrente em cada subprocesso (SZARGUT *et al*, 1988; LOZANO; VALERO, 1993; KOTAS, 1995; LAZZARETTO, 2006; OLIVEIRA JR., 2013). Os fundamentos se especificam a seguir: em uma etapa específica do processo, o custo exergético é distribuído entre todos os produtos da etapa (principais e subprodutos) proporcionalmente a sua exergia; não é alocado custo exergético algum aos resíduos produzidos; e por último, o custo exergético dos insumos entrando no sistema é igual a sua exergia (ou é especificado, como no caso de insumos químicos e matérias primas).

6.3. Balanço de custos exergéticos para refinaria de petróleo.

Apresentam-se a seguir as equações do balanço de custos exergéticos para as diferentes unidades da refinaria, as quais são solucionadas de forma simultânea junto com as equações de balanço de massa, energia e exergia para determinar os custos exergéticos unitários dos produtos derivados do petróleo.

A análise exergoeconômica da refinaria considera as diferentes unidades de processo (DE, CQ, FCC, HDT, UGH) como se fossem responsáveis pela exergia consumida nas unidades auxiliares (UTAA, URE e a Torre de resfriamento), o que pode ser entendido como se cada uma das primeiras tivesse suas próprias unidades auxiliares e os produtos destas últimas (vapor, água retificada e enxofre) fossem também produtos das unidades de processo (SILVA, 2013), como se mostra na Fig. 6.6.

Figura 6.6. Volume de controle usado para a determinação dos custos exergéticos unitários e alocação das emissões de CO₂ nas diferentes unidades da refinaria: Águas Ácidas (AC), Gás Ácido (GA), Vapor de Média (VM) e Alta Pressão, Água Retificada (AD) (SILVA, 2013).

Sob essa premissa, usam-se os coeficientes de ponderação calculados pelas Eqs.(6.1)-(6.3) para determinar a contribuição das unidades auxiliares ao custo exergético unitário dos produtos das unidades de processo. O subscrito i refere-se a cada uma das unidades de processo de onde são enviadas as correntes de água ácida, gás ácido ou calor para as unidades auxiliares, enquanto o subscrito k refere-se ao número total de unidades de processo. Os balanços de custo exergético para cada unidade de processo podem ser expressos de forma

resumida segundo a Eq. (6.4). O subscrito j refere-se a cada uma das correntes (insumo ou produto) que atravessam o volume de controle apresentado na Fig. 6.6.

$$x_{UTAA} = \frac{m_{AC, i}}{\sum_k m_{AC, k}} \quad (6.1)$$

$$x_{URE} = \frac{m_{GA, i}}{\sum_k m_{GA, k}} \quad (6.2)$$

$$x_{Torre} = \frac{Q_i}{\sum_k Q_k} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} & \sum_j (c \cdot B)_{\text{Produto}} + (c \cdot B)_{VM} + (c \cdot B)_{VB} + (c \cdot B)_{AD} + (c \cdot B)_S - (c \cdot B)_{\text{Cond}} \\ &= x_{UTAA} \cdot \sum_j (c \cdot B)_{\text{Ins. UTAA}} + x_{URE} \cdot \sum_j (c \cdot B)_{\text{Ins. URE}} + x_{Torre} \cdot \sum_j (c \cdot B)_{\text{Ins. Torre}} \\ &+ \sum_j (c \cdot B)_{\text{Aliment.}} + \sum_j (c \cdot B)_{\text{Ins. Unidade}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

No entanto, nem o condensado nem o calor rejeitado consideram-se produtos das unidades de processo. Dessa forma, o custo exergético unitário do condensado calcula-se com base no custo dos vapores de média e baixa pressão que ingressam na unidade, de acordo com a Eq. (6.5):

$$c_{\text{Cond}} = \frac{\sum_j (c \cdot B_{VM}) + \sum_j (c \cdot B_{VB})}{\sum_j B_{VM} + \sum_j B_{VB}} \quad (6.5)$$

As equações usadas para distribuir as emissões de CO_2 entre os produtos da refinaria devem ser modificadas para incluir as emissões diretas de CO_2 como resultado dos combustíveis fósseis queimados. Essas emissões são contabilizadas no termo m_{CO_2} , definido no capítulo 4. Nesse sentido, no caso das unidades de processo, tem-se que:

$$\begin{aligned} & \sum_j (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Produto}} + (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{VM} + (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{VB} + (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{AD} + (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_S - (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Cond}} \\ &= x_{UTAA} \cdot \sum_j (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Ins. UTAA}} + x_{URE} \cdot \sum_j (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Ins. URE}} + x_{Torre} \cdot \sum_j (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Ins. Torre}} \\ &+ \sum_j (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Aliment.}} + \sum_j (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Ins. Unidade}} + m_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Para as caldeiras, aplica-se a Eq. (6.7):

$$(c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Vapor}} - (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Água}} = (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Combustível 1}} + (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Combustível 2}} + m_{\text{CO}_2(1)} + m_{\text{CO}_2(2)} \quad (6.7)$$

As emissões na turbina a gás são alocadas tanto para a turbina quanto para a caldeira de recuperação, de acordo com as Eqs. (6.8) e (6.9):

$$(c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{EE} = (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{combustível}} - (c_{\text{CO}_2} \cdot B)_{\text{Exosto}} + m_{\text{CO}_2(\text{TG})} \cdot \left(\frac{B_{\text{combustível}(\text{TG})} - B_{\text{Exosto}}}{B_{\text{combustível}(\text{TG})}} \right) \quad (6.8)$$

$$(c_{CO_2} \cdot B)_{Vapor} - (c_{CO_2} \cdot B)_{Agua} = (c_{CO_2} \cdot B)_{Combustivel\ 1} + (c_{CO_2} \cdot B)_{Combustivel\ 2} + m_{CO_2,combustivel\ j} + m_{CO_2(TG)} \cdot \left(\frac{B_{Exosto}}{B_{Combsutivel(TG)}} \right) \quad (6.9)$$

Por último, uma abordagem similar àquela usada para a turbina a gás e as caldeiras de recuperação é usada para o processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) e a caldeira a gás CO, Eqs.(6.10) e (6.11):

$$\begin{aligned} & \sum_j (c_{CO_2} \cdot B)_{Produto} + (c_{CO_2} \cdot B)_{VM} + (c_{CO_2} \cdot B)_{VB} + (c_{CO_2} \cdot B)_{AD} + (c_{CO_2} \cdot B)_S - (c_{CO_2} \cdot B)_{Cond} \\ &= x_{UTAA} \cdot \sum_j (c_{CO_2} \cdot B)_{Ins. UTAA} + x_{URE} \cdot \sum_j (c_{CO_2} \cdot B)_{Ins. URE} + x_{Torre} \cdot \sum_j (c_{CO_2} \cdot B)_{Ins. Torre} \\ &+ \sum_j (c_{CO_2} \cdot B)_{Aliment.} + \sum_j (c_{CO_2} \cdot B)_{Ins. Unidade} + m_{CO_2(CO)} \cdot \left(\frac{B_{Combustivel} - B_{CO}}{B_{Combustivel}} \right) \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$(c_{CO_2} \cdot B)_{Vapor} - (c_{CO_2} \cdot B)_{Agua} = (c_{CO_2} \cdot B)_{Combustivel\ 1} + (c_{CO_2} \cdot B)_{Combustivel\ 2} + m_{CO_2,Combustivel\ j} + m_{CO_2(CO)} \cdot \left(\frac{B_{CO}}{B_{Combustivel}} \right) \quad (6.11)$$

Na Tabela 6.2 resumem-se os resultados dos balanços de massa, exergia e custos exergéticos unitários para a refinaria.

Tabela 6.2. Propriedades termodinâmicas, custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ das correntes da refinaria de petróleo.

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	B _T (kW)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO₂} (gCO ₂ /kJ)
1	Óleo Cru-TT	30	6,0	315,28	14121120	44789	0,55	1,0082	1,0075	0,000700
2	Gás Natural-TT	25	1,0	2,60	127062	48870	0,00	1,0550	1,0550	0,002300
3	Água	25	1,0	195,92	9796,13	50,00	0,00	1,0000	0,0000	0,000000
4	Calor	--	--	--	3593,94	--	--	--	--	--
5	Gás Combustível	36	5,0	1,68	82617,55	49143	42,82	1,0308	1,0298	0,001645
6	Condensado	25	1,0	0,00	0,00	50,00	0,00	2,1089	2,1069	0,092114
7	Vapor Baixa	164	4,0	2,47	1855,37	50,00	701,16	1,0308	1,0298	0,001645
8	Ar Comprimido	--	--	0,3	56,63	--	--	5,0454	5,0424	0,254400
9	Gás Combustível	36	5,0	3,26	161045	49143	42,82	1,0737	1,0724	0,008195
10	Vapor Baixa	165	4,0	7,56	5678,77	50,00	701,16	1,9491	1,9474	0,080352
11	Vapor Média	292	14	10,42	10612,25	50,00	968,45	2,1944	2,1922	0,098408
12	Elettricidade	--	--	--	6690,00	--	--	3,1818	3,1801	0,162577
13	Água Industrial	25	1,0	0,00	0,00	50,00	0,00	1,8810	1,8805	0,045329
14	Água Retificada	25	1,0	28,99	1449,63	50,00	0,00	1,0727	1,0716	0,006613
15	Água Ácida	25	1,0	15,51	775,50	50,00	0,00	2,1089	2,1069	0,092114
16	Resíduo de	170	5,0	71,75	3103806	43261	56,46	1,0308	1,0298	0,001645

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	B _T (kW)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
	Vácuo									
17	Gasóleo Pesado	108	5,0	44,59	1971732	44215	19,82	1,0308	1,0298	0,001645
18	Gasóleo Leve	125	5,0	3,28	146059	44481	28,70	1,0308	1,0298	0,001645
19	Nafta Pesada	25	1,0	12,43	582209	46854	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
20	Gás Liquefeito	39	5,0	1,21	60013	49562	72,64	1,0308	1,0298	0,001645
21	Querosene	25	1,0	22,44	1037912	46253	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
22	Diesel Pesado	163	5,0	12,82	574353	44789	36,33	1,0308	1,0298	0,001645
23	Diesel Leve	125	5,0	66,18	3012217	45514	30,41	1,0308	1,0298	0,001645
24	Nafta Leve	25	1,0	20,82	988093	47465	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
25	Resíduo de Vácuo	172	5,0	25,62	1108275	43260	57,99	1,0308	1,0298	0,001645
26	Gasóleo Res. Top	25	1,0	8,43	377141	44720	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
27	Água Residual	25	1,0	11,85	592,39	50,00	0,00	1,0727	1,0716	0,006613
28	Água Ácida	25	1,0	10,70	535,00	50,00	0,00	3,8990	3,8974	0,184130
29	Água Retificada	25	1,0	7,56	378,23	50,00	0,00	1,0727	1,0716	0,006613
30	Água Retificada	25	1,0	7,15	357,25	50,00	0,00	1,0727	1,0716	0,006613
31	Água Ácida	25	1,0	9,84	491,85	50,00	0,00	2,1014	2,0993	0,091323
32	Água Ácida	25	1,0	26,67	1333,50	50,00	0,00	2,1766	2,1753	0,073087
33	Água Retificada	25	1,0	6,60	329,80	50,00	0,00	1,0727	1,0716	0,006613
34	Vapor Baixa	165	4,0	0,21	160,18	50,00	701,16	2,1944	2,1922	0,098408
35	Condensado	95	4,0	12,10	969,63	50,00	30,15	2,1940	2,1918	0,098380
36	Vapor Baixa	165	4,0	0,03	18,84	50,00	701,15	1,9491	1,9475	0,080352
37	Vapor Média	292	14	12,29	12512,94	50,00	968,45	2,1944	2,1922	0,098408
38	Gás Ácido	98	1,48	0,57	10374,35	18178	32,97	1,0727	1,0716	0,006613
39	Vapor Baixa	165	4,0	1,84	1379,41	50,00	701,16	1,4139	1,4125	0,009471
40	Vapor Média	292	14	2,03	2067,00	50,00	968,45	1,0327	1,0317	0,007307
41	Água Média	143	29	3,87	508,27	50,00	81,48	2,5523	2,5503	0,103237
42	Gás Combustível	25	6,0	0,03	1699,97	47978	260,63	1,0737	1,0724	0,008195
43	Ar Comprimido	--	--	0,30	56,63	--	--	5,0454	5,0424	0,254400
44	Gás Natural	24	30	2,52	124352	48870	464	1,0550	1,0550	0,002300
45	Água Média	143	28	3,87	508,83	50,00	81,48	2,5523	2,5503	0,103237
46	Água Alta			15,29	2143,05	50,00	90,16	2,6721	2,6701	0,110004
47	Eletricidade	--	--	--	730,00	--	--	3,1818	3,1801	0,162577
48	Gás Combustível	25	6,0	0,27	13342,32	47978	388,12	1,0737	1,0724	0,008195
49	Vapor Baixa	165	4,0	8,03	6034,82	50,00	701,16	1,5139	1,5137	0,073875
50	Condensado	95	4,0	12,96	1038,76	50,00	30,15	2,9875	2,9856	0,128881
51	Vapor Média	292	14	4,97	5061,70	50,00	968,45	2,1944	2,1922	0,098408
52	Gás Combustível	25	6,0	0,49	24020,61	47978	510,53	1,0737	1,0724	0,008195
53	Eletricidade	--	--	--	4080,00	--	--	3,1818	3,1801	0,162577
54	Ar Comprimido	--	--	0,30	56,62	--	--	5,0454	5,0424	0,254400
55	Condensado	95	4,0	15,95	1278,03	50,00	30,15	2,1766	2,1753	0,073087

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	B _T (kW)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
56	Vapor Baixa	165	4,0	1,19	893,88	50,00	701,16	1,0810	1,0799	0,010270
57	Gás Combustível	25	6,0	5,33	267255	47978	11532	1,0810	1,0799	0,010270
58	Gás CO	728	2,6	58,01	67963,71	--	--	1,0810	1,0799	0,010270
59	Vapor Média	292	14	17,03	17344,20	50,00	968,45	1,0810	1,0799	0,010270
60	Ar Comprimido	--	--	0,30	56,63	--	--	5,0454	5,0424	0,254400
61	Eletricidade	--	--	--	1716,00	--	--	3,1818	3,1801	0,162577
62	Água Média	143	28	18,22	2395,57	50,00	81,48	2,5523	2,5503	0,103237
63	Água Industrial	25	1,0	36,02	1812,17	50,00	0,00	1,8810	1,8805	0,045329
64	Gás Natural	13	4,0	0,17	8408,42	48870	100	1,0550	1,0550	0,002300
65	Potência Mecânica	--	--	--	17350,00	--	--	4,3900	4,3855	0,214656
66	Vapor Baixa	165	4,0	1,60	1201,86	50,00	701,16	1,0726	1,0715	0,003727
67	Gás Combustível	35	1,4	2,62	125787	47978	31,79	1,0726	1,0715	0,037270
68	Condensado	95	4,0	11,67	935,65	50,00	30,15	2,1014	2,0993	0,091323
69	Ar Comprimido	--	--	0,30	56,63	--	--	5,0454	5,0424	0,254400
70	Água Alta	143	117	0,09	12,05	50,00	90,16	2,6721	2,6701	0,110004
71	Gás Combustível	25	1,0	1,26	60452,28	47978	0,00	1,0737	1,0724	0,008195
72	Vapor Baixa	165	4,0	5,47	4108,85	50,00	701,16	1,9491	1,9475	0,080352
73	Vapor Média	292	14	10,41	10602,06	50,00	968,45	2,1944	2,1922	0,098408
74	Eletricidade	--	--	--	6390,00	--	--	3,1818	3,1801	0,162577
75	Condensado	95	4,0	0,0001	0,00815	50,00	31,50	1,9491	1,9475	0,080352
76	Gasóleo	25	1,0	1,50	67069,83	44713	0,00	1,0456	1,0445	0,003588
77	Eletricidade	--	--	--	5575,00	--	--	3,1818	3,1801	0,162577
78	Gás Natural	25	1,0	0,06	2932,38	48870	0,00	1,0550	1,0550	0,002300
79	Vapor Baixa	165	4,0	0,0001	0,08	50,00	701,16	1,9491	1,9475	0,080352
80	Ar Comprimido	--	--	0,3	56,63	--	--	5,0454	5,0424	0,254400
81	Gás Liquefeito	35	1,3	2,16	103413	47805	57,56	1,0726	1,0715	0,003727
82	Nafta Leve	25	1,0	6,67	309966	46502	0,00	1,0726	1,0715	0,003727
83	Nafta Pesada	205	2,75	2,60	116980	45063	85,89	1,0726	1,0715	0,003727
84	Gasóleo Pesado	34	18	11,94	516482	43268	2,28	1,0726	1,0715	0,003727
85	Calor	--	--	--	426,77	--	--	--	--	--
86	Gasóleo Leve	194	18	12,56	565382	45011	84,82	1,0726	1,0715	0,003727
87	Gasóleo Médio	187	18	17,06	748699	43880	69,39	1,0726	1,0715	0,003727
88	Calor	--	--	--	3141,91	--	--	--	--	--
89	Nafta	25	1,0	17,31	813084	47081	0,00	1,0456	1,0445	0,003588
90	Gasóleo	25	1,0	58,08	2552814	44114	0,00	1,0456	1,0445	0,003588
91	Óleo Leve Reciclo	25	1,0	0,00	0,00	43739	0,00	1,0810	1,0799	0,010207
92	Óleo Decantado	25	1,0	7,76	329421	42467	0,00	1,0810	1,0799	0,010207
93	Gás Liquefeito	25	1,0	7,76	380265	49024	0,00	1,0810	1,0799	0,010207
94	Gasolina	25	1,0	42,38	1992087	47004	0,00	1,0810	1,0799	0,010207

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	B _T (kW)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
95	Óleo Leve Reciclo	37	1,0	7,09	309993	43739	0,45	1,0810	1,0799	0,010207
96	Gás Ácido	35	1,4	0,10	1595,08	15877	182,74	1,0726	1,0715	0,003727
97	Enxofre	25	1,0	1,30	24899,99	19154	0,00	1,0928	1,0917	0,007535
98	Gás Ácido	98	1,4	0,90	16418,60	18178	32,97	1,1129	1,1119	0,007355
99	Vapor Baixa	165	4,0	18,06	13567,28	50,00	701,16	1,5139	1,5137	0,073875
100	Hidrogênio	35	20	0,66	79499,36	117116	3796,6	1,5139	1,5137	0,073875
101	Vapor Média	292	14	4,46	4546,14	50,00	968,45	1,5139	1,5137	0,073875
102	Vapor Média	292	14	0,11	111,01	50,00	968,45	1,1129	1,1119	0,007355
103	Água Ácida	25	1,0	24,25	1212,56	50,00	0,00	3,8990	3,8974	0,184130
104	Calor	--	--	--	6,34	--	--	--	--	--
105	Diesel Hidrotatado	25	6,2	58,59	2649372	45222	--	1,1129	1,1119	0,007355
106	Calor	--	--	--	1050,01	--	--	--	--	--
107	Nafta Selvagem	25	1,0	0,16	7141,10	44632	0,00	1,1129	1,1119	0,007355
108	Diesel Pesado	163	5,0	22,28	997760	44789	54,44	1,0308	1,0298	0,001645
109	Gás Liquefeito	25	1,0	11,13	543691	47805	0,00	1,0738	1,0728	0,008073
110	Querosene	25	1,0	22,44	1037912	46253	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
111	Gasolina	25	1,0	42,38	1992087	47004	0,00	1,0810	1,0799	0,010270
112	Resíduo de Vácuo	25	1,0	25,62	1108275	43260	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
113	Diesel	25	1,0	79,01	3586570	45394	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
114	Nafta	25	1,0	25,36	1191305	46976	0,00	1,0400	1,0389	0,002109
115	Gasóleo	25	1,0	16,42	721963	43969	0,00	1,0422	1,0412	0,002817
116	Coque	25	1,0	16,04	606319	37800	0,00	1,0726	1,0715	0,003727
117	Salmoura	25	1,0	30,74	1449,63	50,00	0,00	1,0308	1,0298	0,001645
118	Gás Ácido	25	1,0	0,39	6158,04	15710	0,00	1,0809	1,0789	0,010270

De acordo com a Fig. 6.7, a planta de utilidades concentra 34% da exergia destruída, devido principalmente aos processos altamente irreversíveis que acontecem nessa unidade: redução da pressão do vapor de baixa pressão nas válvulas de expansão; reações químicas altamente irreversíveis na queima de combustíveis fósseis e a troca de calor com diferença finita de temperatura. A unidade de destilação combinada também é responsável por aproximadamente um terço da exergia destruída, devido aos processos altamente irreversíveis de troca de calor com diferença finita de temperatura e porque o calor transferido na destilação é rejeitado a fim de condensar as substâncias evaporadas. Na unidade de geração de hidrogênio existe uma destruição de exergia considerável devido às reações de queima do gás natural (como fonte térmica para a reação endotérmica de reforma), a de reforma e de *shift*, além de outros processos, como a troca de calor com diferença finita de temperatura, presente nos trocadores de calor para o resfriamento das correntes de saída da reação de shift (exotérmica). Nessa mesma ordem encontram-se as unidades de coqueamento retardado, hidrotratamento e craqueamento catalítico. Os processos de estocagem, recuperação de enxofre e tratamento de águas ácidas, são responsáveis por menos de 1,4% da exergia destruída na refinaria.

Figura 6.7. Distribuição percentual da exergia destruída nas diferentes unidades da refinaria.

Os valores da exergia destruída, com base em 315,28 kg/s de óleo cru processado¹⁸, são apresentados na Tabela 6.3 para cada uma das unidades que compõem a refinaria.

Tabela 6.3. Exergia destruída nas diferentes unidades da refinaria.

Unidade	Exergia destruída (kW)	Exergia destruída (%)
DE	258239,74	34,0
CQ	91644,02	12,0
FCC	26989,88	3,6
HDT	77202,99	10,0
UGH	37763,90	5,0
UTAA	1056,16	0,1
URE	2249,87	0,3
TE	7582,85	1,0
Planta de utilidades	257085,00	34,0

Os custos exergéticos unitários totais e não renováveis dos diferentes produtos da refinaria são sistematizados na Tabela 6.4:

Tabela 6.4. Custo exergético unitário e emissões de CO₂ dos diferentes produtos da refinaria.

Produto	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)	c _R /c _{NR}
GLP	1,0738	1,0728	0,008073	0,0009
Querosene	1,0308	1,0298	0,001645	0,0010
Gasolina	1,0810	1,0799	0,010270	0,0010
Res. Vácuo	1,0308	1,0298	0,001645	0,0010
Diesel	1,0308	1,0298	0,001645	0,0010

¹⁸ Neste estudo se considera uma taxa de processamento de 315,28 kg-s⁻¹. Para uma densidade assumida do óleo cru de 800 kg/m³ e, sendo que 1 barril equivale a 0,159m³, processam-se aprox. 214152,45 bpd.

Produto	c_T (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ)	c_R/c_{NR}
Nafta	1,0400	1,0389	0,002109	0,0011
Gasóleo	1,0422	1,0412	0,002817	0,0010
Enxofre	1,0928	1,0917	0,007535	0,0010
Coque	1,0726	1,0715	0,003727	0,0010
Diesel HDT	1,1129	1,1119	0,007355	0,0009
Hidrogênio	1,5139	1,5137	0,073875	0,0001

As emissões específicas de CO₂ associadas à produção de gasolina e diesel, obtidas no presente estudo, atingiram 0,010270 e 0,001645 gCO₂/kJ_{comb}, respectivamente. Considerando a exergia química e a densidade desses combustíveis, esses valores equivalem a 328,25 e 63,13 kgCO₂/m³ de combustível produzido. Este resultado é uma consequência do maior nível de processamento da gasolina com respeito ao diesel comum. Já no caso do diesel hidrotratado esse valor atinge 282,25 kgCO₂/m³, o qual ainda é menor que o da gasolina, embora seu custo exergético unitário seja maior.

Por último, na Tabela 6.4 se mostra a relação entre o custo exergético unitário renovável e não renovável dos produtos da usina. Observa-se que esse valor é aproximadamente nulo, $c_R/c_{NR} \approx 0,001$, devido a que, ao longo da rota de produção dos combustíveis derivados do petróleo, a energia renovável apenas esta envolvida na contribuição da energia elétrica, utilizada no transporte terrestre do óleo cru via dutos. Todos os demais consumos são praticamente não renováveis.

6.4. Planta de tratamento do gás natural.

O gás natural é um hidrocarboneto composto principalmente de metano e outros gases mais pesados. No mundo, o gás natural corresponde à terceira fonte energética mais importante depois do petróleo e o carvão (GASCAN, 2012). No Brasil, 7,2% do consumo interno de energia corresponde ao gás natural. No entanto, no setor de transporte, este recurso apenas representa 2,2% do consumo de energia, o que contrasta com o uso de outros combustíveis como o etanol (14,1%), a gasolina (27,2%) e o óleo diesel (47,3%) (BEN, 2012).

Após o gás natural atingir a base em terra, este deve ser tratado para ser usado nas diferentes aplicações, já que contem traços de outros gases que podem corrosivos, como é o caso do *gás natural amargo úmido*, o qual contem enxofre elementar (ou na forma de sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, sulfetos e bissulfetos), água e dióxido de carbono. Este gás, chamado de gás associado, se acha geralmente nas jazidas de óleo cru e gás natural. Entretanto, o *gás natural doce*, ou gás livre de sulfeto de hidrogênio, mercaptanas e outros derivados do enxofre, pode existir em algumas jazidas não associadas a poços de petróleo, mas é geralmente obtido “adoçando” o gás natural amargo úmido usando solventes químicos, físicos ou adsorventes. O *gás natural seco* define-se como aquele gás não associado, que contem menores quantidades de outros hidrocarbonetos (PEMEX, 2012).

O tratamento do gás natural pode ser resumido nos seguintes passos (KUMAR, 1960):

- **Desidratação e Adoçamento:** Remoção de água e gases ácidos, especificamente o ácido sulfídrico (H_2S) e o dióxido carbônico (CO_2). O gás natural ácido se obtém do tratamento do gás amargo úmido usando bases facilmente regeneráveis, como a mono e a di-etanol-amina (MEA y DEA).
- **Recuperação do enxofre:** Separação do enxofre através de reações térmicas e catalíticas. O enxofre elementar pode ser comercializado no mercado. O resíduo do enxofre que não foi possível recuperar é oxidado, produzindo-se dióxido de enxofre (SO_2) que é emitido para a atmosfera, o que constitui um dos principais problemas ambientais desses processos.
- **Remoção do mercúrio e rejeição do nitrogênio.**
- **Recuperação dos condensáveis do gás natural:** Separação dos hidrocarbonetos líquidos por meio de processos criogênicos.
- **Fracionamento de hidrocarbonetos:** Os condensáveis do gás natural são separados em três produtos para serem comercializados (Etano, propano, Naftas) para produzir etileno, propileno e gasolinas naturais.

Considera-se a seguir a análise do consumo de energia no processo de desidratação do gás natural. O glicol, com 99% de pureza, é alimentado pelo topo de uma coluna de absorção (conhecida também como contator de glicol) onde uma corrente de gás natural úmida é introduzida pelo fundo. O glicol remove a água do gás natural por meio da absorção física à medida que desce pela coluna. Atualmente, a maioria dos processos de absorção usa glicol, mais especificamente tri-etileno-glicol (TEG). Após sair da coluna de absorção, o glicol úmido, chamado glicol rico, é regenerado reduzindo-lhe a pressão e incrementando a temperatura, antes de ser re-injetado de novo. O gás natural seco deixa o topo da coluna e pode ser enviado a um sistema de gasodutos ou a uma planta de gás (BRATHEN, 2008).

Na literatura se reporta a energia incorporada na produção do TEG ($C_6H_{14}O_4$) como co-produto do etileno-glicol (EG) igual a 39 MJ/kg_{EG}, dos quais 38% assumem-se na forma de energia elétrica e o restante se considera proveniente de fontes fósseis, principalmente gás natural (EERE, 2000a). Dessa forma, considerando a exergia química do TEG (SZARGUT *et al*, 1988; NIST, 2011) e o EG (SZARGUT *et al*, 1988) como 25883kJ/kg_{TEG} e 19472kJ/kg_{EG}, respectivamente, é possível determinar o custo exergético unitário total é não renovável e as emissões específicas de CO_2 para a substância absorvente. Estes valores são apresentados na Tabela 6.5. De acordo com Rebolledo (2007) a taxa de consumo de TEG é aproximadamente 0,033kg_{TEG}/kg_{GNprocessado}.

Tabela 6.5. Custos exergéticos unitários e emissões de CO_2 na produção do tri-etileno-glicol.

	c_T (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (g CO_2 /kJ)
Tri-etileno-glicol (TEG)	2,0432	1,3582	0,087931

De acordo com Pereira Hill (2010), o Terminal de Tratamento de Cabiúnas (TECAB), com capacidade de processamento de 20,3 milhões de metros cúbicos de gás natural, consome em seus processos o gás que é produzido, além de consumir também energia elétrica. Para tratar 467509kJ de gás natural são necessários 8397kJ de gás natural e 1901kJ de eletricidade. A

partir destes dados e conhecendo o valor de ϕ , pode ser determinado um consumo de 0,0180kJ de gás natural e 0,0039kJ de eletricidade por kJ de gás natural processado, em base exergética.

A partir desses resultados e usando a metodologia proposta no capítulo 4, é possível determinar o custo exergético unitário e as emissões de CO₂ para o gás natural desidratado e tratado que é enviado para o uso final (Fig. 6.8), como se mostra na Tabela 6.6.

Figura 6.8. Diagrama de bloco para a determinação do custo exergético unitário e as emissões de CO₂ do gás natural desidratado e tratado.

Tabela 6.6. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ do gás natural desidratado.

	c_T (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ)
Gás Natural - TT	1,0550	1,0550	0,002300
Gás Natural desidratado	1,1167	1,0978	0,004960

7. ANÁLISE DA ROTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

As primeiras referências do uso dos óleos vegetais como combustível no Brasil data dos anos vinte. Em 1980 se cria o programa PROÓLEO que intencionava substituir até 30% do volume do óleo diesel por óleos vegetais e promover a produção das matérias primas em diferentes regiões do país. Contudo, devido à queda do preço do petróleo, as iniciativas preliminares do governo não tiveram sucesso, e ainda hoje o custo de produção do biodiesel está longe de ser competitivo com o diesel fóssil (HORTA NOGUEIRA, 2011). No entanto, em dezembro de 2004 o governo federal lançou o Programa de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e decretou a adição compulsória de biodiesel no óleo diesel, sendo o valor mínimo permitido de 2% em volume, alcançando atualmente um valor de 5%. No Brasil, existem 62 usinas de biodiesel autorizadas pela ANP para comercializar o biodiesel, com uma produção anual de 1,6 bilhões de litros (CGEE, 2012).

Embora um grande esforço tenha sido investido na análise da indústria agrícola brasileira de biocombustíveis em suas várias dimensões e aspectos, existem poucos estudos sobre o balanço energético da produção do biodiesel que estejam baseados em dados regionais e que incluam uma base de dados suficientemente grande de unidades de produção (CGEE, 2012). O número de trabalhos que considera a análise exergética dos processos envolvidos é ainda menor (TALENS PEIRÓ *et al.*, 2010; HORTA NOGUEIRA, 2011). Diferentes pesquisadores do Brasil e da Colômbia realizaram estudos sobre a demanda de insumos e os processos de transformação da matéria prima para a produção do biodiesel a partir de diversas fontes. Neto *et al.* (2004) elaboraram o balanço energético da produção dos ésteres metílicos e etílicos de óleo de mamona. Gazzoni *et al.* (2006) estudaram a produção do biodiesel da soja na região norte de Paraná. Entretanto, Costa (2007) apresentou o Inventário do Ciclo de Vida para o biodiesel produzido a partir do óleo da palmeira do dendê na região do Pará e na Colômbia. Angarita *et al.* (2009) estudaram o balanço energético da produção do óleo de palma nesses dois países sul-americanos. A produção de biodiesel a partir do sebo de bovino proveniente de matadouros em São Paulo foi analisada por Lopes (2006). Velásquez (2009) conduziu o estudo exergético e exergoambiental, comparando as rotas de produção de biocombustíveis, incluindo o óleo da palma e a produção de álcool a partir de materiais amiláceos e lignocelulósicos em usinas da Colômbia.

No mundo, o fruto da palma do dendê representa 36% da matéria prima para a produção de óleos vegetais, superando inclusive a soja (28%). O maior produtor de óleo de palma-do-dendê nas Américas é a Colômbia, responsável por 62% do óleo produzido (SOUZA *et al.*, 2010). No Brasil, a soja é a principal matéria prima na produção do biodiesel (89,6%), seguido pelo dendê (2,5%) e a mamona (1,1%) (GENTIL; SERRA; CASTRO, 2012). Contudo, esta situação está mudando gradualmente devido aos objetivos de sustentabilidade ambiental do Programa Brasileiro de Biodiesel (PNPB). A soja é uma oleaginosa cultivada em grande escala e em monocultura. Além disso, requer extensas áreas de solo, com eventuais perdas de biodiversidade e uso de pesticidas. O predomínio da soja poderia ameaçar também os aspectos de sustentabilidade energética e ambiental do biodiesel, já que tem reduzido a

criação de emprego, se comparado com outras culturas (LOPES, 2006; GARCEZ; VIANNA, 2009).

De acordo com Horta Nogueira (2011), entre os cultivos utilizados na produção de biodiesel no país, a palma do dendê, cujo conteúdo de óleo é de 18-26%, e rendimento agrícola de 10-22t/ha (colheitas nos 12 meses do ano), representa o maior potencial de produção de óleo, com um rendimento de até 5900 litros/ha. A semente do girassol, com 39-48% de óleo e rendimento agrícola de 1,5-2,5t/ha, possui rendimento de 2100-2500 litros/ha. O coco, a soja e a colza, cujos rendimentos agrícolas são muito menores que os da palma do dendê (1-3t/ha), apresentam um rendimento de produção entre 700-1100 litros/ha. Além disso, a soja e a semente do algodão apresentam os menores conteúdos de óleo (17-20%). Outras propriedades, como o maior número de cetano (devido à maior quantidade de ácidos graxos saturados no óleo da palma) e a estabilidade de combustão conferem vantagens adicionais ao óleo do fruto da palma-do-dendê (HORTA NOGUEIRA, 2011). Assim, a cultura que deverá ganhar um grande destaque nos próximos anos é o dendê, visto que é a oleaginosa da qual se extrai maior quantidade de óleo, e seus resíduos apresentam grandes potenciais para o mercado, tendo o norte e o nordeste brasileiro o clima favorável para seu desenvolvimento (GENTIL *et al*, 2012). No Brasil, o estado do Pará é responsável por 93% da produção de óleo de palma (SOUZA *et al*, 2010).

De acordo com o anterior, neste capítulo se desenvolve a análise da produção do biodiesel a partir do óleo do fruto da palma-do-dendê. São descritas as etapas e unidades consideradas na rota de produção e se determinam os custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ das correntes envolvidas. A Fig. 7.1 mostra a rota de produção de biodiesel formada pela cadeia de processos através da qual o fruto é submetido. A configuração da planta de produção está baseada na planta estudada nos trabalhos de Velásquez (2009). Os insumos energéticos requeridos na etapa da agricultura, tais como fertilizantes e combustíveis usados na lavoura, além do consumo de combustível no transporte dos cachos de fruta fresca (CFF), foram considerados de acordo com diferentes fontes da literatura, representativas do caso brasileiro (ANGARITA *et al*, 2009; SOUZA *et al*, 2010; HORTA NOGUEIRA, 2011). Na Fig. 7.2 se mostra a planta síntese simplificada, usada para determinar os balanços de energia, exergia e custos exergéticos unitários dos produtos. Esta pode ser dividida nos seguintes volumes de controle: cultivo, transporte, unidade de extração e separação do óleo, unidade de produção do biodiesel, unidade de tratamento de águas e a planta de utilidades, a qual produz o vapor e a energia elétrica utilizados nos processos. Na Tabela 7.7 listam-se as diferentes correntes e suas propriedades.

Figura 7.1. Descrição da rota de produção de biodiesel (VELÁSQUEZ, 2009).

Figura 7.2. Planta síntese do processo de produção de biodiesel.

7.1. Etapa do cultivo da palma-do-dendê e transporte dos cachos de fruta fresca (CFF).

A palmeira do dendê é uma planta que cresce em regiões acima dos 500m acima do nível do mar e temperaturas entre 25-33°C. Seus frutos possuem grande quantidade de triglicérides, factíveis de ser transformadas em óleo vegetal combustível (VELÁSQUEZ, 2009).

Os recursos naturais renováveis consumidos na agricultura da palma-do-dendê, tais como a energia solar, água e CO₂ absorvidos pela planta, devem ser considerados a fim de evitar conflitos nos balanços de massa, energia e exergia. No entanto, o valor de tais fluxos resulta muito difícil de calcular e, desta forma, considera-se que a soma das exergias providas por tais fontes é igual à exergia contida na biomassa (ou os cachos de fruta fresca). Assim, as irreversibilidades levadas em conta ao calcular os custos exergéticos no processo de cultivo, são aquelas relacionadas às fontes não renováveis, como fertilizantes, pesticidas e consumos de diesel na lavoura (FONT DE MORA; TORRES; VALERO, 2012a).

De acordo com Costa *et al.* (2006), no Brasil, os herbicidas e o sistema de irrigação contribuem de forma pouco significativa, uma vez que não se irriga a palma adulta e não há utilização de herbicidas, ou apenas esporadicamente, em áreas isoladas de plantio e em poucas épocas do ano. Por sua vez, os maiores consumos vêm do uso de outros insumos agrícolas (29,3%) e o combustível usado na lavoura (60,1%), como se mostra na Tabela 7.1.

Tabela 7.1. Energia fóssil utilizada na produção de biodiesel a partir do óleo da palma do dendê (ANGARITA *et al.*, 2009).

Etapa	Energia Consumida (MJ/kg _{biodiesel})	%
Lavoura	1,832	64,2
Insumos Agrícolas	0,896	31,4
Transporte	0,126	4,4

Para o caso dos insumos agrícolas (fertilizantes) é considerado que o combustível fóssil utilizado para sua produção é o gás natural (SHAPOURI *et al.*, 2002; HORTA NOGUEIRA, 2011)¹⁹, enquanto na lavoura e no transporte dos CFF, o combustível considerado é o óleo diesel.

Os CFF, produto da etapa de agricultura da palma-do-dendê, compõem-se de 25% de fibra, 26% de óleo e 49% de água. As fórmulas químicas equivalentes das triglicérides contidas no óleo do fruto e do biodiesel produzido são C₅₄H₁₀₁O₆ e C₁₈H₃₅O₂, respectivamente (VELASQUEZ, 2009). A composição elementar da fibra (base seca), do óleo e o biodiesel reportam-se na Tabela 7.2.

¹⁹ Os fertilizantes nitrogenados são geralmente feitos fazendo uso do processo Haber-Bosch, o qual usa gás natural para produzir amônia. A amônia por sua vez é usada como insumo para outros produtos fertilizantes como o nitrato de amônio e ureia.

Tabela 7.2. Composição elementar da fibra, o óleo contido nos CFF e biodiesel produzido (VELASQUEZ, 2009).

Elemento	Composição (%)		
	Fibra	Óleo*	Biodiesel
C	51,76	76,68	76,32
H	8,33	11,95	12,36
O	39,91	11,37	11,32

*Triglicérides

A partir dos dados da Tabela 7.2, é possível determinar os valores de ϕ e o PCI dessas substâncias, usando as Eq.(3.30)-(3.33) e Eq.(7.1)²⁰, respectivamente. Estes valores são reportados na Tabela 7.3.

$$PCI = PCS - 9 \times 2442,3 \times \%H \quad (7.1)$$

O PCS determina-se segundo a Eq. (7.2) (CHANNIWALA; PARIKH, 2002):

$$PCS = (349,1 \times \%C + 1178,3 \times \%H - 103,4 \times \%O) \text{ em kJ/kg}, \quad (7.2)$$

Por último, o poder calorífico e a exergia química dos CFF podem ser determinados a partir das Eq.(7.3) e (7.4), considerando os CFF como uma mistura de óleo, fibra e água, enquanto o termo logarítmico da exergia química pode ser desprezado:

$$PCI_{CFF} = x_{\text{óleo}} \cdot PCI_{\text{óleo}} + x_{\text{fibra}} \cdot PCI_{\text{fibra}} + x_{\text{água}} \cdot PCI_{\text{água}} \quad (7.3)$$

$$b_{CFF} = x_{\text{óleo}} \cdot b_{\text{óleo}} + x_{\text{fibra}} \cdot b_{\text{fibra}} + x_{\text{água}} \cdot b_{\text{água}} \quad (7.4)$$

Tabela 7.3. Propriedades das substâncias dos CFF e o biodiesel produzido (VELASQUEZ, 2009).

	Fibra	Óleo	Biodiesel
ϕ	1,1212	1,0483	1,0484
PCI (kJ/kg)	21927	37047	37320
b^{CH} (kJ/kg)	24585	38836	39128

O poder calorífico e a exergia química dos CFF assim calculados são iguais a 15114kJ/kg_{CFF} e 16268kJ/kg_{CFF}, respectivamente. Além disso, sendo que por tonelada de cachos de fruta fresca (CFF) são produzidos 252,5kg de biodiesel (incluindo as triglicérides da amêndoa para produzir o óleo de palmiste) (VELÁSQUEZ, 2009), podem ser determinados os valores do consumo exergético, r , assim como as emissões diretas de CO₂, r_{CO2} , para as diferentes etapas listadas na Tabela 7.1. Isto é feito conhecendo os valores de ϕ para o gás natural e o óleo diesel, e a exergia química dos CFF previamente determinada (VELÁSQUEZ, 2009). Esses valores se mostram na Tabela 7.4.

²⁰ Na combustão (base seca) de um kg de hidrogênio são produzidos 9 kg de água; a entalpia de vaporização da água à pressão de um bar é 2442,3kJ/kg.

Tabela 7.4. Exergia consumida e emissões diretas de CO₂ por unidade de exergia de CFF para as etapas de lavoura, insumos agrícolas e transporte.

Etapa	Fonte	PCI (kJ/kg)	ϕ	I _c (% C _{massa})	r (kJ/kJ _{CFF})	r _{CO2} (gCO ₂ /kJ _{CFF})
Lavoura	Diesel	42349	1,0662	86,78	0,02477	0,001750
Insumos Agrícolas	Gás Natural	47335	1,0325	75,30	0,00992	0,000560
Transporte	Diesel	42349	1,0662	86,78	0,00211	0,000150
Total					0,03680	0,002460

Para aplicar a metodologia proposta no capítulo 4 às etapas de cultivo e transporte, utiliza-se o diagrama mostrado na Fig. 7.3.

Figura 7.3. Diagrama de blocos para o cálculo dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ das diferentes correntes do processo de produção de biodiesel.

As correntes de CFF que atravessam as diferentes etapas denominam-se CFF-C (CFF para Cultivo), CFF-T (CFF para Transporte) e CFF-P (CFF para Planta). Os custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ das correntes de CFF que atravessam estas etapas e os combustíveis consumidos são mostrados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ nas etapas de agricultura e transporte dos CFF.

Corrente	c _T (kJ/kJ _{CFF})	c _{NR} (kJ/kJ _{CFF})	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ _{CFF})
CFF-C	1,0000	0,000	0,000000
CFF-T	1,0362	0,0362	0,002410
CFF-P	1,0384	0,0383	0,002570
Gás Natural	1,0550	1,0550	0,002300
Diesel	1,0382	1,0374	0,003300

Após atravessar as etapas de agricultura e transporte, os cachos de fruta fresca são conduzidos para a última etapa, a produção do biodiesel.

7.2. Etapa de produção de biodiesel a partir do óleo dos CFF.

Para determinar os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ na etapa de produção de biodiesel, utiliza-se a análise exergética e exergoeconômica da planta síntese mostrada na Fig. 7.2. A seguir, descreve-se brevemente cada um dos subprocessos.

7.2.1. Unidade de pré-tratamento dos CFF e extração do óleo.

Na unidade de pré-tratamento, os CFF são inicialmente esterilizados durante 60 minutos, usando vapor de processo a uma pressão de 3 bar. Este processo serve para desativar as enzimas que são responsáveis pela decomposição do óleo em ácidos graxos livres e para ajudar no desprendimento dos pedúnculos no processo subsequente de debulhamento (YEE, 2009). Em seguida, os frutos são enviados para um digestor que os converte em uma massa homogênea, a qual será prensada em um extrator de parafusos sem fim. Nessa última operação tem-se o maior consumo de energia elétrica da planta, aprox. 9 kWh/t_{CFF} (VELÁSQUEZ, 2009).

A partir desse ponto, separa-se a torta de prensa do licor de prensa. Esse último é enviado ao processo de clarificação, onde passa por uma peneira que remove os sólidos fibrosos, para depois entrar em um conjunto de tanques de decantação, onde a borra e o óleo são separados. O óleo é levado até um purificador centrífugo e depois a um secador que aproveita o calor da condensação do vapor de processo, para finalmente ser bombeado até o tanque de armazenamento. A torta de prensa é separada em fibra e nozes em uma coluna pneumática. As nozes se dirigem a um fragmentador centrífugo onde a casca é separada da amêndoa, com a qual se fabrica o óleo de palmiste. A biomassa das cascas e da fibra é utilizada na planta de utilidades para produzir a eletricidade e o vapor do processo (VELÁSQUEZ, 2009). A quantidade total de vapor consumido na unidade de pré-tratamento, extração e separação do óleo é 446 kg/t_{CFF}, enquanto o trabalho consumido na unidade é 90000 kJ/t_{CFF} (25 kWh/t_{CFF}).

7.2.2. Unidade de produção do biodiesel da palmeira-do-dendê.

O óleo extraído do mesocarpo do fruto da palmeira do dendê passa por diferentes estágios de transformação que incluem desde processos de separação até reações químicas. A principal reação que se apresenta é a transesterificação. Contudo, outras reações indesejáveis como formação de ácidos graxos livres (AGL) e a saponificação (formação de Na₂SO₄ produto da neutralização da glicerina) podem estar presentes. Os processos de separação incluem a purificação e secagem do biodiesel e a recuperação do metanol em excesso (VELÁSQUEZ, 2009). A fim de garantir uma análise mais completa, devem considerar-se os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ decorrentes da fabricação do catalisador e o metanol usado na reação de transesterificação, e o ácido sulfúrico usado na neutralização da glicerina, como detalhado a seguir.

7.2.2.1. Insumos utilizados no processo de produção de biodiesel.

Atualmente, 75% da produção mundial de metanol é feita a partir do metano do gás natural fazendo uso do processo ICI de baixa pressão (ANGARITA *et al*, 2009; SAYAH *et al*, 2010).

A síntese do metanol esta baseada em três etapas fundamentais: A produção de gás de síntese através da reforma a vapor ou a oxidação parcial do metano (R.7.1); a conversão catalítica do gás de síntese a metanol cru (usando uma mistura de cobre, óxido de zinco e alumínio, e injetando CO₂ no reator) (R.7.2) e (R.7.3); e o retificado do metanol cru na unidade de destilação, para obter metanol de alto teor (AQUINO, 2008; SAYAH *et al*, 2010):

O consumo de exergia não renovável utilizado para a fabricação do metanol (supondo uma eficiência da reação de síntese de 75-85%), é reportado por Costa (2007) e Angarita *et. al*. (2009) como 32,5-39MJ/kg_{MeOH}. Este valor concorda com aquele indicado em outras referências da literatura (AHMED *et al*, 1994; WORRELL *et al*, 2000; SOUZA *et al*, 2010), sendo a produção do hidrogênio responsável pela maior quantidade de energia consumida. As emissões de CO₂ relacionadas com a produção de metanol disponíveis na literatura são de 1,6kgCO₂/kg_{MeOH} (GALINDO-CIFRE; BADR, 2007; YEE *et al*, 2009). Na produção do biodiesel, o consumo de metanol deve ser tal que, a sua concentração em massa no reator, seja de 6:1 para álcool e o óleo, respectivamente, sendo requerida uma concentração maior (12:1) se houver AGL (VELÁSQUEZ, 2009).

A fabricação do catalisador inorgânico, o hidróxido de sódio (NaOH), via a eletrólise do sal, é um processo energeticamente intensivo. Este é manufaturado usando 26,22-33,13MJ/kg_{NaOH} (AHMED *et al*, 1994; YEE *et al*, 2009) com emissões de CO₂ associadas de 0,79 kgCO₂/kg_{NaOH}. Usando NaOH como catalisador, sua concentração deve estar entre 0,1-0,2% com relação à massa do óleo utilizado (VELÁSQUEZ, 2009).

O consumo de energia na produção de ácido sulfúrico (H₂SO₄) varia dependendo do processo, a forma e a origem do enxofre. O ácido sulfúrico é manufaturado a partir do dióxido de enxofre o qual, por sua vez, tem como principal matéria prima o enxofre elementar (NEHB, 2002). O método mais utilizado para obter este último é o processo de Frasch (MÜLLER, 2002a). Embora cada vez menos, a pirita ainda é usada em alguns países para a produção de ácido sulfúrico. Outros produtores involuntários de dióxido de enxofre são as indústrias de metais não ferrosos e as refinarias de petróleo, que recuperam o enxofre dos gases de exaustão por meio do processo de Claus (MÜLLER, 2002a). De acordo com Chouaibi *et al* (2013), requerem-se 3,00 MJ/kg_{H2SO4} em base exérgica para produzir ácido sulfúrico a partir do enxofre líquido. A quantidade consumida de ácido sulfúrico no processo de neutralização da glicerina corresponde a 1,225kg_{glicerina}/kg_{NaOH} (VELÁSQUEZ, 2009).

De acordo com o Balanço Energético Nacional, em 2011, 75% do consumo total de energia na indústria química (7,5 milhões de toneladas equivalentes de petróleo) foi fornecido por fontes não renováveis, sendo a maior contribuição devida ao gás natural; entretanto, o 25% restante correspondeu a fontes renováveis, principalmente do uso da eletricidade (BEN, 2012). Assim, na produção de NaOH e H₂SO₄ assume-se que a energia consumida provém nas proporções mencionadas de eletricidade e gás natural, e que o insumo fóssil usado na

fabricação do metanol é o gás natural. Levando isso em conta, é possível determinar os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ associadas à produção e uso dos insumos da unidade de produção de biodiesel, considerando os valores de ϕ dos combustíveis usados e os valores da exergia química dos insumos (SZARGUT *et al*, 1988). Os resultados mostram-se na Tabela 7.6.

Tabela 7.6. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ dos insumos da etapa de produção do biodiesel.

Insumos	Fonte consumida *	PCI (kJ/kg)	ϕ	I _c (%C)	c _T (kJ/kJ _{insumo})	c _{NR} (kJ/kJ _{insumo})	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ _{insumo})
H ₂ SO ₄	GN/EE	47335	1,0325/1	75,30	1,8005	1,3504	0,085679
NaOH	GN/EE	47335	1,0325/1	75,30	18,1126	13,8132	0,861902
CH ₃ OH	GN	47335	1,0325	75,30	1,7946	1,7946	0,105438

* 75% NR, 25% R; EE: Energia elétrica, GN: Gás Natural.

Estes valores são utilizados como dados de entrada na análise exergoeconômica para alocação de custos e emissões de CO₂ dos produtos da planta síntese de produção de biodiesel.

7.2.2.2. Mistura do catalisador com o metanol

O metanol e o catalisador (NaOH) são misturados e ocorre uma reação exotérmica ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$) que leva à formação de água, a qual por sua quantidade não afeta a reação de transesterificação. Se o óleo é refinado, livre de ácidos graxos livres (AGL) requer-se uma relação molar de 6:1 entre o metanol e o óleo. Se houver presença de AG de 2-5% em peso, requer-se uma quantidade extra de metanol que pode alcançar 12:1, além de quantidades adicionais do catalisador devido à ocorrência da reação de saponificação ($\text{AGL} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Sabão} + \text{H}_2\text{O}$) (VELÁSQUEZ, 2009).

7.2.2.3. Processo de transesterificação

O biodiesel é composto por mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados dos óleos vegetais ou gorduras animais (VELÁSQUEZ, 2009). Estes se derivam do processo de transesterificação, no qual as triglicérides (TG) no óleo reagem com o metanol (CH₃OH) em presença do catalisador (NaOH), para produzir duas fases que são separadas por decantação, aproveitando a diferença de densidades: uma delas rica em metil-ésteres (ME) ou biodiesel e a outra rica em glicerina (G):

Tanto o reator para a mistura do metanol com o catalisador, quanto o reator para o processo de transesterificação, requerem agitação durante uma hora, mantendo a temperatura a 60°C e usando o calor fornecido pelo vapor de processo a 3 bar (VELÁSQUEZ, 2009). O principal produto da unidade de produção é o biodiesel, enquanto o glicerol é um subproduto utilizado para produzir sabão e outros materiais na indústria química. A eficiência de conversão do óleo em biodiesel é bastante alta, sendo reportada entre 95-99% (YEE *et al*, 2009; SOUZA *et al*, 2010).

7.2.2.4. Purificação do biodiesel.

Depois da reação, a fase rica em glicerina se separa por decantação da fase rica em ME. Esta última é lavada com água por meio de aspersores, aproveitando a afinidade química da água e do álcool. Em seguida, a mistura é seca a vácuo com o objetivo de remover qualquer excesso de água, e o biodiesel é posteriormente armazenado. A água de lavagem passa por um processo de destilação para recuperar o metanol em excesso (VELÁSQUEZ, 2009). No processo de destilação para a recuperação do metanol estima-se uma quantidade de vapor de 1.8 vezes a quantidade de metanol separado.

7.2.2.5. Purificação da glicerina

A fase rica em glicerina é neutralizada com a adição de H_2SO_4 diluído para dividir o sabão formado ($Sabão + H_2SO_4 \rightarrow AGL + Na_2SO_4$). Deste processo resultam três subprodutos: A glicerina, os AGL e o Na_2SO_4 . A neutralização da glicerina requer uma temperatura de $50^\circ C$ com agitação moderada durante 30 minutos. Todo o metanol recuperado pode ser reutilizado no processo. A glicerina pode ser comercializada na indústria química ou, em última instância, como combustível. Os AGL podem ser comercializados na indústria alimentícia, ou ser usados para produzir biodiesel mediante a reação de esterificação de Fischer (VELÁSQUEZ, 2009). A produção de Na_2SO_4 reporta-se como $1,775 kg/kg_{NaOH}$.

A quantidade total de vapor consumido na unidade de produção de biodiesel é $167,5 kg/t_{CFF}$, enquanto o trabalho consumido na unidade é $11340 kJ/t_{CFF}$ ($3,15 kWh/t_{CFF}$).

7.2.3. Etapa de construção da planta de produção de biodiesel.

A energia estimada requerida para a construção de uma usina de produção de biodiesel (com uma vida útil de 20 anos), incluindo seus equipamentos, é reportada como $0,732 MJ/kg_{biodiesel}$ (ANGARITA *et al*, 2009). Este valor é inferior a 5% da energia consumida na vida útil da planta. Considerando o diesel ($\phi=1,0662$) como a fonte energética usada para a construção e a exergia dos CFF, estima-se um consumo de exergia de $r=0,0115 kJ/kJ_{CFF}$, e emissões diretas associadas de $r_{CO_2}=0,00081 gCO_2/kJ_{CFF}$.

7.2.4. Planta de utilidades

Na planta de utilidades, as cascas e as fibras podem ser usadas no sistema de cogeração como combustível para produzir a eletricidade e o vapor requerido nos processos da usina. Este fato torna o refino do óleo de palma energeticamente autossuficiente e faz com que o uso de combustíveis fósseis e suas respectivas emissões de CO_2 sejam muito menores que em outro tipo de usinas (SOUZA *et al*, 2010). A biomassa residual (aprox. $200 kg/t_{CFF}$), que não foi aproveitada como combustível para a geração de eletricidade e vapor, pode ser usada como fertilizante orgânico na planta de compostagem. Contudo, esta etapa não é analisada neste trabalho.

A planta de utilidades é composta de uma caldeira que opera a 22bar e $380^\circ C$ e que alimenta uma turbina de contrapressão (saída de vapor superaquecido a 3 bar e $133,5^\circ C$) com eficiência

isentrópica de 70%. Requer-se uma caldeira adicional que opera a baixa pressão (10 bar) para suprir a demanda de vapor do processo. Este vapor é expandido em uma válvula que reduz a pressão a 3 bar, para depois ser misturado com a corrente proveniente da saída da turbina e fornecer o vapor requerido nos diferentes processos (VELÁSQUEZ, 2009). O ar entra nas caldeiras com um excesso de 20% do valor estequiométrico.

A produção total de trabalho na turbina é 103195 kJ/t_{CFF}. O rendimento líquido da planta de utilidades resulta ser bastante baixo (15,25%) devido principalmente aos processos altamente irreversíveis que ocorrem nesse volume de controle (combustão da biomassa, queda de pressão na válvula, mistura de correntes com diferença de temperatura, entre outras).

7.2.5. Planta de tratamento de água.

De acordo com os dados fornecidos na literatura (EPM, 2008) para uma planta de tratamento com capacidade de 39,3 milhões de m³ de água no ano²¹, requer-se 1,7kJ de eletricidade para tratar um quilograma de água. Essa quantidade de eletricidade é fornecida pela planta de utilidades à planta de tratamento de água, a fim de garantir a água de reposição no processo de extração do óleo (já que nos processos de pré-tratamento o vapor fica misturado com a biomassa esterilizada e digerida), a água de lavagem no processo de produção do biodiesel e para tratar a água residual contida na biomassa, que pode ser usada no cultivo ou descartada como um efluente.

Com base na descrição das diferentes etapas, é possível obter os custos exergéticos unitários para cada corrente em cada subprocesso aplicando a teoria exergoeconômica (SZARGUT *et al*, 1988; LOZANO; VALERO, 1993; KOTAS, 1995; LAZZARETTO, 2006; OLIVEIRA JR., 2013). Os fundamentos são resumidos como: em uma etapa específica do processo, o custo exergético é distribuído entre todos os produtos da etapa (principais e subprodutos) proporcionalmente a seu valor exergético; não é alocado custo exergético algum aos resíduos produzidos; por último, o custo exergético dos insumos entrando no sistema é igual a sua exergia (ou é especificado, se forem considerados os insumos químicos).

7.3. Balanço de Custos Exergéticos para Planta de Produção de Biodiesel.

As equações de balanço de custos e as equações auxiliares de alocação para as unidades de extração e separação do óleo, produção de biodiesel, planta de utilidade e unidade de tratamento de água, são indicadas a seguir. Estas equações são necessárias para a solução simultânea junto com as equações de balanço de massa, energia e exergia.

Balanço de custos exergéticos para a unidade de extração e separação de óleo:

$$\begin{aligned} c_6 \cdot B_6 + c_{34} \cdot B_{34} + c_{35} \cdot B_{35} \\ = c_{12} \cdot B_{12} + c_{39} \cdot B_{39} + c_{13} \cdot B_{13} + c_{extr} \cdot (B_9 + B_{11} + B_8 + B_{10} + B_7) \end{aligned} \quad (7.5)$$

$$c_6 = c_{CFF-P} \quad (7.6)$$

²¹ Planta de Tratamento de Águas Residuais San Fernando, Medellín, Colômbia. Empresas Públicas de Medellín, EPM.

$$c_{12} = c_{extr} \quad (7.7)$$

$$c_{39} = c_{extr} \quad (7.8)$$

$$c_{13} = c_{vapor} \quad (7.9)$$

$$c_{34} = c_{vapor} \quad (7.10)$$

$$c_{35} = c_{ee} \quad (7.11)$$

$$cc = \frac{c_{13} \cdot B_{13} + c_{12} \cdot B_{12} + c_{39} \cdot B_{39}}{B_{13} + B_{12} + B_{39}} \quad (7.12)$$

O termo c_6 é o custo exergético unitário dos cachos de fruta fresca (CFF) que entram na porta da usina, o qual pode ser renovável ou não renovável, e foi reportado na Tabela 7.5. Além disso, o termo cc faz referência ao custo ponderado de: os condensados misturados com a biomassa nos processos de esterilização e digestão, os condensados não misturados nos processos e por último, o custo da borra. Por outro lado, os valores de c_{ee} e c_{vapor} representam, respectivamente, o custo exergético unitário da potência elétrica e do vapor de processo produzidos na planta de utilidades, dados pelo balanço de custos desse volume de controle. Entretanto, c_{extr} é o custo exergético unitário dos produtos da unidade de extração e separação do óleo.

Balanço de custos exergéticos para a unidade de produção de biodiesel:

$$\begin{aligned} c_{11} \cdot B_{11} + c_{15} \cdot B_{15} + c_{16} \cdot B_{16} + c_{37} \cdot B_{37} + c_{36} \cdot B_{36} \\ + c_{14} \cdot B_{14} + c_{25} \cdot B_{25} = c_{biod} \cdot (B_{22} + B_{21}) + c_{19} \cdot B_{19} + c_{18} \cdot B_{18} + c_{24} \cdot B_{24} \\ + c_{20} \cdot B_{20} + c_{23} \cdot B_{23} + c_{17} \cdot B_{17} \end{aligned} \quad (7.13)$$

$$c_{15} = c_{NaOH} \quad (7.14)$$

$$c_{16} = c_{CH_3OH} \quad (7.15)$$

$$c_{14} = c_{H_2SO_4} \quad (7.16)$$

$$c_{19} = 0 \quad (7.17)$$

$$c_{18} = 0 \quad (7.18)$$

$$c_{20} = 0 \quad (7.19)$$

$$c_{24} = c_{biod} \quad (7.20)$$

$$c_{17} = c_{biod} \quad (7.21)$$

$$c_{37} = c_{vapor} \quad (7.22)$$

$$c_{36} = c_{ee} \quad (7.23)$$

$$c_{23} = c_{vapor} \quad (7.24)$$

O termo c_{biod} representa os custos exergéticos unitários dos produtos (biodiesel e glicerina) da unidade de produção de biodiesel. Os custos exergéticos unitários dos insumos da planta de

produção (NaOH, H₂SO₄, CH₃OH, correntes 15, 16 e 17 Fig. 7.2), os quais podem ser classificados em renováveis e não renováveis, foram reportados na Tabela 7.6.

Balanco de custos exergéticos para a unidade de tratamento de água:

$$cc \cdot (B_{12} + B_{13} + B_{39}) + c_{24} \cdot B_{24} + c_{ee} \cdot W_{trat} + c_{23} \cdot B_{23} = c_{25} \cdot B_{25} + c_{26} \cdot B_{26} + c_{27} \cdot B_{27} \quad (7.25)$$

$$c_{26} = c_{25} \quad (7.26)$$

$$c_{27} = c_{25} \quad (7.27)$$

Onde $W_{trat} = 1.7 \times m_{agua\ tratada}$ é a energia elétrica requerida para o tratamento da massa de água, $m_{agua\ tratada}$. Esta última é determinada pelos balanços de massa, sendo igual a 606 kg/t_{CFF}.

Balanco de custos exergéticos para a planta de utilidades:

$$c_{32} \cdot B_{32} + c_{26} \cdot B_{26} = c_{ee} \cdot W_{turbina} + c_{vapor} \cdot (B_{37} + B_{34}) \quad (7.28)$$

$$c_{32} = c_{extr} \quad (7.29)$$

$$c_{ee} = c_{vapor} \quad (7.30)$$

Onde o trabalho líquido produzido pela turbina, $W_{turbina}$, é determinado pelos balanços de massa, energia e exergia, e igual a 102388,38kJ/t_{CFF}.

Nos balanços de emissões de CO₂ para a rota de produção de biodiesel, procede-se de forma análoga aos balanços de custos exergéticos mostrados anteriormente. Isso se deve a que não é utilizado combustível fóssil nas usinas e o fator m (Ver Capítulo 4), usado para contabilizar as emissões diretas, é nulo. Como dados de entrada da simulação utilizam-se os valores das emissões de CO₂ associados aos insumos da planta de produção, os quais estão dados em gCO₂/kJ, e foram reportados nas Tabelas 7.5 e 7.6.

Na Tabela 7.7 são mostrados os resultados dos balanços de massa, exergia e custos exergéticos unitários para a planta de produção de biodiesel.

Tabela 7.7. Propriedades termodinâmicas, custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ das correntes da planta de produção de biodiesel (Fig. 7.2).

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg)	B _T (kJ)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
1	CFF-C	25	1,0	1000	16268000	16268	0,00	1,0000	0,0000	0,000000
2	Ins. Agric (Gás Nat)	25	1,0	--	--	48873	0,00	1,0550	1,0550	0,002300
3	Lavoura (Diesel)	25	1,0	--	--	45152	0,00	1,0382	1,0374	0,003300
4	CFF-T	25	1,0	1000	15839000	16268	0,00	1,0362	0,0362	0,002410
5	Transporte (Diesel)	25	1,0	--	--	45152	0,00	1,0382	1,0374	0,003300
6	CFF-P	25	1,0	1000	15839000	16268	0,00	1,0384	0,0383	0,002570
7	Casca	25	1,0	68,00	1129000	16602,94	0,00	1,2480	0,0461	0,003093

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg)	B _T (kJ)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
8	Fibra	25	1,0	180,00	2260000	12555,56	0,00	1,2480	0,0461	0,003093
9	Pedúnculo	25	1,0	210,00	1536000	7314,29	0,00	1,2480	0,0461	0,003093
10	Amêndoa	25	1,0	52,00	2079000	39980,77	0,00	1,2480	0,0461	0,003093
11	Óleo	25	1,0	210,00	8155560	38836	0,00	1,2480	0,0461	0,003093
12	Cond. mist. Biom.	sat,	3,0	220,43	25935,79	50,00	67,66	1,2480	0,0461	0,003093
13	Cond. não mist.	sat,	3,0	195,59	23013,70	50,00	67,66	8,8340	0,3284	0,022020
14	H ₂ SO ₄	25	1,0	2,96	4929	1666	0,00	1,8005	1,3504	0,085679
15	NaOH	25	1,0	2,42	4523,30	1873	0,00	18,1126	13,813	0,861902
16	CH ₃ OH	25	1,0	92,40	2070499	22408	0,00	1,7946	1,7946	0,105438
17	CH ₃ OH Recuper.	25	1,0	70,11	1571025	22408	0,00	1,5080	0,4084	0,024920
18	Na ₂ SO ₄	25	1,0	5,37	700,30	130,31	0,00	0,00	0,0000	0,000000
19	Água evaporada	sat	1,0	8,40	4472,16	50,00	482,4	0,00	0,0000	0,000000
20	AGL	25	1,0	7,35	274831	37391,97	0,00	0,00	0,0000	0,000000
21	Glicerina	25	1,0	22,29	410208	18403,23	0,00	1,5080	0,4084	0,024920
22	Biodiesel	25	1,0	200,50	7845164	39128	0,00	1,5080	0,4084	0,024920
23	Cond. Prod. Biod.	sat	3,0	167,49	19706,41	50,00	67,66	8,8340	0,3284	0,022020
24	Água lavagem	69,7	1,0	75,60	4745,41	50,00	12,77	1,5080	0,4084	0,024920
25	Água lavagem	25	1,0	84,00	4200	50,00	0,00	18,1200	0,7025	0,046900
26	Cond. Retorno	60	3,0	590,90	34431,15	50,00	8,27	18,1200	0,7025	0,046900
27	Água residual	30	1,0	294,20	14710	50,00	0	18,1200	0,7025	0,046900
28	Ar Baixa P.	25	1,0	506,60	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
29	Gases Comb. Baixa	--	1,0	612,40	118561	98,90	94,70	0,0000	0,0000	0,000000
30	Ar Alta P.	25	1,0	680,20	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
31	Gases Comb. Alta	--	1,0	822,20	159178	98,90	94,70	0,0000	0,0000	0,000000
32	Biomassa Coger.	25	1,0	258,20	3242476	12558	0,00	1,2480	0,0461	0,003093
33	Pot. Eletr. UTA	--	--	--	1048,38	--	--	8,8340	0,3284	0,022020
34	Vapor óleo	sat,	3,0	446,00	309970	50,00	645	8,8340	0,3284	0,022020
35	Pot. Eletr. óleo	--	--	--	90000	--	--	8,8340	0,3284	0,022020
36	Pot. Eletr. biod.	--	--	--	11340	--	--	8,8340	0,3284	0,022020
37	Vapor Biod.	sat,	3,0	167,50	116413	50,00	645	8,8340	0,3284	0,022020
38	Biomassa Sobra.	25	1,0	199,80	2509088	12558	0,00	1,2480	0,0461	0,003093
39	Borra	25	1,0	310,00	433038	1396,90	0,00	1,2480	0,0461	0,003093

De acordo com a Fig. 7.4, a planta de utilidades concentra 70% da exergia destruída, devido principalmente aos processos altamente irreversíveis que acontecem no interior da mesma: redução da pressão do vapor na válvula de expansão; reações químicas altamente irreversíveis

na queima da biomassa usada como combustível e a troca de calor com diferença finita de temperatura. Esses processos são responsáveis pelo elevado custo dos produtos da unidade de cogeração: vapor de processo e eletricidade ($c_T=8,8340$). A unidade de tratamento de água, a qual consome uma quantidade considerável de eletricidade e cujo efeito útil é somente tratar a água utilizada na usina (ou a rejeitada como efluente), sem transferir exergia para essas substâncias, é responsável pela segunda maior fonte de destruição de exergia na planta. Já as unidades de produção de óleo e biodiesel apresentam a menor quantidade de exergia destruída devido principalmente à alta eficiência da reação de transesterificação.

Figura 7.4. Distribuição percentual da exergia destruída nas diferentes unidades da planta de produção de biodiesel.

Os valores da exergia destruída em cada uma das unidades que compõem a planta de produção de biodiesel se mostram na Tabela 7.8.

Tabela 7.8. Exergia destruída nas diferentes unidades da planta de produção de biodiesel.

Unidade	Exergia destruída (kJ)	Exergia destruída (%)
Extração e separação do óleo	373982,51	11
Produção de biodiesel	214565,74	6
Planta de utilidades	2470397,31	70
Tratamento de água	453819,64	13

Dos anteriores resultados, conclui-se que o biodiesel apresenta um custo exergético unitário total e não renovável de $1,5080 \text{ kJ/kJ}_{\text{biodiesel}}$ e $0,4084 \text{ kJ/kJ}_{\text{biodiesel}}$, respectivamente, assim como emissões de CO_2 associadas de $0,024920 \text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{biodiesel}}$. Calculando a relação entre o custo exergético unitário renovável e não renovável do biodiesel, obtém-se $c_R/c_{NR} = c_T/c_{NR} - 1 = 2,69$.

Estes valores aproximam-se àqueles reportados por outros autores para o biodiesel produzido a partir do fruto da palma-do-dendê e são comparados na Tabela 7.9.

Tabela 7.9. Custos exergéticos unitários totais e não renováveis para a produção do biodiesel usando diferentes culturas.

	C_T (kJ/kJ _{biodiesel})	C_{NR} (kJ/kJ _{biodiesel})	C_R/C_{NR}
Palma ⁽¹⁾	1,51	0,41	2,69
Soja ⁽²⁾	1,98	0,59	2,35
Semente de Girassol ⁽²⁾	1,67	0,32	4,22
Palma ⁽²⁾	1,89	0,28	5,75

1. Presente trabalho.

2. Font de Mora *et al* (2012b).

Na Espanha, Font de Mora *et al.* (2012b) obtiveram os custos exergéticos unitários total e não renovável da produção do biodiesel de palma, da soja e da semente de girassol. A cultura da soja, ao possuir um menor rendimento de produção que a palma-do-dendê, requer maiores extensões do solo, um maior consumo de combustíveis fósseis na agricultura (fertilizantes), na lavoura e no transporte e, portanto, seu custo exergético unitário total e não renovável é superior. Segundo Lopes *et al.* (2006), a relação entre a energia renovável e fóssil para o biodiesel derivado do óleo da palma-do-dendê é maior em comparação à obtida com outro tipo de culturas, como a soja. A razão principal é a alta produtividade da palma, a qual é quase 8 vezes maior que as demais culturas. Além disso, a grande quantidade de biomassa que produz agrega valor ao processo industrial e à produção agrícola, com a possibilidade de sua utilização como combustível para a produção de eletricidade e vapor, adubo orgânico o consumo de animais. No Brasil, Cavalett e Ortega (2010) determinaram o consumo de energia fóssil por unidade de energia de biodiesel produzido a partir da soja, sendo igual a 0,40 kJ/kJ_{biodiesel}, resultado similar àquele reportado no presente trabalho para a palma-do-dendê. Além do mais, cabe salientar a semelhança entre os consumos de energia fóssil para soja e a palma, reportados por Horta Nogueira (2011) (Tabela 7.10). No presente trabalho, obteve-se um valor para a exergia fóssil consumida de 15,9MJ/kg_{biodiesel}.

De acordo com Font de Mora e colaboradores (2012b), a cultura que apresenta a maior sustentabilidade baseada no indicador ExROI (i.e., exergia renovável produzida por unidade de exergia fóssil usada) corresponde à palma (ExROI=3,57), seguido pela semente de girassol (ExROI=3,17) e no último lugar encontra-se a soja (ExROI=1,69).

A respeito das emissões líquidas de CO₂ associadas à produção de biodiesel, os valores obtidos no presente estudo atingiram 0,024920gCO₂/kJ_{biodiesel}. Considerando a exergia química e a densidade do biodiesel da palma-do-dendê como 39128kJ/kg_{biodiesel} e 888 kg/m³_{biodiesel}, respectivamente, este valor equivale a 866kgCO₂/m³_{biodiesel}. Este valor equivale aproximadamente a 25 gCO₂/MJ_{biodiesel}. Entretanto, Cavalett e Ortega (2010) determinaram as emissões de CO₂ associadas à produção do biodiesel a partir da soja como 864kgCO₂/m³_{biodiesel}. Font de Mora *et al.* (2012b) reportaram emissões de CO₂ iguais a 54gCO₂/MJ_{biodiesel}. Para o biodiesel produzido do óleo da palma no Brasil, Horta Nogueira (2011) apud Centro de Gestão de Estudos Estratégicos (CGEE, 2012), reportou as emissões de CO₂ para a produção de biodiesel a partir de diferentes matérias primas, como mostrado na Tabela 7.10. Por último, na Tabela 7.11 compara-se a composição dos ácidos graxos que

compõem o biodiesel obtido da cultura da palma e a soja. Efetivamente, um maior conteúdo de ácido palmítico na primeira cultura é o responsável pelas vantagens características da sua combustão em motores do ciclo Diesel.

Tabela 7.10. Energia fóssil consumida e emissões de gases de efeito estufa (GEE) na produção do biodiesel (CGEE, 2012).

Matéria prima	Consumo de energia fóssil (MJ/kg_{biodiesel})	Emissões (gCO₂/kg_{biodiesel})
Soja	12,1	302,8
Mamona	36,2	903,3
Palma	11,5	236,5
Gordura	6,0	139,5

Em face da falta de estudos focados na análise exergética do processo para a produção do biodiesel do óleo da soja no Brasil, e em vista do grau de correspondência dos resultados obtidos neste trabalho com aqueles reportados pelos estudos de Cavalett e Ortega (2010), Horta Nogueira (2011) e Font de Mora *et al* (2012b) para a soja, assume-se o custo exergético unitário da produção do biodiesel da palma como representativo para o custo exergético unitário da produção do biodiesel no cenário brasileiro. No entanto, trabalhos futuros devem ser apontados para uma análise exergética e exergoeconômica específica para a cultura da soja, sendo esta a mais utilizada no país, ainda que outros estudos recomendem a mudança para outras culturas mais sustentáveis e com maiores rendimentos.

Tabela 7.11. Composição dos ácidos graxos que compõem o biodiesel obtido da soja e do dendê.

Acido graxo	Soja^{1,2} (%)	Dendê³ (%)
Oléico	24	43
Linoléico	54	11
Palmítico	11	41
Esteárico	4	5
Linolênico	7	

¹Ozilgen e Sorguven, (2011);

²Rodriguez-Coronado e Carvalho (2009);

³Velasquez (2009).

8. ANÁLISE DA ROTA DE PRODUÇÃO DE ETANOL

As biorrefinarias, de forma semelhante às refinarias de petróleo, são unidades capazes de produzir diferentes produtos: combustíveis, químicos industriais e eletricidade, sendo a principal diferença entre esses sistemas a matéria-prima utilizada como fonte energética do processo produtivo. No Brasil, a totalidade da produção de etanol é proveniente da moagem de cana-de-açúcar, mas ao redor do mundo este produto é derivado de beterraba, sorgo, milho e também obtido por meio do processo de fermentação de cereais ou do malte (ARBACHE, 2012). Outros autores (VELÁSQUEZ, 2010; 2013), estudaram a produção de etanol a partir da banana usando os métodos de hidrólise ácida (no caso da casca e a polpa) e a hidrólise enzimática (no caso do pedúnculo), com a posterior fermentação dos açúcares obtidos e a destilação do vinho. Outros processos, chamados de segunda geração, transformam a celulose da planta (madeira, bagaço, etc.), por meio do processo de hidrólise (enzimática, ácida ou alcalina) em açúcares simples, para posterior fermentação e produção de etanol (GOLDENBERG, 2007).

O Brasil tem um dos maiores e mais exitosos programas de biocombustíveis no mundo, no qual o etanol tem representado entre 20% (1990) e 15% (2012) do consumo de combustíveis no setor de transporte do país (BEN, 2012). O etanol tem uma longa história no Brasil. Sua produção começou nos anos 30, quando se estabeleceu uma adição compulsória de 5% de etanol anidro à gasolina. Mas foi somente até os anos 70, durante a crise do óleo, que o Programa Nacional de Álcool (Proálcool) foi lançado e a produção aumentou consideravelmente (CGEE, 2012). Entre os anos 80 e 90 destaca-se o desenvolvimento do uso integral da vinhaça na ferti-irrigação, a autossuficiência e aumento na produção da energia elétrica na indústria sucroalcooleira e o desenvolvimento de motores E100 (capazes de operar com 100% etanol hidratado). Para o período de 1990 e 2000 se apresentou a mecanização da colheita, o mapeamento do genoma da cana e as transformações genéticas, a obtenção de excedentes de energia elétrica e a venda à concessionária. Além disso, em 2003 foram introduzidos os motores *flex fuel*, capazes de operar com qualquer proporção de álcool e gasolina (MACEDO, 2007). A natureza destes avanços demonstra que nos anos iniciais as preocupações foram centradas em aumentar a produção rapidamente, mesmo em detrimento da eficiência de conversão. Nos anos seguintes, os aumentos de eficiência passaram a ser mais importantes, apresentando grandes reduções de custos mediante técnicas gerenciais da produção (MACEDO, 2007).

Até 2005, o Brasil era o maior produtor mundial de etanol combustível, quando foi superado pelos EUA. Ambos os países foram responsáveis em 2011 por 87% da produção mundial de etanol. Atualmente, as plantações de cana-de-açúcar no Brasil somente representam 1% do território arável, com uma produtividade de 7500 litros de etanol por hectare (SEABRA *et al*, 2011), que pode ser comparada com a produtividade de 3000 litros/ha obtida a partir do milho nos EUA (BUDNY; SOTERO, 2007). A moagem de cana de açúcar no Brasil, no acumulado da safra 2012/13, totalizou 602 milhões de toneladas, correspondente a 23,5 bilhões de litros de etanol produzidos, sendo a região Centro Sul responsável pela maior parte da produção (aprox. 50%), seguida pela região Nordeste. O etanol hidratado totalizou 13,8 bilhões de litros, enquanto a produção de etanol anidro alcançou 9,7 bilhões de litros (MME, 2013).

Nesse sentido, neste capítulo apresenta-se a análise da produção de etanol a partir da cana de açúcar, descrevem-se as diferentes etapas e determinam-se os custos exergeticos unitários das correntes envolvidas.

Na Fig. 8.1 é mostrada a rota de produção combinada de etanol, açúcar e eletricidade, formada pela cadeia de processos à qual a cana é submetida. A configuração da planta de produção está baseada em uma usina representativa para o cenário brasileiro, com capacidade de processamento de 500 $t_{\text{cana}}/\text{hora}$ (ENSINAS, 2008). Os insumos energéticos requeridos na etapa da agricultura, tais como fertilizantes e combustíveis usados na lavoura, além do consumo de combustível no transporte da cana de açúcar, foram considerados de acordo com diferentes fontes da literatura (MACEDO *et al*, 2008; PELLEGRINI, 2009; ELIA-NETO, 2009; CGEE, 2012). As propriedades das soluções água-sacarose foram calculadas de acordo com Nebra e Fernandez-Parra (2005). Na Fig. 8.2 se mostra a planta síntese, usada para determinar os balanços de energia, exergia e custos exergeticos unitários dos produtos. Esta pode ser dividida nos seguintes volumes de controle: cultivo, transporte, unidade de lavagem e moagem da cana (extração do caldo), unidade de clarificação do caldo para produção de açúcar ou etanol, unidade de concentração do caldo para produção de açúcar, unidade de cristalização e refino do açúcar, unidade de fermentação do mosto, unidade de destilação do vinho, unidade de resfriamento de condensados e a planta de utilidades. Esta última é a encarregada de produzir o vapor, energia mecânica e a eletricidade usada nos diferentes processos, assim como a energia elétrica exportada para a rede. As diferentes correntes e suas propriedades listam-se na Tabela 8.8.

Figura 8.1. Descrição da rota de produção combinada de etanol, açúcar e eletricidade.
Adaptado de Ensinas (2008).

Figura 8.2. Planta síntese do processo de produção combinada de álcool, açúcar e eletricidade (Ver Tabela 8.8).

8.1. Etapa do cultivo e transporte da cana-de-açúcar.

A cana de açúcar é uma planta cultivada entre 35° de latitude norte e o sul do equador. Composta por 14,5% de sacarose, 13,5% de fibra, 2% de outros sólidos solúveis e 70% de água, é uma das poucas plantas que armazena seus carboidratos na forma de sacarose ao invés de amido ou celulose, e cuja eficiência de conversão em biomassa da energia incidente atinge 4% (VELÁSQUEZ, 2009). Segundo o CGEE, apenas 32% da energia primária proveniente da cana de açúcar colhida em um hectare (87,1 $t_{\text{cana}}/\text{ha}$) é recuperada como bagaço, eletricidade excedente, etanol e açúcar. Além disso, considerando que o consumo de energia fóssil é aproximadamente 234,2 MJ/ t_{cana} , reporta-se uma relação entre a energia renovável produzida

e a energia fóssil consumida de 9,4 (CGEE, 2012). Esse valor contrasta com aquele apresentado por outras matérias primas ao redor do mundo, como se mostra na Tabela 8.1.

Tabela 8.1. Relação entre a energia renovável e não renovável na produção de etanol para diversas matérias primas (MACEDO, 2007).

Matéria Prima	Energia Renovável/Energia Fóssil Usada
Etanol de milho (EUA)	1,3
Etanol de cana (Brasil)	8,9
Etanol de Beterraba (Alemanha)	2,0
Etanol de Sorgo Sacarino (África)	4,0
Etanol de Trigo (Europa)	2,0
Etanol de Mandioca	1,0

De acordo com dados reportados na seção 5.6.1, o consumo de energia fóssil utilizada na lavoura, insumos agrícolas e transporte da cana de açúcar correspondem aos valores que se mostram na Tabela 8.2.

Tabela 8.2. Energia fóssil utilizada na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (CGEE, 2012).

Etapa	Energia fóssil consumida		
	(kJ/t_{cana})	(kJ/kJ_{cana})	%
Lavoura	170094	0,03811	60
Insumos Agrícolas	77316	0,01732	27
Transp. da Cana	36725	0,00823	13
Total		0,06365	100

Dada a baixa utilização da eletricidade da rede no ciclo de vida do etanol de cana (envolvida apenas na energia incorporada nas máquinas, os equipamentos e uma fração dos químicos utilizados), a contribuição desta fonte no consumo energético e nas emissões de CO₂ pode ser desprezada (MACEDO *et al*, 2008). No caso da produção dos insumos agrícolas, considera-se que o combustível fóssil utilizado é o gás natural (SHAPOURI *et al*, 2002), enquanto na lavoura e no transporte da cana, o combustível usado é óleo diesel. Conhecendo os valores de ϕ para estes combustíveis, assim como a exergia química da cana de açúcar (calculada como a soma daquela do bagaço, água e sacarose, igual a 5273kJ/kg_{cana}), podem ser determinados os valores do consumo exergético, r , e as emissões diretas de CO₂, r_{CO_2} , para as diferentes etapas a montante da usina sucroalcooleira. Esses valores são mostrados na Tabela 8.3.

Tabela 8.3. Exergia fóssil consumida e emissões diretas de CO₂ por unidade de exergia de cana para as etapas de lavoura, insumos agrícolas e transporte.

Etapa	Combustível	PCI (kJ/kg)	ϕ	I _c (%C)	r (kJ/kJ _{cana})	r _{CO2} (gCO ₂ /kJ _{cana})
Lavoura	Diesel	42349	1,0662	86,78	0,03419	0,002410
Insumos Agrícolas	Gás Nat.	47335	1,0325	75,30	0,01505	0,000850
Transporte	Diesel	42349	1,0662	86,78	0,00738	0,000520
Total					0,05663	0,003780

Para aplicar a metodologia proposta no capítulo 4 às etapas de cultivo e transporte, utiliza-se o diagrama mostrado na Fig. 8.3. As correntes da cana que atravessam as diferentes etapas denominam-se Cana-C (cana para **C**ultivo), Cana-T (cana para **T**ransporte) e Cana-P (cana para **P**lanta). Os custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ das correntes de cana que atravessam tais etapas e os combustíveis envolvidos são mostrados na Tabela 8.4.

Figura 8.3. Diagrama de blocos para o cálculo dos custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ das correntes envolvidas na produção combinada de açúcar, etanol e eletricidade.

De novo, devido a que o cálculo dos recursos naturais renováveis consumidos na agricultura, tais como a energia solar, água e CO₂ absorvidos pela planta resultam difíceis de calcular, considera-se que a soma das exergias providas por essas fontes é igual à exergia contida na biomassa da cana. Assim, as irreversibilidades que são levadas em conta ao calcular os custos exergéticos no processo de cultivo são aquelas relacionadas às fontes não renováveis, como fertilizantes, pesticidas, e consumos de óleo diesel na lavoura (FONT DE MORA; TORRES; VALERO, 2012).

Tabela 8.4. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ nas etapas de agricultura e transporte da cana.

Corrente	c_T (kJ/kJ _{Cana})	c_{NR} (kJ/kJ _{Cana})	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ _{Cana})
Cana-C	1,0000	0,000	0,000000
Cana-T	1,0514	0,0514	0,003410
Cana-P	1,0590	0,0590	0,003950
Gás Natural*	1,0550	1,0550	0,002300
Diesel	1,0382	1,0374	0,003300
Água	1,0000	0,000	0,000000

* Usado na produção dos insumos agrícolas.

Depois de atravessar as etapas de agricultura e transporte, a cana de açúcar é conduzida para a última etapa da Fig. 8.3, a produção combinada do álcool, açúcar e eletricidade, a qual é descrita a seguir.

8.2. Etapa de produção de etanol da cana-de-açúcar.

Para determinar os custos exergéticos unitários e distribuir as emissões de CO₂ entre os diferentes produtos na etapa de produção de etanol, utiliza-se a análise exergética e exergoeconômica da planta síntese mostrada na Fig. 8.2. A seguir, descrevem-se as considerações feitas para as diferentes unidades de produção.

8.2.1. Unidade de pré-tratamento da cana e extração do caldo.

Assim que a cana chega à usina, esta é descarregada na mesa transportadora e lavada, a fim de retirar as possíveis impurezas como terra, pedras e pontas de folhas que possa conter. A extração é um processo de separação em fibra e caldo, este último composto de sacarose, sólidos dissolvidos e água. A cana deve ser preparada usando facas rotativas, a fim de facilitar a extração e, para aumentar a recuperação da sacarose, se adiciona água de embebição (VELÁSQUEZ, 2009). Geralmente, quatro a cinco ternos de moenda em *tandem*, compostos de três rolos de esmagamento, são acionados pelo trabalho mecânico fornecido pela planta de utilidades. Após a extração, a fibra ou bagaço apresenta uma umidade de 48-52% em massa e se utiliza como combustível nas caldeiras. Os consumos de eletricidade e de energia mecânica na etapa de extração são reportados como 2,4 e 16 kWh/t_{cana}, respectivamente (ENSINAS, 2008; PELLEGRINI, 2009).

8.2.2. Unidade de clarificação do caldo para a produção do açúcar e do etanol.

O processo de clarificação pretende flocular as impurezas e eliminar os microrganismos pela esterilização do caldo, além de remover os gases dissolvidos, diminuir a viscosidade e adequar o pH. Diferentemente da etapa de clarificação do caldo para a produção de etanol, a etapa de clarificação para a produção de açúcar se inicia com um processo de sulfitação usando dióxido de enxofre, com o objetivo de diminuir o pH do caldo até 3,8-4,3 (ENSINAS, 2008). Posteriormente, se realiza a etapa de calagem, processo no qual é adicionando leite de

cal preparado em uma proporção de 1:9 kg de CaO por kg de água. O leite de cal reage com o fósforo, formando fosfato de cálcio, o qual é insolúvel no caldo e se precipita. O consumo médio de cal é reportado na literatura como 0,6-1 kg/t_{cana} (VELÁSQUEZ, 2009).

Como resultado da integração térmica da usina, aproveita-se o vapor do primeiro efeito da unidade de concentração para aquecer o caldo até 105°C. Em seguida, o caldo é decantado e a parte clarificada (13 °Brix), continua para o processo de concentração. O lodo decantado é levado a um filtro rotativo a vácuo (7-23 pol. Hg), onde são adicionados bagacilho e água de lavagem para conformar a torta de filtro, e recuperar a sacarose contida no mesmo. A torta produzida (10-60 kg/t_{cana}) é usada como adubo orgânico no cultivo (ELIA-NETO, 2009). A quantidade de energia elétrica consumida nas etapas de clarificação para a produção de ambos produtos, açúcar e etanol, considera-se como 1,25 e 0,55 kWh/t_{cana}, respectivamente (ENSINAS, 2008).

8.2.3. Unidade de concentração do caldo clarificado para a produção de açúcar.

O processo de concentração utiliza um sistema de evaporação a vácuo de múltiplos efeitos (5 em total) tipo Robert. O vapor produzido em cada efeito, chamado de vapor vegetal, é usado para aquecer o caldo do próximo efeito. Esta integração energética da usina pode reduzir o consumo de vapor em mais da metade (ELIA-NETO, 2009). O pré-aquecedor e o trocador de primeiro efeito são alimentados com vapor de escape saturado da planta de utilidades a 2,5 bar (127,41°C). O vapor vegetal produzido no primeiro efeito (1,7 bar) é usado tanto para concentrar o caldo no segundo efeito, quanto em outros processos da usina (clarificação, cristalização e refino). Dessa forma, o caldo e o vapor percorrem o sistema em correntes paralelas até chegar ao quinto e último efeito, no qual o caldo concentrado ou xarope (65 °Brix) é enviado para o processo de cristalização e refino. Os condensados do segundo ao quinto efeito são conduzidos para um tanque de *flash*, misturados com os condensados do vapor vegetal e usados na usina como água nos diferentes processos (ELIA-NETO, 2009). Entretanto o vapor vegetal produzido no quinto efeito é levado para um condensador de coluna barométrico (0,2 bar), o qual permite a criação do vácuo. Na Tabela 8.5 são sumarizadas as características do vapor no sistema de concentração. O consumo de energia na unidade de concentração considera-se como 2 kWh/t_{cana} (ENSINAS, 2008; VELÁSQUEZ, 2009).

Tabela 8.5. Parâmetros de operação do sistema de evaporação de cinco efeitos com sangria no primeiro efeito (ELIA-NETO, 2009).

Parâmetro	Vapor escape	1º Efeito	2º Efeito	3º Efeito	4º Efeito	5º Efeito
Pressão (bar)	2,5	1,7	1,4	0,93	0,55	0,2
Temperatura (°C)	127,41	115	107	97	83	60

8.2.4. Unidade de cristalização do xarope e refino do açúcar.

Na unidade de cristalização do xarope visa-se a obtenção dos cristais de açúcar em tachos ou evaporadores de simples efeito. Trata-se de um processo não contínuo por batelada (embora

algumas unidades atualmente começam a usar processos contínuos) onde o xarope é aquecido usando o vapor vegetal do primeiro efeito, cristalizando a sacarose. O vapor do *xarope* é condensado em condensadores de coluna barométricos, enquanto o condensado do vapor vegetal é recuperado para ser usado como água de processo (ELIA-NETO, 2009). O xarope cristalizado (chamado de “massa cozida” no jargão industrial) é enviado para a centrífuga onde os cristais de sacarose são separados da solução saturada (Mel A). O mel removido é novamente cozido até atingir um maior esgotamento do açúcar. Nesse ponto a solução é chamada de Mel B (95 °Brix e 23Pz) e pode ser usada para a produção do etanol, misturando-o com o caldo clarificado e o xarope, obtidos nas unidades de clarificação e concentração já descritas. O açúcar virgem (99 °Brix e 99Pz), obtido da cristalização, é dissolvido novamente até 65 °Brix, sendo também adicionado sacarato cálcico, ácido fosfórico e um agente floculador em pequenas quantidades. O xarope obtido é decantado e cozido ao vácuo, para depois ser centrifugado a fim de remover açúcares impuros. Em seguida, é enviado para o processo de secagem, onde se usa um secador de ar que consome vapor de escape da planta de utilidades, obtendo-se um açúcar de alta pureza, pronto para o ensacamento e armazenamento.

O consumo de eletricidade na unidade de cristalização do xarope, refino e secagem do açúcar considera-se como 4 kWh/t_{cana} (ENSINAS, 2008). O poder calorífico da sacarose é reportado como 5,65x10⁶kJ/kmol_{sac} e seu peso molecular como 342 kg/kmol_{sac} (PETRUCCI, 2010).

8.2.5. Unidade de produção e fermentação do mosto

Como foi mencionado, o mel B é misturado com o caldo clarificado e o xarope, com o objetivo de atingir a concentração adequada de sacarose (que definirá o teor alcoólico subsequente). São agregados nutrientes como sulfato de amônio, (NH₄)₂SO₄, e fosfato de mono potássio, KH₂PO₄, assim como o leite de levedura previamente tratado nas cubas com ácido sulfúrico, H₂SO₄, para obter por fim o mosto que é enviado para as dornas de fermentação (VELÁSQUEZ, 2009). Em condições anaeróbicas e com agitação permanente a 33°C, as leveduras (*Saccharomyces Cerevisiae*) modificam a rota metabólica para converter os açúcares em etanol, no sistema de fermentação por batelada Melle-Boinot (PELLEGRINI, 2009). Em presença dessas enzimas, a sacarose absorve uma molécula de água e se desdobra em açúcares redutores (glicose e frutose), convertendo-se finalmente em etanol e CO₂, de acordo com as reações exotérmicas irreversíveis de Gay-Lussac, Eq.(R.8.1) (ELIA-NETO, 2009):

Em termos mássicos, 342 kg de sacarose reagem com 18 kg de água para formar 184 kg de etanol e 176 kg de CO₂. No entanto, a eficiência de conversão alcança 91%, além de serem formados outros compostos químicos como aldeídos, óleos pesados e óleo fúsel. Depois da fermentação, a mistura é decantada e centrifugada, separando a levedura que retorna às cubas de crescimento, e o vinho delevedurado que passa para a etapa de destilação. O consumo de energia na etapa de fermentação se estima como 1,2 kWh/t_{cana} (ENSINAS, 2008).

Atualmente, só duas plantas de produção de bioetanol recuperam, purificam e condensam o CO_2 do processo de fermentação para aplicações comerciais e industriais (CGEE, 2012). Neste trabalho, considera-se este efluente como rejeito, e o custo da exergia associada a essa substância como nulo.

8.2.6. Insumos utilizados nos processos de produção da usina sucro-alcooleira.

Para calcular o custo exergético unitário de entrada dos insumos químicos da usina, determina-se a exergia incorporada na sua fabricação e as fontes energéticas utilizadas, de acordo com os dados reportados na literatura. Para o caso do sulfato de amônio, preparado a partir da amônia e o ácido sulfúrico, segundo a reação: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, considera-se um consumo de energia de 9,3-10,5 MJ/kg $_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$, fornecida quase exclusivamente usando gás natural (BHAT *et al.*, 1994; EERE, 2000b). No caso do fosfato de mono-potássio, assume-se uma energia incorporada de 10MJ/kg $_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$ (WADA, 1993). A respeito do ácido sulfúrico, na seção 7.2.2.1, obteve-se que a exergia incorporada na sua fabricação é igual a 3,00 MJ/kg $_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (CHOUAIBI *et al.*, 2013). No caso do óxido de cálcio usado na fabricação do leite de cal, para a energia incorporada reportam-se 5,3MJ/kg $_{\text{CaO}}$ (HAMMOND; JONES, 2011). Por último, a energia consumida na produção de dióxido de enxofre por decomposição térmica do ácido sulfúrico residual (800-1300°C), de acordo com a expressão $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$, é reportado como 9,743MJ/kg $_{\text{SO}_2}$ (6,36MJ/kg $_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) (MÜLLER, 2002b). Essa energia é fornecida pelo gás natural.

De acordo com o Balanço Energético Nacional, 75% do consumo total de energia na indústria química (7,5 milhões de toneladas equivalentes de petróleo) foi provido por fontes não renováveis, sendo a maior contribuição devida ao gás natural, enquanto o restante 25% correspondeu a fontes renováveis, principalmente do uso da eletricidade (BEN, 2012). Nesse sentido, na produção de KH_2PO_4 , CaO e H_2SO_4 assume-se que a energia consumida provém nas proporções mencionadas de eletricidade e gás natural. Levando isso em conta, é possível determinar os custos exergéticos unitários e as emissões de CO_2 associadas à produção dos insumos da usina, considerando os valores de ϕ e o teor de carbono para as fontes energéticas consumidas, assim como os valores da exergia química dos insumos. Os resultados encontram-se na Tabela 8.6.

Tabela 8.6. Custos exergéticos unitários e emissões de CO_2 para os insumos da etapa de produção combinada de etanol, açúcar e eletricidade.

Insumos	Fonte consumida *	PCI (kJ/kg)	ϕ	I_c (%C)	c_T (kJ/kJ $_{\text{insumo}}$)	c_{NR} (kJ/kJ $_{\text{insumo}}$)	c_{CO_2} (g CO_2 /kJ $_{\text{insumo}}$)
H_2SO_4	GN/EE	47335	1,0325/1	75,30	1,8005	1,3504	0,085679
KH_2PO_4	GN/EE	47335	1,0325/1	75,30	9,6486	7,3583	0,459138
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	GN	47335	1,0325	75,30	2,0647	2,0647	0,121303
CaO	GN/EE	47335	1,0325/1	75,30	2,6049	1,9866	0,237929
SO_2	GN	47335	1,0325	75,30	2,0379	1,5542	0,4634264

* 73% Gás Natural, GN; 27% Energia Elétrica, EE.

Estes valores são utilizados como dados de entrada na análise exergoeconômica da planta síntese de produção de etanol, açúcar e eletricidade, i.e., a última etapa da Fig. 8.3.

8.2.7. Unidade de destilação do vinho e produção do etanol

Neste processo, o vinho entra na coluna de destilação “A”, sendo aquecido com vapor de escape e posteriormente retificado na coluna “B”, produzindo o etanol hidratado e, conforme o caso, desidratado em uma coluna “C”, para produção de etanol anidro. Nesta etapa há geração da vinhaça na coluna “A” e da flegmaça na coluna “B”, sendo utilizada uma grande quantidade de água para condensação do etanol que sai das colunas em forma de vapor (ELIA-NETO, 2009). O consumo de energia para a etapa de destilação assume-se como 0,6 kWh por litro de etanol (ENSINAS, 2008).

Para a vinhaça e a flegmaça, é considerada apenas a exergia química da água, em vista da grande quantidade dessa substância contida nesses fluxos. Cabe salientar que, neste trabalho de pesquisa, essa água não é considerada para tratamento e reuso na usina, uma vez que esta é reaproveitada para irrigação no cultivo da cana-de-açúcar (ENSINAS, 2008).

8.2.8. Etapa de construção da usina.

Usualmente, a energia fóssil incorporada na fabricação dos equipamentos (agrícolas e industriais) e das edificações é baixa se comparada com os fluxos de energia associados no processo produtivo. No entanto, no caso do etanol, toda vez que não existe demanda de combustíveis fósseis na usina, a contribuição desta parcela no custo não renovável não deve ser desprezada. De acordo com Macedo (2006) na construção da usina e dos equipamentos requerem-se 43 MJ/t_{cana} em base energética. Considerando o óleo diesel ($\phi=1,0662$) como a fonte energética usada para sua construção e a exergia química da cana (5273kJ/kg), isso se traduz a um consumo de exergia de $r=0,00815\text{kJ/kJ}_{\text{cana}}$, e emissões diretas associadas de $r_{\text{CO}_2}=0,000642\text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{cana}}$.

8.2.9. Planta de utilidades

A planta de utilidades é a encarregada de produzir a potência e o vapor que são consumidos nas diferentes unidades da usina, assim como a eletricidade excedente exportada para a rede. Atualmente, as plantas de utilidades nas usinas sucroalcooleiras estão baseadas em ciclos de cogeração de vapor, capazes de atender integralmente a demanda de energia da usina e ainda produzir uma quantidade excedente de bagaço (5-10% da biomassa) e eletricidade (0-10 kWh/t_{cana}) (MACEDO *et al*, 2008). A planta de utilidades compõe-se de uma caldeira a bagaço que opera a 22bar/300°C, e que alimenta uma turbina de contrapressão de dois estágios (Fig. 8.2, T1, $\eta_{\text{ise},1\text{estágio}}=72\%$; T2, $\eta_{\text{ise},2\text{estágio}}=81\%$) para produzir a eletricidade consumida nos processos e a exportada para a rede (corrente 82, Fig. 8.2). Outra turbina (T3) de acionamento direto ($\eta_{\text{ise}}=55\%$) é a encarregada de fornecer a potência mecânica requerida na moagem (ENSINAS, 2008). Novas unidades equipadas com sistemas de alta pressão (65bar e 480°C), melhores desenhos de integração de processos e uso da palha da

cana-de-açúcar tem tornado possível a produção de eletricidade excedente até 150 kWh/t_{cana} (BNDES, 2008), como se mostra na Tabela 8.7.

Tabela 8.7. Eletricidade excedente em usinas sucroalcooleiras.

Referência	Eletricidade Excedente (kWh/t _{cana})	Observações
Macedo <i>et al.</i> (2008)	9,2	22 bar, 332°C
Modesto <i>et al.</i> (2009)	24,3	80 bar, 480°C
Pellegrini (2009)	41,1	67 bar, 515°C, safra
BNDES (2008)	153	65 bar, 480°C, ano todo
Ensinas (2008)	8,6	22bar, 300°C

Neste trabalho, considera-se uma quantidade de eletricidade excedente igual à reportada por Macedo *et al.* (2008) e Ensinas (2008), já que apresentam descrições detalhadas das condições de produção e do respectivo consumo de energia. A biomassa residual (aprox. 53 kg/t_{cana}), a qual não foi aproveitada como combustível na planta de cogeração, nem como bagacilho na clarificação, pode ser usada como fertilizante orgânico na planta de compostagem, cuja análise não foi realizada neste trabalho.

A eficiência da planta de utilidades é determinada de acordo com a Eq. (8.1):

$$\eta_{UT} = \frac{(W_{UT} + B_{vapor} - B_{cond})}{B_{bagaco}} \quad (8.1)$$

Onde W_{UT} é o trabalho líquido gerado na planta de utilidades, calculado como a soma da potência mecânica e a eletricidade usada na unidade de moagem, W_{moa} , além da eletricidade fornecida para os processos de clarificação, W_{clar} ; concentração, W_{conc} ; cristalização e refino do açúcar, $W_{crisref}$; fermentação, W_{ferm} ; destilação, W_{dest} ; coleta e resfriamento de condensados, W_{CondCR} , e a eletricidade exportada, W_{exp} , de acordo com a Eq. (8.2):

$$W_{UT} = W_{moa} + W_{clar} + W_{conc} + W_{crisref} + W_{ferm} + W_{dest} + W_{CondCR} + W_{exp} \quad (8.2)$$

Além disso, B_{vapor} é a exergia total do vapor produzido (corrente 83, Fig. 8.2), B_{cond} é a exergia dos condensados que ingressam na planta de utilidades (corrente 90), e B_{bagaco} é a exergia da biomassa usada como combustível (corrente 85). A eficiência exergética assim calculada é igual a 17%, valor semelhante ao reportado por Pellegrini (2009) como 14,7%.

A eletricidade líquida gerada pelo conjunto turbina a vapor em dois estágios e gerador elétrico, é determinada dos balanços de massa, energia e exergia sendo igual a 73620 kJ/t_{cana}. O consumo total de vapor de escape e a energia elétrica excedente, produzidos na planta de utilidades, são calculados respectivamente como 459kg/t_{cana} e 32400kJ/t_{cana}. Outros autores reportam consumos específicos de vapor de 449,3kg/t_{cana} (PELLEGRINI, 2009).

8.2.10. Unidade de coleta e resfriamento de condensados.

Cabe salientar que nem todos os fluxos de água usados na usina sucroalcooleira devem ser tratados para seu posterior reuso. De acordo com Chavez-Rodriguez *et al* (2013), as correntes que devem receber um tratamento especial correspondem à água de reposição para a planta de cogeração e a água do leite de levedura. Os demais requerimentos de água podem ser supridos a partir dos condensados produzidos na concentração do caldo, monitorando a carga orgânica nos circuitos fechados, a fim de prevenir o crescimento bacteriano. A partir dos dados presentes na literatura (EPM, 2008) para uma planta de tratamento com capacidade de 39,3 milhões de m³ de água no ano²², requerem-se 1,7kJ de eletricidade para tratar 1kg de água. Essa eletricidade é fornecida pela planta de utilidades à planta de tratamento de água, a fim de garantir a água de reposição para o processo de cogeração e a água para diluição da levedura. Além disso, tratam-se os condensados que sobram da unidade de coleta e resfriamento, uma vez que podem arrastar sacarose do processo (ELIA-NETO, 2009). Desta forma, a massa de água tratada é determinada como 192kg/t_{cana} e, assumindo um consumo elétrico de 1,7kJ/kg de água, obtém-se um consumo específico para o tratamento de água de 326,4kJ/t_{cana}.

A partir da descrição das diferentes etapas do processo de produção, é possível obter os custos exergéticos unitários para cada corrente, aplicando a teoria exergoeconômica (SZARGUT *et al*, 1988; LOZANO; VALERO, 1993; KOTAS, 1995; LAZZARETTO, 2006; OLIVEIRA JR., 2013). Novamente, se supõe que em uma etapa específica do processo, o custo exergético é distribuído entre todos os produtos da etapa (principais e subprodutos) proporcionalmente a seu valor exergético; não é alocado custo exergético algum aos resíduos produzidos; e por último, o custo exergético dos insumos entrando no sistema é igual a sua exergia (ou é especificado, no caso de insumos químicos e matéria prima).

8.3. Balanço de custos exergéticos para a planta de produção combinada de álcool, açúcar e eletricidade.

A seguir, apresentam-se as equações do balanço de custos para as unidades extração, clarificação e concentração do caldo, cristalização do xarope e refino do açúcar, fermentação do mosto, destilação do vinho, coleta e resfriamento de condensados e planta de utilidades (Fig. 8.2), assim como as equações auxiliares de alocação de custos, necessárias para a solução simultânea junto com as equações de balanço de massa, energia e exergia.

Balanço de custos exergéticos para a unidade de moagem ou extração do caldo:

$$c_6 \cdot B_6 + c_7 \cdot B_7 + c_9 \cdot B_9 + c_{14} \cdot B_{14} + c_{10} \cdot B_{10} = c_8 \cdot B_8 + c_{13} \cdot B_{13} + c_{12} \cdot B_{12} + c_{11} \cdot B_{11} \quad (8.3)$$

$$c_6 = c_{Cana-P} \quad (8.4)$$

$$c_8 = 0 \quad (8.5)$$

$$c_7 = 1 \quad (8.6)$$

²² Planta de Tratamento de Águas Residuais San Fernando, Medellín, Colômbia. Empresas Públicas de Medellín, EPM.

$$c_{13} = c_{moa} \quad (8.7)$$

$$c_{14} = c_{moa} \quad (8.8)$$

$$c_{11} = c_{moa} \quad (8.9)$$

O valor c_{Cana-P} é o custo exergético unitário da cana que chega na porta da usina, após atravessar as etapas de agricultura e transporte (Ver Fig. 8.3). Este custo pode ser total ou não renovável, e foi reportado na Tabela 8.4. Por outro lado, c_{moa} representa o custo exergéticos unitário dos produtos da unidade de moagem.

Balanco de custos exergéticos para a unidade de clarificação para produção de açúcar:

$$\begin{aligned} c_{12} \cdot B_{12} + c_{17} \cdot B_{17} + c_{18} \cdot B_{18} + c_{19} \cdot B_{19} + c_{23} \cdot B_{23} + c_{20} \cdot B_{20} + c_{25} \cdot B_{25} + c_{26} \cdot B_{26} + c_{27} \cdot B_{27} \\ = c_{24} \cdot B_{24} + c_{16} \cdot B_{16} + c_{22} \cdot B_{22} + c_{15} \cdot B_{15} + c_{21} \cdot B_{21} \end{aligned} \quad (8.10)$$

$$c_{17} = c_{SO2} \quad (8.11)$$

$$c_{18} = c_{CaO} \quad (8.12)$$

$$c_{24} = c_{claraçu} \quad (8.13)$$

$$c_{16} = c_{claraçu} \quad (8.14)$$

$$c_{22} = c_{claraçu} \quad (8.15)$$

$$c_{15} = 0 \quad (8.16)$$

$$c_{21} = c_{26} \quad (8.17)$$

O valor $c_{claraçu}$ representa o custo exergético unitário dos produtos da unidade de clarificação para produção de açúcar. O custo exergético unitário total e não renovável do óxido de cálcio (CaO, corrente 18, Fig. 8.2) e o dióxido de enxofre (SO₂, corrente 17, Fig. 8.2), foram reportados na Tabela 8.6 para os insumos da usina.

Balanco de custos exergéticos para a unidade de clarificação para produção de etanol:

$$\begin{aligned} c_{43} \cdot B_{43} + c_{38} \cdot B_{38} + c_{39} \cdot B_{39} + c_{46} \cdot B_{46} + c_{45} \cdot B_{45} + c_{37} \cdot B_{37} + c_{13} \cdot B_{13} + c_{47} \cdot B_{47} \\ = c_{36} \cdot B_{36} + c_{42} \cdot B_{42} + c_{41} \cdot B_{41} + c_{44} \cdot B_{44} + c_{40} \cdot B_{40} \end{aligned} \quad (8.18)$$

$$c_{43} = c_{CaO} \quad (8.19)$$

$$c_{36} = 0 \quad (8.20)$$

$$c_{42} = c_{clareta} \quad (8.21)$$

$$c_{41} = c_{clareta} \quad (8.22)$$

$$c_{44} = c_{clareta} \quad (8.23)$$

$$c_{40} = c_{37} \quad (8.24)$$

O valor $c_{clareta}$ representa o custo exergético unitário dos produtos da unidade de clarificação para produção de etanol. O custo exergético unitário total e não renovável do óxido de cálcio (CaO, corrente 43, Fig. 8.2), foi reportado na Tabela 8.6 como insumo da usina.

Balço de custos exergéticos para a unidade de concentraço do caldo para a produço de açúcar:

$$\begin{aligned} c_{29} \cdot B_{29} + c_{22} \cdot B_{22} + c_{48} \cdot B_{48} + c_{33} \cdot B_{33} + c_{34} \cdot B_{34} + c_{40} \cdot B_{40} + c_{21} \cdot B_{21} + c_{35} \cdot B_{35} \\ = c_{30} \cdot B_{30} + c_{37} \cdot B_{37} + c_{26} \cdot B_{26} + c_{52} \cdot B_{52} + c_{49} \cdot B_{49} + c_{31} \cdot B_{31} + c_{51} \cdot B_{51} + c_{50} \cdot B_{50} \\ + c_{32} \cdot B_{32} + c_{39} \cdot B_{39} + c_{38} \cdot B_{38} + c_{20} \cdot B_{20} + c_{19} \cdot B_{19} + c_9 \cdot B_9 \end{aligned} \quad (8.25)$$

$$c_{30} = c_{29} \quad (8.26)$$

$$c_{37} = c_{conc} \quad (8.27)$$

$$c_{26} = c_{conc} \quad (8.28)$$

$$c_{52} = c_{conc} \quad (8.29)$$

$$c_{49} = c_{conc} \quad (8.30)$$

$$c_{31} = c_{conc} \quad (8.31)$$

$$c_{51} = c_{conc} \quad (8.32)$$

$$c_{50} = c_{conc} \quad (8.33)$$

$$c_{32} = c_{conc} \quad (8.34)$$

$$c_{39} = c_{conc} \quad (8.35)$$

$$c_{38} = c_{conc} \quad (8.36)$$

O valor c_{conc} representa o custo exergético unitário dos produtos da unidade de concentraço do caldo para produço de açúcar.

Balço de custos exergéticos para a unidade de cristalizaço e refino do açúcar:

$$\begin{aligned} c_{31} \cdot B_{31} + c_{52} \cdot B_{52} + c_{53} \cdot B_{53} + c_{60} \cdot B_{60} + c_{57} \cdot B_{57} + c_{32} \cdot B_{32} + c_{61} \cdot B_{61} \\ = c_{54} \cdot B_{54} + c_{34} \cdot B_{34} + c_{55} \cdot B_{55} + c_{58} \cdot B_{58} + c_{59} \cdot B_{59} + c_{56} \cdot B_{56} + c_{33} \cdot B_{33} \end{aligned} \quad (8.37)$$

$$c_{56} = c_{57} \quad (8.38)$$

$$c_{33} = c_{crisref} \quad (8.39)$$

$$c_{60} = 0 \quad (8.40)$$

$$c_{54} = c_{crisref} \quad (8.41)$$

$$c_{34} = c_{crisref} \quad (8.42)$$

$$c_{55} = c_{crisref} \quad (8.43)$$

$$c_{58} = 0 \quad (8.44)$$

$$c_{59} = c_{crisref} \quad (8.45)$$

O valor $c_{crisref}$ representa o custo exergético unitário dos produtos da unidade de cristalizaço e refino para a produço de açúcar.

Balço de custos exergéticos para a unidade de fermentaço do mosto:

$$\begin{aligned} c_{42} \cdot B_{42} + c_{51} \cdot B_{51} + c_{55} \cdot B_{55} + c_{65} \cdot B_{65} + c_{63} \cdot B_{63} + c_{62} \cdot B_{62} + c_{68} \cdot B_{68} \\ = c_{67} \cdot B_{67} + c_{64} \cdot B_{64} + c_{66} \cdot B_{66} \end{aligned} \quad (8.46)$$

$$c_{65} = c_{aguarepos} \quad (8.47)$$

$$c_{62} = c_{agualeved} \quad (8.48)$$

$$c_{63} = c_{insumosfer} \quad (8.49)$$

$$c_{64} = 0 \quad (8.50)$$

$$c_{66} = 0 \quad (8.51)$$

O termo c_{66} representa o custo exergetico unitário das emissões de CO_2 produto do processo de fermentação, no qual o CO_2 produzido não é recuperado. Além disso, os custos d'água para o leite de levedura²³, $c_{agualeved}$, (corrente 62, Fig. 8.2) e da água de reposição da torre de resfriamento das dornas e o mosto, $c_{aguarepos}$, (corrente 65, Fig. 8.2) são assumidos iguais à unidade no caso do custo total, e nulo para o caso do custo não renovável. Além disso, os custos exergeticos unitários dos insumos do processo de fermentação, $c_{insumosfer}$, (corrente 63, Fig. 8.2), os quais também podem ser classificados em custos totais e não renováveis, foram reportados na Tabela 8.6.

Balanco de custos exergeticos para a unidade de destilação do vinho:

$$\begin{aligned} c_{75} \cdot B_{75} + c_{67} \cdot B_{67} + c_{76} \cdot B_{76} + c_{73} \cdot B_{73} + c_{78} \cdot B_{78} \\ = c_{74} \cdot B_{74} + c_{70} \cdot B_{70} + c_{69} \cdot B_{69} + c_{77} \cdot B_{77} + c_{72} \cdot B_{72} + c_{71} \cdot B_{71} \end{aligned} \quad (8.52)$$

$$c_{74} = c_{dest} \quad (8.53)$$

$$c_{70} = c_{dest} \quad (8.54)$$

$$c_{69} = c_{dest} \quad (8.55)$$

$$c_{77} = c_{dest} \quad (8.56)$$

$$c_{71} = c_{dest} \quad (8.57)$$

$$c_{72} = c_{73} \quad (8.58)$$

O valor de c_{dest} representa o custo exergetico dos produtos da unidade de destilação.

Balanco de custos exergeticos para a unidade de coleta e resfriamento de condensados:

$$\begin{aligned} c_{24} \cdot B_{24} + c_{44} \cdot B_{44} + c_{49} \cdot B_{49} + c_{50} \cdot B_{50} + c_{54} \cdot B_{54} + c_{74} \cdot B_{74} + c_{77} \cdot B_{77} + c_{80} \cdot B_{80} \\ = c_{23} \cdot B_{23} + c_{45} \cdot B_{45} + c_{48} \cdot B_{48} + c_{53} \cdot B_{53} + c_{75} \cdot B_{75} + c_{76} \cdot B_{76} + c_{79} \cdot B_{79} \end{aligned} \quad (8.59)$$

$$c_{23} = c_{CondCR} \quad (8.60)$$

$$c_{45} = c_{CondCR} \quad (8.61)$$

$$c_{49} = c_{CondCR} \quad (8.62)$$

$$c_{53} = c_{CondCR} \quad (8.63)$$

$$c_{75} = c_{CondCR} \quad (8.64)$$

$$c_{76} = c_{CondCR} \quad (8.65)$$

²³ Não sendo usada a água dos condensados da planta por seus requerimentos de qualidade.

$$c_{79} = c_{CondCR} \quad (8.66)$$

O termo c_{CondCR} representa o custo exergético unitário dos condensados produzidos na unidade de coleta e resfriamento.

Balanco de custos exergéticos para a planta de utilidades:

$$\begin{aligned} c_{30} \cdot B_{30} + c_{56} \cdot B_{56} + c_{72} \cdot B_{72} + c_{85} \cdot B_{85} + c_{81} \cdot B_{81} \\ = c_{89} \cdot B_{89} + c_{29} \cdot B_{29} + c_{57} \cdot B_{57} + c_{73} \cdot B_{73} + c_{14} \cdot B_{14} + c_{27} \cdot B_{27} \\ + c_{47} \cdot B_{47} + c_{35} \cdot B_{35} + c_{61} \cdot B_{61} + c_{68} \cdot B_{68} + c_{78} \cdot B_{78} + c_{80} \cdot B_{80} + c_{86} \cdot B_{86} + c_{10} \cdot B_{10} \end{aligned} \quad (8.67)$$

$$c_{81} = c_{aguarepUT} \quad (8.68)$$

$$c_{14} = c_{coger} \quad (8.69)$$

$$c_{27} = c_{coger} \quad (8.70)$$

$$c_{24} = c_{coger} \quad (8.71)$$

$$c_{35} = c_{coger} \quad (8.72)$$

$$c_{61} = c_{coger} \quad (8.73)$$

$$c_{68} = c_{coger} \quad (8.74)$$

$$c_{78} = c_{coger} \quad (8.75)$$

$$c_{80} = c_{coger} \quad (8.76)$$

$$c_{86} = c_{coger} \quad (8.77)$$

$$c_{10} = c_{coger} \quad (8.78)$$

$$c_{89} = 0 \quad (8.79)$$

$$c_{29} = c_{coger} \quad (8.80)$$

$$c_{57} = c_{coger} \quad (8.81)$$

$$c_{73} = c_{coger} \quad (8.82)$$

O termo $c_{aguarepUT}$ representa o custo exergético unitário da água de reposição para a planta de utilidades (considerado igual a 1 no caso do custo total, e nulo no caso do custo não renovável). Entretanto, c_{coger} representa o custo dos produtos da unidade de cogeração.

Os balanços de custos de emissões de CO₂ e as equações auxiliares de alocação de custos para as diferentes correntes obtêm-se de forma análoga às equações mostradas anteriormente para os custos exergéticos. Os dados de entrada da simulação são as emissões de CO₂ associadas aos insumos e a matéria prima (Cana-P), os quais estão dados em gCO₂/kJ. Estes valores encontram-se nas Tabelas 8.4 e 8.6.

Na Tabela 8.8 apresentam-se os resultados dos balanços de massa, exergia e custos exergéticos unitários para a planta de produção combinada de etanol, eletricidade e açúcar.

Tabela 8.8. Propriedades termodinâmicas, custos exergeticos unitários e emissões de CO₂ das correntes da planta de produção combinada de etanol, eletricidade e açúcar.

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	B _T (kW)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
1	Cana-C	25	1	138,90	732420	5273	0,00	1,0000	0,0000	0,000000
2	Ins. Agric (Gas Nat)	25	1	--	--	48873	0,00	1,0550	1,0550	0,002300
3	Lavoura (Diesel)	25	1	--	--	45152	0,00	1,0382	1,0374	0,003300
4	Cana-T	25	1	138,90	732420	5273	0,00	1,0514	0,0514	0,003410
5	Transporte (Diesel)	25	1	--	--	45152	0,00	1,0382	1,0374	0,003300
6	Cana-P	25	1	138,90	732420	5273	0,00	1,0590	0,0590	0,003950
7	Água Lavagem (r)	25	1	37,00	1850	50,00	0,00	1,0000	0,0000	0,000000
8	Água Lavagem (p)	25	1	37,00	1850	50,00	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
9	Água embebição	50	6	41,70	2278,91	50,00	4,65	1,8240	0,1054	0,007728
10	Pot. Mec. Moagem	--	--	--	8000	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
11	Bagaço	25	1	38,90	388416,5	9985	0,00	1,1610	0,0647	0,004324
12	Caldo Açúcar	35	6	98,80	272336,3	2755	1,44	1,1610	0,0647	0,004321
13	Caldo Etanol	35	6	42,90	118251,3	2755	1,44	1,1610	0,0647	0,004321
14	Pot. Moagem	--	--	--	1200	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
15	Vapor Flash	97	0,9	1,5	783	50,00	472	0,0000	0,0000	0,000000
16	Torta de filtro	25	1	3,40	7350,8	2162	0,00	1,2160	0,0717	0,005507
17	SO ₂	25	1	0,10	489,20	4892	0,00	2,0379	1,5542	0,463426
18	CaO	25	1	0,10	196,51	1965,05	0,00	2,6049	1,9866	0,237929
19	Água Leite Cal	107,4	6	2,20	200,20	50,00	41,00	1,8240	0,1054	0,007728
20	Água torta de filtro	107,4	6	6,80	618,80	50,00	41,00	1,8240	0,1054	0,007728
21	Cond. Aquec. Caldo	sat	1,7	14,10	1381,80	50,00	48,00	1,8240	0,1054	0,007728
22	Caldo Clarif. Açúcar	97	6	103,20	273996	2625	30,00	1,2160	0,0717	0,005507
23	Água Cond. Barom (e)	30	1	8,67	442,17	50,00	1,00	1,8240	0,1054	0,007728
24	Água Cond. Barom (s)	50	1	8,92	490,60	50,00	5,00	1,2160	0,0717	0,005507
25	Bagacilho	25	1	0,50	4992,50	9985	0,00	1,1610	0,0647	0,004324
26	Vapor Aquec. Caldo	sat	1,7	14,10	8637,66	50,00	562,60	1,8240	0,1054	0,007728
27	Pot. Clarif. Cald. Açúcar	--	--	--	627	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
28	Vapor vegetal	sat	1,7	34,20	20950,92	50,00	562,60	1,8240	0,1054	0,007728
29	Vapor Esc. p/ Concentr.	sat	2,5	47,70	31863,60	50,00	618,00	6,6230	0,3685	0,024630
30	Cond. Vap. Concentr.	sat	2,5	47,70	5294,70	50,00	61,00	6,6230	0,3685	0,024630
31	Xarope para açúcar	58,7	0,16	20,90	238740,7	11416,74	6,26	1,8240	0,1054	0,007728
32	Água diluição refino	107,4	6	4,16	378,56	50,00	41,00	1,8240	0,1054	0,007728
33	Cond. Vap.Ref. A	sat	1,7	11,80	1156,40	50,00	48,00	1,9550	0,1129	0,008256
34	Cond. Vap.Ref. B	sat	1,7	2,20	215,60	50,00	48,00	1,9550	0,1129	0,008256
35	Pot.Conc. Cald.Açúcar.	--	--	--	900	--	--	6,6230	0,3685	0,024630

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	B _T (kW)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
36	Vapor Flash	97	0,93	0,70	365,40	50,00	472,00	0,0000	0,0000	0,000000
37	Vapor Aquec. Caldo	sat	1,7	6,10	3736,86	50,00	562,60	1,8240	0,1054	0,007728
38	Água do Leite de Cal	107,4	6	1,00	91,00	50,00	41,00	1,8240	0,1054	0,007728
39	Água torta de filtro	107,4	6	2,90	263,90	50,00	41,00	1,8240	0,1054	0,007728
40	Cond. Aquec. Caldo	sat	1,7	6,10	597,80	50,00	48,00	1,8240	0,1054	0,007728
41	Torta de filtro	25	1	1,50	3243	2162	0,00	1,2110	0,0705	0,004911
42	Caldo Clarif. Etanol	97	6	44,90	119209,5	2625	30,00	1,2110	0,0705	0,004911
43	CaO	25	1	0,10	196,51	1965,05	0,00	2,6049	1,9866	0,237929
44	Água Cond. Barom (s)	50	1	3,90	214,50	50,00	5,00	1,2110	0,0705	0,004901
45	Água cond. Barom (e)	30	1	3,80	193,80	50,00	1,00	1,8240	0,1054	0,007728
46	Bagacilho	25	1	0,20	1997	9985	0,00	1,1610	0,0647	0,004324
47	Pot. Clarif. Cald.Etanol	--	--	--	273,00	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
48	Água Cond. Barom (e)	30	1	360,30	18375,30	50,00	1,00	2,7640	0,1609	0,011590
49	Água Cond. Barom (s)	50	1	370,20	20361	50,00	5,00	1,8240	0,1054	0,007728
50	Cond. Sobre Concentr.	50	1	10,60	583,00	50,00	5,00	1,8240	0,1054	0,007728
51	Xarope para mosto	58,7	0,16	2,60	29699,80	11416,74	6,26	1,8240	0,1054	0,007728
52	Vapor vegetal	sat	1,7	14,00	8576,40	50,00	562,60	1,8240	0,1054	0,007728
53	Água Cond. Barom (e)	30	1	337,60	17217,60	50,00	1,00	1,8240	0,1054	0,007728
54	Água Cond. Barom (s)	50	1	347,40	19107,00	50,00	5,00	1,9550	0,1129	0,008256
55	Mel B	25	1	5,90	75661,60	12824	0,00	1,9550	0,1129	0,008256
56	Cond. Secado Ref.	sat	2,5	0,20	22,20	50,00	61,00	6,6230	0,3685	0,024630
57	Vapor secado ref.	sat	2,5	0,20	133,60	50,00	618,00	6,6230	0,3685	0,024630
58	Ar secagem úmido	90	1	4,30	26,83	0,00	6,24	0,0000	0,0000	0,000000
59	Açúcar ref. seco	25	1	9,00	157967	17551,86	0,00	1,9550	0,1129	0,008256
60	Ar secagem seco	25	1	4,30	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
61	Pot. Refino e Secagem	--	--	--	1950	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
62	Água diluição fermentação.	25	6	17,00	867	50,00	1,00	1,0000	0,0000	0,000000
63	KH ₂ PO ₄	25	1	0,05	57,48	1061	0,00	9,6486	7,3583	0,459138
63	H ₂ SO ₄	25	1	0,02	39,34	1666	0,00	1,8005	1,3504	0,085679
63	(NH ₄) ₂ SO ₄	25	1	0,02	118,08	5000,76	0,00	2,0647	2,0647	0,121303
64	Água Resf. Mosto (p)	25	1	7,9	395	50,00	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
65	Água Resf. Mosto (r)	25	1	7,9	395	50,00	0,00	1,0000	0,0000	0,000000
66	CO ₂	25	1	4,30	1941,84	451,59	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
67	Vinho	25	1	66,30	137307	2071	0,00	2,5680	0,1531	0,010910
68	Pot. Fermentação	--	--	--	600	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
69	Etanol Hidratado	25	1	4,50	124290	27620	0,00	3,0560	0,1802	0,012740
70	Etanol de	25	1	0,20	5376,40	26882	0,00	3,0560	0,1802	0,012740

Nº	Nome	T (°C)	P (bar)	m (kg/s)	B _T (kW)	b ^{CH} (kJ/kg)	b ^{PH} (kJ/kg)	c _T (kJ/kJ)	c _{NR} (kJ/kJ)	c _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
segunda										
71	Vinhaça e flegmaça	25	1	61,50	3075	50,00	0,00	3,0560	0,1802	0,012740
72	Cond. Destil./Retif.	sat	2,5	16,30	1809,30	50,00	61,00	6,6230	0,3685	0,024630
73	Vapor Destil./Retif.	sat	2,5	16,30	10888,40	50,00	618,00	6,6230	0,3685	0,024630
74	Água Resf. Cond (s)	50	1	113,60	6248	50,00	5,00	3,0560	0,1802	0,012740
75	Água Resf. Cond (e)	30	1	113,60	5793,60	50,00	1,00	1,8240	0,1054	0,007728
76	Água Resf. Etanol (e)	30	1	7,00	357	50,00	1,00	1,8240	0,1054	0,007728
77	Água Resf. Etanol(s)	50	1	7,00	385	50,00	5,00	3,0560	0,1802	0,012740
78	Pot. Destilação	--	--	--	300	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
79	Água residual	45	1	31,30	1648,88	50,00	2,68	1,8240	0,1054	0,007728
80	Pot. Und.Cond.	--	--	--	150	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
81	Água Util.(r)	25	1	8,2	410	50,00	0,00	1,0000	0,0000	0,000000
82	Pot. EE Total	--	--	--	10225	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
83	Vapor processo	sat	2,5	63,7	42552	50,00	618,00	6,6230	0,3685	0,024630
84	Bagaço sobra	25	1	7,4	73889	9985	0,00	1,1610	0,0647	0,004324
85	Bagaço queimado	25	1	30,8	307538	9985	0,00	1,1610	0,0647	0,004324
86	Eletr. Excedente	--	--	--	4225	--	--	6,6230	0,3685	0,024630
87	Ar Combustão	25	1	--	--	0	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
88	Gases comb.	--	1	--	--	--	--	0,0000	0,0000	0,000000
89	Perda Água Cogeração.	25	1	8,2	410	50,00	0,00	0,0000	0,0000	0,000000
90	Retorno Cond.	sat	2,5	64,20	7126	50,00	61,00	6,6230	0,3685	0,024630

De acordo com a Fig. 8.4, a planta de utilidades concentra 62% da exergia destruída, devido principalmente aos processos altamente irreversíveis que acontecem nessa unidade: reações químicas altamente irreversíveis na queima da biomassa usada como combustível, e troca de calor com diferença finita de temperatura. O processo de fermentação, no qual se produzem reações irreversíveis de produção de álcool e CO₂, é responsável por uma quantidade considerável da exergia destruída (21,2%). Melhores controles da temperatura das fornos podem contribuir para otimizar esse resultado (ENSINAS, 2008).

Na unidade de lavagem e moagem da cana para a extração do caldo, a exergia destruída está ligada à perda de sacarose com o bagaço assim como ao alto consumo de potência com equipamentos de baixa eficiência, como as turbinas de vapor de acionamento direto, comumente empregadas nas usinas sucroalcooleiras. Os processos de destilação, cristalização e refino do açúcar, seguidos pela clarificação do caldo e a concentração (pré-aquecedor e trocadores tipo Robert), apresentam menores taxas de destruição de exergia.

Figura 8.4. Distribuição percentual da exergia destruída nas diferentes unidades da usina sucroalcooleira.

Os valores da exergia destruída, com base em 500 t/hora de cana processada, em cada uma das unidades que compõem a usina, são mostrados na Tabela 8.9.

Tabela 8.9. Exergia destruída nas diferentes unidades da usina sucroalcooleira.

Unidade	Exergia destruída (kW)	Exergia destruída (%)
Moagem	23510,36	5,8
Clarificação p/ Açúcar	4538,11	1,1
Clarificação p/ Etanol	1373,14	0,3
Concentração	9025,01	2,2
Cristalização e Refino	12840,54	3,1
Fermentação	86828,10	21,2
Destilação	13462,60	3,3
Planta de utilidades	253553,60	62,0
Coleta e Resfriam. de Condens.	3510,75	0,9

O custo exergético unitário total e não renovável dos diferentes produtos da usina são mostrados na Tabela 8.10:

Tabela 8.10. Custo exergético unitário total e não renovável dos diferentes produtos da usina.

Produto	c_T (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ)	c_R/c_{NR}
Açúcar refinado	1,9550	0,1129	0,008256	16,32
Álcool	3,0560	0,1802	0,012740	15,96
Elettricidade (9,2kWh/t _{cana})	6,6230	0,3658	0,024630	17,10

O alto custo da eletricidade é uma consequência da baixa eficiência de conversão de energia e da alta destruição de exergia na unidade de cogeração. Além disso, devido à menor destruição

de exergia no processo de destilação e refino, os custos exergeticos unitários do álcool e do açúcar são inferiores. Estes valores concordam com aqueles reportados por Pellegrini e Oliveira Jr (2011) para uma usina tradicional, sendo $6,80\text{kJ/kJ}_{\text{elétr}}$, $3,38\text{kJ/kJ}_{\text{álcool}}$, $1,90\text{kJ/kJ}_{\text{açúcar}}$, respectivamente.

As emissões específicas de CO_2 associadas à produção de álcool, obtidas no presente estudo, atingiram $0,012740\text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{álcool}}$ ou, considerando a exergia química e a densidade do etanol anidro ($789\text{ kg/m}^3_{\text{álcool}}$), equivalem a $300,12\text{ kgCO}_2/\text{m}^3_{\text{álcool}}$. Este valor é próximo daquele reportado pelo CGEE (2012) como $345\text{ kgCO}_2/\text{m}^3_{\text{álcool}}$, considerando o uso de combustíveis fósseis na rota de produção. Macedo *et al.* (2008) reportaram emissões totais de CO_2 um pouco inferiores, $269\text{ kgCO}_{2\text{eq}}/\text{m}^3_{\text{álcool}}$.

De acordo com os resultados anteriores, é possível inferir que a quantidade específica de CO_2 produzido na fermentação é igual a $30,96\text{ kgCO}_2/\text{t}_{\text{cana}}$, que equivale a $0,955\text{ kg CO}_2/\text{kg}_{\text{etanol}}$ ou $754\text{ kgCO}_2/\text{m}^3_{\text{etanol}}$. Por último, é possível determinar a relação entre o custo exergetico unitário renovável e não renovável dos produtos da usina, como se mostra na Tabela 8.10. Calculando um valor médio ponderado pela exergia de cada produto se obtém $c_R/c_{NR}=16,17$.

Outros pesquisadores estudaram a produção de etanol e eletricidade em destilarias autônomas (sem a produção de açúcar) com uma capacidade de processamento de 500t/h de cana, utilizando sistemas de cogeração que operam a 67 bar e 480°C . O custo exergetico unitário total para o etanol e a eletricidade produzidos foram reportados como $2,0380\text{kJ/kJ}$ e $4,0660\text{kJ/kJ}$, respectivamente (PALACIOS-BERECHÉ *et al.*, 2013). Esses mesmos autores analisaram a produção integrada de etanol de primeira e de segunda geração (destilaria convencional acoplada com o processo de hidrólise) a partir da sacarose e do bagaço da cana-de-açúcar. Dois casos específicos foram estudados: no primeiro cenário foi considerado que a concentração do hidrolisado da glicose é feita por meio de sistemas de evaporação e, no segundo cenário, a concentração é conduzida por sistemas de membranas. Em ambos os casos, os custos exergeticos unitários para os produtos da usina resultaram 5-6% (para a eletricidade) e 14-16% (para o etanol hidratado) maiores do que aqueles reportados para as destilarias autônomas. De acordo com os autores, estes resultados são uma consequência da destruição da exergia nos diferentes processos e das perdas associadas com a hidrólise enzimática e o processo de concentração do hidrolisado. Além disso, esses incrementos explicam-se também pelo aumento da geração de vapor na caldeira, a fim de garantir os requerimentos térmicos da planta (concentração, destilação e desidratação), devido ao incremento da quantidade de etanol produzido.

9. COMPARAÇÃO DOS CUSTOS EXERGÉTICOS UNITÁRIOS E EMISSÕES DE CO₂ DAS ROTAS DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PARA O SETOR DE TRANSPORTE.

Neste capítulo resumem-se os resultados das análises apresentadas e discutem-se brevemente as implicações nas políticas energéticas do setor de transporte.

Na Tabela 9.1 são sumarizados os custos exergéticos unitários renováveis e não renováveis, e as emissões de CO₂ da produção dos derivados do petróleo (GLP, Querosene, Gasolina, Diesel, Nafta, Gasóleo, Diesel Hidrotratado, Hidrogênio), Biocombustíveis (Biodiesel da Palmeira-do-dendê e Etanol da Cana-de-Açúcar) e Eletricidade.

Tabela 9.1. Custos exergéticos unitários e Emissões de CO₂ dos diferentes combustíveis.

Produto	c_T (kJ/kJ)	c_R (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ)	c_R/c_{NR}
GLP	1,0738	0,0010	1,0728	0,008073	0,00090
Querosene	1,0308	0,0010	1,0298	0,001645	0,00100
Gasolina	1,0810	0,0011	1,0799	0,010270	0,00100
Diesel	1,0308	0,0010	1,0298	0,001645	0,00100
Nafta	1,0400	0,0011	1,0389	0,002109	0,00110
Gasóleo	1,0422	0,0010	1,0412	0,002817	0,00100
Diesel HDT	1,1129	0,0010	1,1119	0,007355	0,00090
Hidrogênio	1,5139	0,0002	1,5137	0,073875	0,00130
Biodiesel	1,5080	1,0996	0,4084	0,024920	2,69246
Etanol Hidratado	3,0560	2,8758	0,1802	0,012740	15,9600
Eletricidade	1,7956	1,4628	0,3328	0,017397	4,39543
Gás Natural	1,1167	0,0189	1,0978	0,004960	0,01722

Estes resultados estão representados graficamente na Fig. 9.1. Note-se que a escala das emissões é reportada em gCO₂/MJ e se mostram no eixo do lado direito.

Figura 9.1. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ dos diferentes combustíveis utilizados no setor de transporte.

A partir da Fig. 9.1 podem ser deduzidos vários fatos importantes. Em primeiro lugar, observa-se que os combustíveis derivados do petróleo e o gás natural apresentam os menores custos exergéticos unitários totais, embora estes sejam praticamente não renováveis. A parcela renovável destes custos, que basicamente provém da utilização da eletricidade, é desprezível. Isso é evidenciado no valor da relação $c_R/c_{NR} \approx 0$. Entre os derivados do petróleo, a gasolina, o GLP e o diesel hidrotratado apresentam os maiores custos exergéticos unitários de produção, devido ao nível de processamento dessas substâncias, quando comparado com o nível dos produtos da unidade de destilação (Naftas, Diesel, Querosene e Gasóleos). Como consequência disso, as emissões de CO₂ derivadas de sua produção são maiores que as destes últimos, inclusive duplicando os valores das emissões da extração, transporte e tratamento do gás natural, utilizado como combustível veicular. Por outro lado, como consequência da elevada intensidade energética presente no processo endotérmico de reforma a vapor, além do fato de ter uma grande produção de CO₂ nas reações químicas da produção do hidrogênio, este combustível apresenta as maiores emissões de CO₂ e seu custo exergético unitário é maior em relação aos demais combustíveis derivados do petróleo. Portanto, enquanto o hidrogênio seja produzido a partir de fontes não renováveis, por exemplo, como produto da reforma do gás natural, questiona-se a vantagem da produção e uso final do hidrogênio frente ao uso do gás natural (e os seus derivados de processos *gas-to-liquid*, *GTL*) em aplicações do setor de transporte, considerando os aspectos logísticos, de distribuição, limitações tecnológicas e de segurança. Esta discussão amplia-se na análise do uso final.

De outro lado, é evidente que os maiores custos exergéticos unitários de produção correspondem aos biocombustíveis e à eletricidade. No caso das biorrefinarias, onde ainda operam sistemas tradicionais de cogeração, é possível aumentar a eficiência da planta de utilidades e diminuir os custos dos produtos. Isto pode ser feito a partir da utilização de tecnologias mais avançadas, como os ciclos de cogeração com gaseificação de biomassa ou ciclos supercríticos (PELLEGRINI, 2009). No entanto, embora os custos dos biocombustíveis cheguem quase a duplicar ou triplicar os custos exergéticos dos combustíveis derivados do petróleo, a maior parte da exergia investida na sua produção é de caráter renovável. Assim, para o etanol produzido a partir da cana de açúcar se obtém uma relação entre a exergia renovável e a exergia não renovável investida de $c_R/c_{NR} \approx 16$, enquanto para a eletricidade e o biodiesel esses valores atingem $c_R/c_{NR} = 4,39$ e $c_R/c_{NR} \approx 2,69$, respectivamente. A grande proporção do custo renovável da eletricidade se deve claramente à participação das hidrelétricas e as usinas a biomassa, as quais em conjunto são responsáveis por aproximadamente 89% da geração de eletricidade no Brasil. Entre os biocombustíveis, o etanol apresenta as menores emissões de CO₂. Já na produção do biodiesel da palma-dodendê, as emissões de CO₂ se incrementam consideravelmente, o que pode ser explicado, em parte, pela utilização de insumos energeticamente intensivos e de caráter não renovável, como o metanol e o hidróxido de sódio. O metanol ainda é produzido por meio do gás natural, gerando por sua vez uma maior quantidade emissões das que se apresentariam se fosse utilizado em seu lugar o bioetanol. Esta mudança tem sido proposta amplamente por vários pesquisadores (VELASQUEZ, 2009; FONT DE MORA *et al* 2012b; ANGARITA *et al*, 2009; SHEEHAN *et al.*, 1998). Além disso, cabe recordar que os custos e as emissões de CO₂

na produção do etanol também são carregados à eletricidade e ao açúcar produzido, portanto, se a usina somente produzisse etanol, as emissões relacionadas seriam muito maiores. Nesse sentido, mostra-se mais uma vantagem dos sistemas de cogeração de açúcar, eletricidade e álcool nas usinas sucroalcooleiras.

É muito importante ressaltar que as emissões de CO₂ apresentadas na Fig. 9.1 estão relacionadas somente com as etapas de obtenção de matérias primas, transporte e produção das fontes combustíveis e não leva em conta a distribuição nem o uso final. Dessa forma, é razoável esperar que, ao utilizar os diferentes combustíveis nas aplicações do setor de transporte, as emissões decorrentes da queima direta sejam acumuladas às já geradas na produção, e assim a quantidade de emissões devidas aos combustíveis derivados do petróleo se incrementa, até superar às apresentadas pelos biocombustíveis e a eletricidade, ou eventualmente atingir valores próximos aos apresentados pelo hidrogênio.

Por último, cabe destacar que ambos os tipos de fontes primárias de combustíveis, renováveis e não renováveis, como é o caso do petróleo e os biocombustíveis, são formas de armazenamento da energia solar. A única diferença entre o primeiro e o segundo tipo é a escala de tempo em que são produzidos. Enquanto os biocombustíveis capturam a energia solar em uma escala relativamente curta, os reservatórios de petróleo representam um processo que ocorre em uma escala geológica de tempo. Esta diferença na dinâmica da natureza no uso da energia solar é a chave da nossa definição de energia renovável e não renovável (SHEEHAN *et al*, 1998). De acordo com isso, a definição de renovabilidade deve ser interpretada alternativamente: Considerando o caso em que a taxa de exploração das matérias primas não garanta o fornecimento dos combustíveis, mesmo se tratando de fontes “renováveis”, ou então utilizando tecnologias com baixa eficiência de conversão, pode-se ver ameaçada a sustentabilidade da produção de combustíveis veiculares produzidas em qualquer uma das rotas analisadas. Outros aspectos tecnológicos, econômicos, sociais e políticos influenciam a dinâmica de produção e a escolha dos padrões de eficiência, emissão e custos.

10. DISTRIBUIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS NO SETOR DE TRANSPORTE.

Existem diferentes meios para transportar determinada quantidade de combustível, porém, alguns deles resultam mais econômicos que outros em função da tecnologia e a substância transportada. Por exemplo, caminhões com capacidade transportadora entre 10000-30000 litros, usados no transporte rodoviário de combustíveis, tem uma distancia máxima de transporte de 800km, além dos quais o valor dos fretes tem uma excessiva importância, comparativamente com o valor do produto transportado (CORTÉS; SANCHEZ, 2007). Em outros casos, como para o gás natural, uma parte do gás é consumida, enquanto para o hidrogênio, a pressão de saída da planta de produção é geralmente suficiente para transportá-lo até o posto de distribuição, onde deve ser novamente comprimido a altas pressões. Nesse sentido, neste capítulo discutem-se brevemente as considerações feitas para as atividades de transporte e distribuição dos combustíveis envolvidos no setor de transporte, produzidos nas rotas analisadas previamente, e determinam-se os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ associadas.

10.1. Transporte e distribuição de gasolina e etanol hidratado

O sistema de distribuição do etanol no Brasil emprega a infraestrutura do sistema de distribuição dos combustíveis derivados do petróleo, incluindo terminais, dutos e caminhões (CARVALHO, 1985). Nos terminais de mistura, o etanol anidro proveniente das destilarias é misturado com a gasolina A no caminhão de distribuição, levando depois a mistura para as estações de serviço (Fig. 10.1). Alternativamente, o processo de mistura pode ser feito antes da carga do caminhão, em um tanque destinado para tal fim. De acordo com Seabra *et al.* (2011), assumindo o transporte rodoviário com caminhões pesados e uma distancia total percorrida de 340km, o consumo de energia fóssil no transporte e distribuição do etanol anidro de cana requer 0,0220kJ/kJ_{etanol-anidro}. Este valor é similar àquele reportado em outras fontes da literatura (EUCAR, 2011). Por meio das densidades energéticas relativas ao etanol anidro, tanto da gasolina pura -tipo A- ($1,61\text{kJ}_{\text{gasolina}}/\text{kJ}_{\text{etanol-anidro}}$) quanto do etanol hidratado - E100- ($0,93\text{kJ}_{\text{etanol-hidratado}}/\text{kJ}_{\text{etanol-anidro}}$), é possível determinar a energia necessária para distribuição desses combustíveis: gasolina A ($0,0137\text{kJ}/\text{kJ}_{\text{gasolinaA}}$), etanol hidratado ($0,0237\text{kJ}/\text{kJ}_{\text{etanol-hidratado}}$).

Figura 10.1. Mistura e distribuição do etanol anidro e gasolina A para produção de gasolina C.

Além disso, como o etanol produzido na usina sucroalcooleira corresponde a etanol hidratado, estima-se o custo exergético unitário total e não renovável do etanol anidro por meio da energia necessária para desidratar o etanol hidratado (temperatura de alimentação 86°C), reportada como 2165,52kJ/kg_{etanol} (LOPEZ; LOZADA, 2005; KISS; SUSZWALAK, 2012), usando a densidade energética do etanol hidratado relativa ao etanol anidro, e o custo exergético unitário do vapor fornecido para o processo de destilação.

Por último, para determinar o custo exergético unitário da gasolina C após a etapa de transporte, utiliza-se uma média ponderada dos custos exergéticos unitários dos componentes da mistura (Gasolina A - 22% vol. Etanol anidro) após de seu transporte (como se fossem transportados por separado e misturados no posto de serviço). Para isto, faz-se uso da Eq.(10.1):

$$c_{gasolina\ C} = \frac{\left(\frac{\%V_{etOH-anidro}}{100} \cdot (\rho \cdot \varphi \cdot PCI \cdot c)_{etOH-anidro} + \frac{\%V_{gasolina\ A}}{100} \cdot (\rho \cdot \varphi \cdot PCI \cdot c)_{gasolina\ A} \right)}{(\rho \cdot \varphi \cdot PCI)_{gasolina\ C}} \quad (10.1)$$

Sendo,

$\%V_{etOH-anidro}$ a porcentagem volumétrica de etanol anidro na gasolina C (22% vol.).

$\%V_{gasolina\ A}$ a porcentagem volumétrica de gasolina A na gasolina C (78% vol.).

10.2. Transporte e distribuição de diesel e biodiesel.

A maior quantidade do biodiesel comercializado no Brasil é misturada com o óleo diesel na refinaria de petróleo, e enviado para as distribuidoras. Devido ao fato do biodiesel ser localmente consumido, além de não existir no Brasil infraestrutura especial para sua distribuição (SOUZA *et al*, 2010), o consumo de energia no transporte e distribuição do biodiesel é mais complexo de estimar do que no caso do etanol de cana-de-açúcar. De acordo com Sheehan *et al* (1998), o transporte do biodiesel desde as instalações de produção até o posto de distribuição, deve ser tal que as primeiras se encontrem perto do local de consumo final. Uma distancia máxima de transporte de 161km por meio de caminhões cisterna é consistente com a distancia usada para transportar diesel desde as refinarias de petróleo até o posto de carregamento de combustível. Dessa forma, a energia consumida no transporte e a distribuição do biodiesel e óleo diesel considera-se como 0,0044MJ/MJ_{biodiesel} e 0,0063MJ/MJ_{diesel}, respectivamente (SHEEHAN *et al*, 1998). Os valores reportados são similares àqueles apresentados em outras fontes da literatura (EUCAR, 2011).

Para determinar o custo exergético unitário do Diesel B05 após a etapa de transporte, utiliza-se uma média ponderada dos custos exergéticos unitários dos componentes da mistura (Diesel - 5% vol. Biodiesel) após o seu transporte (como se fossem transportados por separado e misturados no posto de serviço). Para isto, faz-se uso da Eq.(10.2):

$$c_{Diesel\ B05} = \frac{\left(\frac{\%V_{Diesel}}{100} \cdot (\rho \cdot \varphi \cdot PCI \cdot c)_{Diesel} + \frac{\%V_{Biodiesel}}{100} \cdot (\rho \cdot \varphi \cdot PCI \cdot c)_{Biodiesel} \right)}{(\rho \cdot \varphi \cdot PCI)_{Diesel\ B05}} \quad (10.2)$$

Sendo,

$\%V_{Diesel}$ a porcentagem volumétrica de óleo diesel no diesel B05 (95% vol.).

$\%V_{Biodiesel}$ a porcentagem volumétrica de biodiesel no diesel B05 (5% vol.).

10.3. Transporte e distribuição do gás natural veicular.

O gás natural, para ser usado como gás natural veicular comprimido (GNV) deve ser levado até uma pressão de 200-215bar. Ambos os tipos de compressores, que consomem gás natural e eletricidade, podem ser usados para tal fim. Eficiências de compressão típicas atingem 95-98%. (WANG *et al*, 2012). De acordo com Pereira Hill (2010), as operações de transporte e distribuição do gás natural (ao longo de 180km, vazão de 10,5milhões de m³/dia), consomem 0,0300kJ/kJ_{NG}. Além disso, o consumo energético na compressão desde 8bar (pressão de entrada no compressor) para 215 atm (pressão de fornecimento no veículo) atinge 0,0160kJ/kJ_{NG}.

10.4. Transporte e distribuição de hidrogênio.

O hidrogênio é comumente transportado na forma gasosa por meio de gasodutos ou usando caminhões com cilindros pressurizados, ou bem como um líquido em tanques criogênicos (EUCAR, 2011; IKA, 2011). Para pequenos volumes, o transporte de hidrogênio gasoso usando tratores tubulares é factível, porém, a massa dos contêineres é muito grande comparada com a quantidade de hidrogênio transportado²⁴. Estima-se que seriam necessários até 19 caminhões carregados de hidrogênio para transportar a mesma energia que caberia em um caminhão de gasolina. Ainda na forma líquida, o hidrogênio resulta um portador de baixa densidade energética, requerendo até 5 vezes mais caminhões do que no caso de combustíveis convencionais (EUCAR, 2011). De acordo com EUCAR (2011), o consumo energético no transporte de hidrogênio por rodovia, usando um caminhão que percorre 50km é 0,020kJ/kJ_{H2} (incluindo a compressão para carregar o caminhão), somado à energia elétrica necessária para comprimi-lo desde 20MPa até 35MPa, igual a 0,0080 kJ/kJ_{H2}.

Por outro lado, o hidrogênio que sai da planta de produção é geralmente disponível a uma pressão superior a 3 MPa, considerada suficiente para sua distribuição através de uma rede local de dutos até uma distância de 50km, sem necessitar de re-compressão. A pressão resultante na estação de consumo é tipicamente 2MPa; entretanto, o hidrogênio disponível nos postos de consumo deve ser comprimido até 35-70MPa (EERE, 2008; EUCAR, 2011; IKA, 2011), sendo que a eficiência de compressão é geralmente 85% (IKA, 2011). Dessa forma, para comprimi-lo desde 2MPa (pressão final no transporte por duto) até 35MPa, requer-se 0,0348 kJ/kJ_{H2} de eletricidade.

²⁴ O hidrogênio gasoso também pode ser transportado por rodovia em cilindros de alta pressão (20MPa), no entanto, são necessárias quase 26t de material dos contêineres para cada 0,45tH₂ transportado (EUCAR, 2011). Só a uma pressão de 80 MPa o hidrogênio gasoso atinge a densidade energética volumétrica do nitrogênio líquido (IKA, 2011).

10.5. Transmissão e Distribuição da Eletricidade.

A energia elétrica, gerada pelas plantas de potência, atravessa uma grande e complexa rede de transformadores, linhas de alta tensão, cabos de distribuição e outros equipamentos, antes de atingir os usuários finais, o que faz com que uma porcentagem seja perdida nas redes de distribuição. A diferença entre a energia elétrica gerada e distribuída é conhecida como perda na transmissão e distribuição, quantidade que não deve ser paga pelos consumidores (EEP, 2013). De acordo com o *The World Bank Data* (TWB, 2013), as perdas na transmissão e distribuição de potência no Brasil entre 2009 e 2013, atingiram um valor médio de 16% (a média mundial é 8,1%). Desta forma, considera-se uma eficiência de transmissão de 84% na matriz elétrica nacional.

10.6. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ dos combustíveis usados no setor de transporte, após a etapa de transporte e distribuição.

Na Tabela 10.1 sumarizam-se os valores de ϕ , os consumos energéticos e exergéticos, e as emissões diretas de CO₂ na etapa de transporte e distribuição dos diferentes combustíveis analisados, destacando as fontes utilizadas. Considera-se que a energia consumida no transporte e distribuição da gasolina, óleo diesel, etanol hidratado e anidro, provém do óleo diesel, fornecido para os caminhões cisterna. Para o transporte de gás natural, uma parte do gás natural transportado é consumida para movimentar os compressores que impulsionam o gás. Entretanto, na compressão do hidrogênio e do gás natural no posto de consumo, utiliza-se eletricidade da matriz elétrica brasileira.

Tabela 10.1. Consumos energéticos e exergéticos, e emissões diretas de CO₂ para a etapa de transporte e distribuição dos diferentes combustíveis analisados.

Combustível	Consumo Energético (kJ/kJ)	Insumo	ϕ_{insumo}	$\phi_{\text{combustível}}$	r (kJ/kJ)	r _{CO2} (gCO ₂ /kJ)
Gasolina A	0,0137	Diesel	1,0662	1,0689	0,0137	0,000963
Diesel	0,0063	Diesel	1,0662	1,0662	0,0063	0,000444
Diesel HDT	0,0063	Diesel	1,0662	1,0650	0,0063	0,000445
Hidrogênio	0,0348	Eletricidade	1,0000	0,9759	0,0357	0
Biodiesel	0,0044	Diesel	1,0662	1,0484	0,0045	0,000315
Etanol Anidro	0,0220	Diesel	1,0662	1,0319	0,0227	0,001602
Etanol Hidratado	0,0237	Diesel	1,0662	1,0319	0,0245	0,001726
Eletricidade	--	Eletricidade	1,0000	1,0000	--	0
Gás Natural	0,0300	Gás natural	1,0325	1,0325	0,0300	0,001695
	0,0160	Eletricidade	1,0000	1,0325	0,0155	0

Aplicando a metodologia proposta no capítulo 4 e usando os dados da Tabela 10.1, determinam-se os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ para os combustíveis utilizados no setor de transporte, após a etapa de transporte e distribuição. Estes valores são comparados na Tabela 10.2.

Tabela 10.2. Custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ dos diferentes combustíveis após a etapa de transporte e distribuição.

Produto	c_T (kJ/kJ)	c_R (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ)	c_R/c_{NR}
Gasolina A	1,0951	0,0011	1,0940	0,011256	0,001
Gasolina C	1,3985	0,5020	0,8966	0,011334	0,560
Diesel	1,0373	0,0010	1,0363	0,002099	0,001
Diesel HDT	1,1199	0,0015	1,1184	0,007810	0,001
Hidrogênio	1,5779	0,0630	1,5149	0,074495	0,042
Biodiesel	1,5126	1,0996	0,4130	0,025243	2,662
Diesel B05	1,0594	0,0510	1,0084	0,003154	0,051
Etanol Anidro	3,4033	3,2123	0,1910	0,015488	16,819
Etanol Hidratado	3,0812	2,8758	0,2054	0,014506	13,999
Elettricidade	2,1376	1,7414	0,3962	0,020711	4,395
Gás Natural	1,1780	0,0468	1,1312	0,007073	0,041

Esses resultados são representados graficamente na Fig. 10.2. Note que a escala das emissões é reportada em gCO₂/MJ e se mostram no eixo direito.

Figura 10.2. Comparação dos custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ dos diferentes combustíveis utilizados no setor de transporte, após a etapa de transporte e distribuição.

Devido ao elevado teor de etanol anidro na gasolina C no Brasil (comparado com os EUA, onde este valor é inferior e próximo de 15%), uma fração importante do custo exergético unitário total torna-se renovável (36%), comparado com a fração do custo renovável da gasolina A (0,1%). Entretanto, o custo das emissões de CO₂ continua quase invariável, devido à alta densidade energética no transporte da gasolina A. Por outro lado, o consumo de eletricidade nos processos de compressão do hidrogênio e do gás natural no posto de serviço, e a adição compulsória do biodiesel ao óleo diesel, fazem com que uma parte de seu custo exergético unitário total (4-5%) passe a ser renovável, diferentemente dos valores obtidos previamente às atividades de transporte e distribuição (0,01-1,7%). Observa-se também que,

devido às perdas na transmissão e distribuição (16%) na rede elétrica interligada brasileira, desde a planta de potência até o consumo final, os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ da eletricidade disponível no posto de consumo incrementam-se em 20%. Além disso, devido à diferença (25%) entre os custos exergéticos unitários do gás natural e do hidrogênio, a discussão suscita maior atenção no benefício relativo da implementação desse último combustível nas aplicações no setor de transporte. Cabe ressaltar que os custos relacionados com a fabricação de equipamentos e componentes (contêineres, tanques, válvulas, etc.), ou mesmo aspectos relacionados com a segurança e a densidade energética no transporte e armazenagem do hidrogênio e o gás natural, os quais não foram abordados neste estudo, poderiam ser aspectos limitantes que intensifiquem a escolha do gás natural sobre o hidrogênio nas aplicações do setor de transporte.

11. COMPARAÇÃO TERMODINÂMICA E AMBIENTAL DO USO FINAL DOS COMBUSTÍVEIS VEICULARES NO SETOR DE TRANSPORTE.

Neste capítulo, revisam-se alguns estudos relacionados com a análise energética do setor de transporte descrevendo brevemente as características e alguns resultados desses estudos. Em seguida, faz-se uma revisão dos diferentes ciclos de condução padrão, utilizados para a determinação do consumo de combustível nos veículos automotores, incluindo aqueles adotados pelas normas brasileiras. Além disso, discute-se a teoria da dinâmica do automóvel, necessária para desenvolver a metodologia de cálculo da eficiência energética global de um veículo automotor. Finalmente, determinam-se os custos exergéticos unitários totais e não renováveis no uso final, discutem-se os resultados e emitem-se as recomendações pertinentes para a redução do consumo energético e a mitigação do impacto ambiental, à luz dos indicadores propostos.

11.1. Estudos sobre o consumo energético e exergético no setor de transporte do Brasil e ao redor do mundo.

Diferentes pesquisadores no Brasil e ao redor do mundo têm analisado o consumo, a eficiência e o perfil energético assim como as emissões de CO₂ relacionadas ao setor de transporte, aplicando diferentes metodologias, entre as quais se destacam a Análise do Ciclo de Vida (ACV), o Inventário do Ciclo de Vida (ICV), a Análise Exergética e Análise Exergética Estendida.

Na Europa, o Conselho Europeu para a Pesquisa e o Desenvolvimento Automotivo (EUCAR, 2011) em conjunto com outras agências europeias levaram a cabo a análise energética da produção e uso final de diferentes fontes combustíveis em veículos automotivos disponíveis entre 2002 e 2006, e projetados para 2010. A análise abrange desde o processo da obtenção da matéria prima até a distribuição e uso final. A economia do combustível e as emissões de gases de efeito estufa (GEE) foram simuladas usando o Ciclo Padrão Europeu de Condução (*Standard European drive cycle*, NEDC). Os autores determinaram que a menor intensidade de GEE no uso final para os diferentes combustíveis estudados (diesel, gasolina, gás natural comprimido, gás liquefeito de petróleo, biodiesel, etanol, di-metil-eter) correspondem ao di-metil-eter (DME, usado em um motor a diesel adaptado) e ao gás natural comprimido (GNC). Além disso, o rendimento do GNC é reportado como 35% superior, se comparado com o do DME. Isto é uma consequência da relação de compressão otimizada do veículo a GNC, o que incrementa sua eficiência.

Nos Estados Unidos, Sheehan *et al.* (1998) realizaram o Inventário do Ciclo de Vida (ICV) para a produção, distribuição e uso final do biodiesel (produzido a partir da soja) e o diesel derivado do petróleo, visando sua utilização em um ônibus urbano. Nesse trabalho apresenta-se informação detalhada acerca de extração e obtenção das matérias primas, o consumo de fontes energéticas e as emissões atmosféricas, água e rejeitos sólidos gerados. A energia investida e as emissões atmosféricas são distribuídas entre cada um dos produtos da planta de produção de biodiesel usando um critério de alocação em base mássica. Os autores concluíram que se requerem 1,2007 MJ de energia primária para obter 1 MJ de óleo diesel, o que

corresponde a uma eficiência energética do ciclo de vida de 83,28%. Entretanto, um MJ de biodiesel requer 1,2414 MJ de energia primária (eficiência energética 80,55%). Portanto, a produção de biodiesel resultou ser levemente menos eficiente, o que acarreta quase 10% a mais emissões de CO₂ por parte do biodiesel se comparado com o óleo diesel, embora a maioria dessas emissões são de caráter renovável. O uso da mistura B20 de óleo diesel e biodiesel (20% em vol.) foi responsável por uma redução de 15,66% nas emissões líquidas de CO₂, se comparado com as emissões do óleo diesel.

Na Austrália, Beer *et al.* (2001) conduziram a comparação dos combustíveis usados no setor de transporte como parte da análise do ciclo de vida das emissões de gases de efeito estufa produzidos no uso final de combustíveis alternativos para veículos pesados. O trabalho apresenta uma revisão da literatura com informação detalhada sobre cada tipo de combustível, assim como as emissões ocorridas nos processos a montante da cadeia de produção e aquelas decorrentes do uso final. Além disso, os autores também estudaram a viabilidade e a funcionalidade, os efeitos para a saúde, aspectos ambientais e projeções de emissões contaminantes no futuro. Entre os resultados, destaca-se que o óleo de colza não representa uma alternativa viável, devido a que se requerem modificações complexas no motor do ciclo Diesel. Além disso, determinaram que o biodiesel de sebo bovino é menos amigável com o ambiente, se comparado com o biodiesel derivado de fontes vegetais, explicado pelas emissões a montante associadas ao gado. Por outro lado, as baixas emissões de material particulado e os níveis de ruído comparados com os do óleo diesel, fazem o gás natural veicular particularmente atrativo para as áreas urbanas. Entre suas desvantagens, encontra-se a pouca quantidade de estações de serviço e a percepção da segurança em veículos de primeira geração. Por último, observa-se que o etanol fabricado a partir do etileno apresenta maiores emissões de GEE que o óleo diesel, principalmente por ser produzido por meio de fontes fósseis.

No Brasil, D'Agosto e Ribeiro (2009) apresentaram um inventário de ciclo de vida para avaliar a energia total e renovável, assim como as emissões de CO₂ no ciclo de vida dos combustíveis automotivos, especialmente para o caso do Rio de Janeiro. A análise compara três tipos de combustível: Gasolina E25, Etanol e Gás Natural Comprimido (GNV), considerando seu uso em tráfego urbano. Os autores determinaram que o uso da gasolina E25 apresenta o menor consumo energético ao longo do inventário, com quase o mesmo desempenho para o GNV e 36% melhor do que o etanol de cana. No entanto, concluíram que esta última tecnologia tem a vantagem de depender quase inteiramente de fontes renováveis (93%) e produzir menos emissões de CO₂.

Na China, Zhang *et al.* (2011) analisaram as eficiências energéticas e exergéticas no setor de transporte desde 1980 até 2009 para nove diferentes tipos de modos de transporte e cinco subsetores. Os autores concluíram que o transporte rodoviário é o maior consumidor da energia do setor (82%) em 2009. Além disso, o óleo consumido no setor em 2009 foi 75,1% daquele consumido no país, o qual é mais do que a importação líquida do óleo. Por último, reportaram a eficiência energética e exergética global do setor como 21,22% e 19,95%, respectivamente.

Na Arábia Saudita, Dincer *et al.* (2004) apresentaram uma análise energética e exergética da utilização das fontes energéticas no setor de transporte entre 1990 e 2001, para três subsetores (rodoviário, aéreo e marinho). Os valores da eficiência de conversão no setor rodoviário estadunidense em 1975 foram assumidos como representativos para o caso estudado. Além disso, devido a que os veículos geralmente não operam em carga total, é feita uma diferenciação entre as eficiências a carga total e parcial. Não é reportada nenhuma informação ao respeito das condições de carga transportada nos veículos. Concluíram que o setor rodoviário é o que apresenta a melhor eficiência de conversão e uso final dos combustíveis.

Hossain *et al.* (2007) realizaram a análise do ciclo de vida e custos para diferentes opções de transporte urbano em Bangladesh (diesel/gasolina, GNV, eletricidade, entre outros), um importador de óleo com grandes reservas de gás natural. Uma análise econômica determinou que se os preços do gás natural continuarem incrementando-se, de acordo com as tendências mostradas atualmente, a competitividade do GNV sobre os processos de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos (GTL) diminuiria sensivelmente.

Na Turquia, Seckin *et al.* (2013) desenvolveram a análise do setor de transporte usando a metodologia de Contabilidade Exergética Estendida (*Extended Exergy Accounting*, EEA), obtendo um valor para a eficiência exergética estendida de 36%, o qual é considerado um valor muito baixo. Este é explicado pela forte dependência dos combustíveis fósseis, tornando-o pouco sustentável. A análise leva em conta os serviços relacionados ao transporte e distribuição das fontes combustíveis.

Na Malásia, Saidur *et al.* (2007) estimaram a eficiência energética e exergética para o consumo das fontes no setor de transporte, as quais correspondem a 40% do consumo da energia fóssil no país. As eficiências globais em base energética e exergética obtidas foram 22,82% e 22,55%, respectivamente, sendo o subsetor rodoviário aquele com maior eficiência.

11.2. Metodologia e Normalização da Medição do Consumo de Combustível no Brasil.

Nas seções anteriores determinaram-se os custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ decorrentes da produção e distribuição dos combustíveis veiculares, em uma análise que poderia ser denominada de *berço-ao-tanque*. Nesta seção descreve-se o procedimento de cálculo utilizado na comparação termodinâmica e ambiental do uso final dos combustíveis veiculares no setor de transporte (*tanque-a-rodas*). Inicialmente, algumas definições básicas são feitas (SCHMITT, 2010):

Autonomia do veículo: Distância em km que o veículo percorre com o volume de um tanque de combustível (km).

Autonomia por litro: Indica o número de km que um veículo percorre com um litro ou um metro cúbico normal (em caso de gases) de combustível (km/L).

Consumo de combustível: Volume ou massa de combustível que o veículo consome para percorrer 100km (L/100km ou kg/100km).

Não são poucas as dificuldades que se fazem evidentes quando se trata de determinar o consumo real de combustível (ou misturas de combustíveis) por parte de um veículo ou frota,

como automóveis, veículos comerciais leves²⁵, caminhões, ônibus e motocicletas. Os motores de combustão interna são projetados para operar em uma faixa ótima, contudo as necessidades impostas pelo condutor ou pelas condições de tráfego geralmente fazem com que ele transite por faixas de eficiência menor (SCHMITT, 2010). Diferentes aspectos podem incidir radicalmente no nível de consumo de combustível e, portanto, na eficiência do veículo. Uma lista desses aspectos abrangeria o projeto do fabricante (aerodinâmica, massa); a distância percorrida (km/ano); a forma de condução (ciclos de pára-arranca, tráfego lento, uso urbano ou em estrada); o uso de acessórios elétricos e eletrônicos; a manutenção (pressão dos pneus, filtro de ar, freios); o regime ao qual o motor é submetido (carga parcial ou total, altitude sobre o nível do mar, temperatura ambiente); a capacidade (carga transportada/km ou passageiro/km) e a ocupação do veículo (coletivo ou individual, número de passageiros por veículo). Fatores como a distribuição modal, i.e., modo de transporte (carga, passageiros, misto) e o número de veículos por frota, também influem na eficiência média calculada para uma dada frota de veículos automotores.

O consumo absoluto (kg/s) e específico (kg/kJ_{trabalho}) de combustível pode ser calculado instantaneamente, em função do torque (N.m) e da velocidade (m/s) (ou das RPM) a partir de mapas característicos, com regiões de eficiência delimitadas por fronteiras de iso-consumo, que variam para cada motor (Fig. 11.1) (SCHMITT, 2010). Estes mapas também são úteis na definição da faixa ótima de operação. De acordo com Schmitt (2010), os MCI do ciclo Otto, gasolina ou *flexfuel*, são mais eficientes na faixa dos 1500 a 2500 RPM, com um nível de torque próximo a 70% do pico. Desta forma, a condição ideal seria operar o MCI nas regiões mais eficientes, contudo, dependendo da solicitação, a faixa de operação varia significativamente, e o consumo de combustível aumenta em função das perdas internas. Nesse sentido, o conhecimento de mapas de consumo bem ajustados para cada um dos MCI seriam necessários para a determinação do consumo de combustível em cada veículo. No entanto, os fabricantes de automóveis no Brasil não disponibilizam mapas de consumo de seus veículos vendidos e, embora o levantamento em laboratório desses dados pudesse ser feito no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), este não visa à obtenção de tais mapas (SCHMITT, 2010). Alguns softwares, como o ADVISOR²⁶, são usados para determinar o comportamento dinâmico da eficiência energética e as emissões de veículos automotores, no entanto, apresentam limitações e requerem modelos computacionais e mapas de desempenho elaborados para cada MCI (SCHMITT *et al*, 2011).

Por causa disso, ao redor do mundo foram estabelecidos diferentes ciclos de condução padrão que tentam refletir o comportamento real do consumo de combustível, em condições de uso urbano e em estrada. Estes testes consistem em uma série de ensaios relativamente simples e que, embora não exponham exatamente as mesmas condições às que se encontram os veículos automotores no meio real, estes fornecem uma ferramenta que normaliza os resultados e permitem comparar os veículos produzidos por diferentes fabricantes.

²⁵ Veículos automotor de passageiros ou de carga, com capacidade de até 3500 kg.

²⁶ ADVISOR foi desenvolvido em 1994 pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) nos EUA, com o intuito de desenvolver tecnologias para veículos elétricos híbridos (VEH), usando dados e rotinas no ambiente MATLAB.

Figura 11.1. Mapeamento do consumo específico de combustível em um motor ciclo Otto, obtido em dinamômetro (g/kWh) (SCHMITT, 2010).

Entre alguns dos principais ciclos, destaca-se o ciclo *Japan 10-15* no Japão; o *New European Driving Cycle* (NDEC) na Europa; e o *FTP-75* e *HWFET* nos Estados Unidos, para o ciclo de condução urbana²⁷ e em estrada²⁸, respectivamente (FENG; SAUER, 2004). Estes ciclos apresentam-se na Fig. 11.2.

Figura 11.2. Diferentes ciclos utilizados ao redor do mundo para determinar o consumo de combustível e as emissões de gases de efeito estufa. Adaptado de Feng e Sauer (2004).

No Brasil, aplicam-se as normas ABNT NBR 6601 e 7024, baseadas nos ciclos norte-americanos *FTP-75* e *HWFET*, respectivamente, estabelecidos pela Agencia de Proteção

²⁷ Réplica de uma experiência de condução urbana em *rush-hour*, na qual o veículo é iniciado com a máquina a frio e conduzido em tráfego “para-arranca”, com frequentes episódios de inatividade, e com os acessórios desligados.

²⁸ Emula uma condição de condução rural em rodovia, com uma máquina aquecida e sem paradas, garantindo a máxima economia de combustível, com acessórios e ar condicionado desligados.

Ambiental (EPA). A norma ABNT NBR 6601 – *Veículos Rodoviários Automotores Leves – Determinação de Hidrocarbonetos, Monóxido de Carbono, Óxidos de Nitrogênio e Dióxido de Carbono no Gás de Escapamento* –, descreve o procedimento de medição das emissões de gases de efeito estufa de um veículo automotor, ao tempo que simula uma viagem média em condições de condução urbana em um dinamômetro de chassi²⁹ (ABNT, 2001). Para o ciclo de condução em estrada, utiliza-se o procedimento proposto na norma ABNT NBR 7024 – *Veículos Rodoviários Automotores Leves – Medição do consumo de combustível*, Anexo A. O gás de exaustão coletado é diluído em ar, de modo a se obter uma vazão total constante. Uma alíquota dessa mistura é armazenada, analisada e expressada em g/milha ou g/km (ABNT, 2002).

Em seguida, a partir dos valores das emissões veiculares, pode ser determinado o consumo de combustível (CC) para o ciclo especificado. No caso dos veículos automotores movidos a gasolina C, etanol hidratado ou por tecnologias *flexfuel*, este valor é determinado por meio do Método do Carbono, de acordo com a Eq.(11.1) (ABNT, 2002):

$$CC = \frac{\left[(0,8656 \cdot m_{HC}) + (0,5214 \cdot m_{etOH}) + (0,4288 \cdot m_{CO}) + (0,2729 \cdot m_{CO_2}) \right] (100 + \%V_{H_2O})}{(6,4487 \cdot \%V_{gasolina}) + (4,1102 \cdot \%V_{etOH})} \quad (11.1)$$

Sendo:

- CC o consumo de combustível em L/100 km;
- m_{HC} , m_{etOH} , m_{CO} e m_{CO_2} as massas de hidrocarbonetos, etanol, monóxido e dióxido de carbono, emitidas no gás de exaustão (g/km);
- $\%V_{gasolina}$, $\%V_{etOH}$ e $\%V_{H_2O}$ a porcentagem em volume (a 20°C), de gasolina, etanol e água no combustível utilizado.

Os coeficientes no numerador da Eq.(11.1) correspondem às relações entre a massa molecular do carbono elementar e a dos componentes do gás de exaustão, i.e., $M_C/M_{HC} = 0,8656$, $M_C/M_{etOH} = 0,5214$, $M_C/M_{CO} = 0,4288$, $M_C/M_{CO_2} = 0,2729$. Por último, a constante 6,4487 no denominador origina-se da multiplicação entre a relação da massa molecular do carbono elementar e dos hidrocarbonetos (M_C/M_{HC}) e a densidade da gasolina (g/L). Entretanto, a constante 4,1102 provêm da multiplicação entre a relação da massa molecular do carbono elementar e do etanol anidro (M_C/M_{etOH}) e a densidade do etanol anidro (g/L).

Para outros tipos de combustíveis, como o óleo diesel, aplicam-se fórmulas específicas definidas para esse combustível. No caso de tecnologias alternativas (GNV, Eletricidade, Híbridos, GLP, etc.) o consumo de combustível vem dado em milhas por galão equivalente ou litros equivalentes de gasolina para cada 100 km percorridos (EPA, 2010).

²⁹ O dinamômetro de chassi consiste em um ou dois rolos que giram impulsionados pelas rodas motrizes do carro. Diferentemente do dinamômetro de bancada, onde só o motor é ensaiado, no dinamômetro de chassi o efeito da resistência por atrito exercida nos pneus e o arrasto do ar circundante podem ser simulados.

Na Fig. 11.3, apresentam-se as coordenadas do ensaio em dinamômetro usado para a determinação da economia de combustível no ciclo urbano (FTP-75). Este apresenta 23 paradas e consiste dos seguintes trechos (DIESELNET, 2013a):

- 1) Fase de início frio (transitório, 20-30°C, 0-505 s.),
- 2) Fase estabilizada (506-1369 s.),
- 3) Fase de “embebição” (*soak*) a quente (600 seg., sem movimento),
- 4) Fase de início quente (transitório, 0-505 s.).

Figura 11.3. Coordenadas do ensaio em dinamômetro para a determinação da economia de combustível no Ciclo Urbano (FTP-75). (1,61milha=1km). Adaptado de DieselNet (2013a).

Os fatores de ponderação das emissões e o consumo de combustível para a fase de início frio, fase estabilizada e fase de início quente são 0,43; 1,0 e 0,57, respectivamente (DIESELNET, 2013a). Os parâmetros básicos característicos do ciclo mostram-se na Tabela 11.1:

Tabela 11.1. Parâmetros básicos característicos do Ciclo Urbano (FTP-75) (ABNT, 2001).

	Fases de Início Frio/Quente	Fase Estabilizada	Global
Duração (s)	505	864	1874
Distância percorrida (km)	5,75	6,27	17,77
Velocidade média (km/h)	41,03	25,89	34,12
Velocidade máxima (km/h)	91,20	55,20	91,20

Na Fig. 11.4 apresentam-se as coordenadas do ensaio em dinamômetro usado para a determinação da economia de combustível no ciclo estrada (HWFET). Este ensaio é realizado duas vezes, com um intervalo de parada de 17 segundos entre cada corrida (a primeira é de pré-condicionamento e a segunda é o teste real). A duração total do ensaio é de 765 segundos, simulando uma distância percorrida de 16,45km, a uma velocidade média de 77,7 km/h (com velocidade máxima de 96,56 km/h) (DIESELNET, 2013b).

Figura 11.4. Ensaio em dinamômetro para a determinação da economia de combustível para o Ciclo Estrada (HWFET). Adaptado de DieselNet (2013b).

Geralmente, o consumo de combustível calculado para cada ciclo é corrigido diminuindo o rendimento do ciclo urbano e do ciclo em estrada, a fim de refletir as diferenças entre os ensaios no laboratório e a realidade. No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) disponibilizou a Portaria N° 377, de 29 de setembro de 2011, pela qual estabeleceu que os testes continuassem a ser feitos da mesma forma, mas os números ali apurados precisariam ser submetidos a um fator de correção para ficarem mais próximos das situações encontradas na vida real. As expressões de correção para a autonomia por litro são mostradas nas Eqs. (11.2) e (11.3), para o caso urbano e em estrada, respectivamente:

$$C_{real,urbano} (km/L) = \frac{1}{0,0076712 + (1,18053/C_{ensaio,urbano})} \quad (11.2)$$

$$C_{real,estrada} (km/L) = \frac{1}{0,0032389 + (1,3466/C_{ensaio,estrada})} \quad (11.3)$$

Desta forma, a autonomia por litro de combustível, ponderada para o ciclo de condução urbano e em estrada, determina-se de acordo com a Eq. (11.4) (EPA, 2010):

$$C_{combinado} (km/L) = \frac{1}{(0,55/C_{urbano}) + (0,45/C_{estrada})} \quad (11.4)$$

A diferença entre os valores oficiais e reais de consumo de combustível podem ser mais evidentes para o caso de veículos movimentados a gás natural, eletricidade ou veículos híbridos. Para estes últimos, a razão disso encontra-se na condição de condução em estrada, onde os veículos híbridos tendem a ser menos eficientes que na condição urbana (durante as quais o motor elétrico torna-se mais eficiente)³⁰. Além disso, no caso dos veículos híbridos, as discrepâncias são mais pronunciadas devido a que, ao calcular o consumo de combustível por

³⁰ Um veículo híbrido pode atingir uma maior economia de combustível na cidade devido a que o motor se desliga quando não é necessário carregar a bateria. Adicionalmente, os freios regenerativos recuperam parte da energia e a armazenam de novo na bateria.

meio do perfil de emissões dos gases de exaustão, automaticamente se favorece os veículos que não usam os combustíveis convencionais.

Para veículos pesados e fora de estrada que funcionam com óleo diesel no Brasil, ainda não há exigências sobre as medições de eficiência energética. Existem vários ciclos de condução para veículos pesados, porém não são adotados oficialmente para a certificação de emissões nem consumo de combustível (CONPET, 2005).

No caso de veículos movimentados a gás natural, o NIST (*National Institute of Standards and Technology*), em 1994, criou o conceito de galão de gasolina equivalente (GGE) como uma medida da economia de combustível, hoje utilizado amplamente em diferentes países do continente americano. Dessa forma, definiu o GGE como 5660 libras de gás natural, e o litro de gasolina equivalente (LGE) como 0,678 kg de gás natural. A AMFA (*Alternative Motor Fuels Act*), por sua vez, estabeleceu um fator de equivalência energética de 0,823 galões de gasolina por 100 pés cúbicos de gás natural (EPA, 2010). No caso de veículos movidos a baterias, hidrogênio ou gás natural, a medida mais comum, adotada para a determinação da economia de combustíveis não convencionais nos EUA, foi a milhagem por galão de gasolina equivalente (MPGe), introduzida em 2010. Um galão de gasolina equivalente significa o número de kWh de eletricidade, pés cúbicos de gás natural comprimido ou quilogramas de hidrogênio que são iguais à energia contida em um galão de gasolina. Esta convenção é usada na etiquetagem do consumo de combustível em todos os veículos com tecnologias convencionais e alternativas disponíveis nos EUA, incluídos automóveis híbridos, elétricos, com células combustíveis, a gás natural, diesel e gasolina. Segundo a EPA, 33,7 kWh de eletricidade são equivalentes a um galão de gasolina. Assim, uma milha por galão de gasolina é equivalente a 33,7kWh/milha (EPA, 2011).

Para determinar a autonomia do veículo em km/L a partir da MPG usa-se a Eq. (11.5) (SCHMITT, 2010):

$$C(km/L) = \frac{1,609}{3,785} \cdot MPG \quad (11.5)$$

11.3. Análise da dinâmica do movimento de um veículo automotor.

Considerando o diagrama de corpo livre que se mostra na Fig. 11.5, o conjunto de forças exercidas sobre um veículo automotor, desde o momento em que começa a acelerar até atingir uma velocidade média, compreende:

Figura 11.5. Diagrama de corpo livre para um veículo automotor em um plano inclinado (θ). Adaptado de Young *et al* (2013).

1) **A força da aceleração gravitacional (g):** Associada à massa do veículo (m_v) e à aceleração gravitacional. Como reação à componente na direção y desta força, existe uma força normal ($N = W \cos \theta$) exercida pelo solo sobre os pneus;

$$\vec{W} = -m_v \cdot \vec{g} \quad (11.6)$$

2) **A força de tração:** Exercida pelo solo sobre as rodas tratoras, atua quando o automóvel está parado (em um plano inclinado, evitando assim o deslizamento), quando começa a acelerar, e ao longo do percurso (para vencer as diferentes forças resistivas). Devida ao atrito estático (se não for considerado rolagem com deslizamento), é função do coeficiente de atrito (μ_e) entre os pneus e o solo;

$$\vec{F}_{\text{Tração}} = (\mu_e \cdot W \cdot \cos \theta) \hat{e}_x = (\mu_e \cdot m_v \cdot g \cdot \cos \theta) \hat{e}_x \quad (11.7)$$

3) **A força de resistência do ar:** Proporcional ao quadrado da velocidade, é chamada também de arrasto aerodinâmico. Atua na direção oposta da força exercida sobre os pneus, a qual impulsiona o veículo. Quando o veículo se encontra em movimento (assumindo o ar parado, $v_{ar} = 0$), o ar exerce uma força contrária que cresce à medida que o veículo acelera. Esta vem dada pela Eq. (11.8):

$$\vec{F}_{\text{Arrasto}} = -\left(\frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot v_{v,x}^2\right) \hat{e}_x \quad (11.8)$$

Sendo ρ_{ar} a densidade do ar a (P_o, T_o), A a área frontal do veículo, C_d o coeficiente aerodinâmico de arrasto e v_v a velocidade do automóvel.

4) **A força de resistência à rolagem:** Define-se como a força resistiva exercida pelo solo sobre os pneus na direção contrária ao movimento, devida a efeitos não-elásticos (deformação inelástica permanente e histerese, tanto dos pneus quanto do solo) e por rolagem com deslizamento (TRB, 2006). A resistência à rolagem dos pneus depende da carga que está depositada e a pressão dos pneus, os quais, se calibrados abaixo da pressão nominal,

aumentam a superfície de contato com o solo, aumentando desta forma a resistência à rolagem. O fato da resistência à rolagem se relacionar linearmente com a carga no pneu, permite que esta possa ser expressa em termos de um coeficiente aproximadamente constante, chamado de coeficiente de resistência à rolagem (TRB, 2006). Este é definido como a força de resistência à rolagem dividida pela carga normal exercida sobre o pneu, de acordo com a Eq.(11.9):

$$\vec{F}_{\text{Rolagem}} = -(C_{rr} \cdot W \cdot \cos \theta) \hat{e}_x = -(C_{rr} \cdot m_v \cdot g \cdot \cos \theta) \hat{e}_x \quad (11.9)$$

O Comitê de Pesquisas em Transporte (EUA), publicou um relatório sobre a influência do coeficiente de resistência à rolagem dos pneus (C_{RR}) e o consumo de combustível em automóveis de passageiros (TRB, 2006). Entretanto, a Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE) desenvolveu testes práticos para a medição do C_{RR} (SAE J1269 / SAE J2452), os quais são geralmente levados a cabo em pneus novos. Valores de C_{RR} para a maioria dos pneus novos de veículos de passageiros têm sido reportados variando entre 0,007 e 0,014 (TRB, 2006).

5) A força de inércia: Associada com a variação da energia cinética do veículo. Quando o carro começa a mover-se, quase toda a força é investida em acelerá-lo. O carro resiste esta aceleração com uma força que é igual a sua massa (m_v) multiplicada pela aceleração (a_v):

$$\vec{F}_{\text{Inércia}} = m_v \cdot \vec{a}_v \quad (11.10)$$

Desta forma, a Segunda Lei de Newton pode ser expressa como:

$$\vec{F}_{\text{Tração}} + \sum \vec{F}_{\text{Resistiva}} = \vec{F}_{\text{Tração}} + \vec{F}_{\text{Arrasto}} + \vec{F}_{\text{Rolagem}} + \vec{W} = m_v \cdot \vec{a}_v \quad (11.11)$$

Com:

$\sum \vec{F}_{\text{Resistiva}}$ a somatória das forças resistivas: arrasto aerodinâmico, resistência à rolagem e o peso do veículo.

Para o movimento em um terreno plano ($\theta=0$), a força devida ao peso não representa mais uma força resistiva, e a Eq.(11.11) pode ser escrita em termos das componentes das forças na direção x , de acordo com a Eq.(11.12):

$$F_{\text{Tração}} = m_v \cdot a_{v,x} + \left(\frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot v_{v,x}^2 \right) + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \quad (11.12)$$

Desta forma, a potência necessária para acelerar e manter o veículo em movimento calcula-se por meio da Eq. (11.13):

$$P_{\text{Tração}} = m_v \cdot v_{v,x} \cdot \frac{dv_{v,x}}{dt} + \left(\frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot v_{v,x}^3 \right) + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \cdot v_{v,x} \quad (11.13)$$

Quando o carro acelera, a força de inércia é muito grande ($a_{v,x}$ é grande). Contudo, quando eventualmente o carro atinge a velocidade máxima (ponto no qual não é possível acelerar mais) ou a velocidade de cruzeiro (velocidade média considerada), a força de inércia deixa de

ser importante ($\vec{v}_{média} = cte$, $\vec{a}_v = 0$). Nesses casos, a força de tração iguala-se à soma da força de arrasto aerodinâmico e de resistência à rolagem, segundo a Eq. (11.14):

$$F_{\text{Tração}} = \left(\frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot v_{v,x}^2 \right) + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \quad \text{para} \quad \vec{v} = \begin{cases} \vec{v}_{média} = cte \\ \vec{v}_{máxima} \end{cases} \quad (11.14)$$

O valores dos parâmetros envolvidos nas anteriores equações são discutidos a seguir. A densidade do ar (ρ_{ar}) nas condições de pressão e temperatura do ambiente ($P_0=1\text{atm}$, $T_0=25^\circ\text{C}$) considera-se igual a $1,18\text{kg/m}^3$.

Por outro lado, os automóveis podem ser projetados para atingir diferentes valores de coeficientes de arrasto aerodinâmicos (C_d). O coeficiente de arrasto é função da geometria, da rugosidade da superfície e do regime de escoamento (número de Reynolds, N_{Re}). Contudo, como o escoamento ao redor de um automóvel geralmente acontece em condições turbulentas (grandes N_{Re} , i.e., efeitos inerciais $\gg$ efeitos viscosos), o arrasto causado diretamente pelo esforço cortante é muito pequeno comparado com o arrasto devido às forças de pressão. Por tanto, em condições gerais, espera-se que o coeficiente de arrasto seja relativamente independente do número de Reynolds e, para fins de análise, pode ser considerado constante (MUNSON *et al*, 2009). Como indicado na Fig. 11.6, o coeficiente de arrasto para automóveis tem diminuído ao longo dos anos, principalmente devido aos desenhos em espelhos retrovisores, janelas e as formas aerodinâmicas, além da redução da área frontal projetada, atingindo valores perto de 0,30-0,35 (MARCHESE; GOLATO, 2011; YOUNG *et al*, 2013; SCHMITT, 2010). De acordo com Schmitt (2010), o valor médio do coeficiente aerodinâmico nos EUA é próximo de 0,34, havendo veículos comercializados com coeficientes entre 0,27-0,29. Esse mesmo autor reporta valores do coeficiente aerodinâmico para o Brasil, próximos de 0,34; entretanto, podem ser consideradas reduções da ordem de 10-20% para 2015 e 2020, respectivamente, atingindo uma média de 0,27 nos veículos leves de passageiros em 2030.

Figura 11.6. Tendência histórica do coeficiente de arrasto aerodinâmico. Adaptado de Munson *et al*. (2013).

No caso de veículos de carga com trator-reboque, este valor depende da configuração da carenagem, como se mostra na Tabela 11.2.

Tabela 11.2. Coeficiente de arrasto aerodinâmico para diferentes veículos de carga com trator-reboque, em função da configuração da carenagem (MUNSON *et al*, 2013).

Forma	Descrição	C _d
Simples	0.96
Com carenagem	0.76
Com selo para carenagem	0.70

Por último, a área frontal (A) pode ser diferente para cada veículo. Nesta análise assume-se um valor médio³¹ de 2,7m² para um automóvel (1300 kg) e 3,3m² para um veículo leve a diesel (3200 kg)³². Estes valores são próximos daqueles considerados em outros estudos similares para veículos movimentados por diferentes tipos de combustíveis e tecnologias:

Tabela 11.3. Área frontal de diferentes veículos automotores para o cálculo do arrasto aerodinâmico.

Referência	Área (m ²)	Combustível/ Automotor
(EEA, 2011)	3,35	Gasolina, Automóvel
Marchese e Golato (2011)	2,5	Gasolina, Automóvel
	6	Diesel, Caminhão
Young <i>et al.</i> (2013)	2	Elétrico, Automóvel
Schmitt (2010)	1,9	Flex Fuel, Automóvel subcompacto

11.4. Definição de eficiência energética em um veículo automotor.

A energia requerida para deslocar o veículo pode ser calculada avaliando a equação do movimento, Eq.(11.12), em um ciclo específico de condução, de acordo com o exposto em seções anteriores. A força resistiva total, oposta ao movimento do veículo, multiplicada pela distância percorrida em um instante de tempo, representa a energia (trabalho) que o combustível deve fornecer nas rodas, considerando as perdas internas no motor, na transmissão, nos gases de exaustão, e no uso de acessórios. Desta forma, o trabalho associado à força desenvolvida para deslocar o automóvel pode ser determinado de acordo com a Eq. (11.15):

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (11.15)$$

Sendo $\vec{F}$ a força de tração (proporcional ao consumo de combustível) e $d\vec{s}$ a distância percorrida na mesma direção da força.

³¹ Baseado na área frontal de um Renault Mégane Grand Tour, largura 1,8m x altura 1,5m x comprimento 4,5m.

³² Baseado na área frontal de um Ford Ranger Cabine XLS 3.2 e um trator-reboque KIA Bongo, ambos a ciclo Diesel; peso bruto total aprox. 3200kg.

Idealmente, um automóvel viajando a velocidade constante, em um plano sem inclinação e em um ambiente a vácuo e sem atrito, poderia continuar seu percurso sem consumir nenhuma quantidade de energia adicional à necessária para acelerar o veículo até dita velocidade. No entanto, na realidade, o veículo deve gastar certa quantidade de energia para vencer as diferentes forças que se resistem ao movimento e devido às ineficiências associadas à conversão da energia química em trabalho e à transmissão. Além disso, no processo de desaceleração rápida, o restante da energia investida é dissipado na forma de atrito nos freios (se não houver freios regenerativos). Nesse sentido, a eficiência de um veículo define-se em termos do trabalho útil realizado pelo veículo como um todo, contra a resistência do ar e a rolagem, e o peso do mesmo (e não simplesmente em termos do trabalho entregue pelo motor), em relação à energia química do combustível utilizado (AYRES; WARR, 2005).

Contrariamente à concepção popular, tem havido poucos desenvolvimentos na eficiência termodinâmica do motor desde os anos 70 (AYRES *et al*, 2003). A implementação de árvores de cames *à cabeça*, o uso de quatro válvulas por cilindro, controle eletrônico e tecnologia *fuel injection* tem sido responsável por (apenas) 10% da redução das perdas nos motores desde 1972. Em 1920, veículos típicos com motor ciclo Otto, com relações de compressão de 4:1, atingiam uma eficiência *térmica* de 22%³³ (AYRES *et al*, 2003). Uma análise posterior estabeleceu uma eficiência *global* de 6,2% para automóveis movimentados a gasolina (AYRES; SCARLOTT, 1952). Entretanto, em 1990, a eficiência global de qualquer motor usado no setor de transporte (caminhões, ônibus, automóveis) era apenas 8,33%, considerando que o trabalho útil desenvolvido era equivalente à energia dissipada nos freios, enquanto a quantidade restante de energia se desperdiçava na inatividade, no tráfego lento, na energia dos gases de exaustão, no atrito do motor e no uso de acessórios (AYRES *et al*, 2003). Mais recentemente, a eficiência *térmica* de um motor de quatro tempos, com relações de compressão 8:1 e operando a velocidade constante (2000RPM), reporta-se próxima de 30% (AYRES *et al*, 2003). O atrito interno do motor reduz esses valores em um fator de 0,8, enquanto a penalização devida à carga variável no ciclo urbano em condições de pára-arranca introduz outro fator de 0,75. Para levar em conta as perdas na transmissão (automática ou manual), existe um multiplicador entre 0,90-0,95. Outras perdas parasitas (iluminação, aquecimento, ar condicionado, etc.) também acarretam a diminuição da eficiência no sistema. O resultado líquido desta análise sugere que para um veículo automotor de tamanho “médio”, a eficiência exergética global com a qual o motor converte a energia do combustível na chamada “potência de freio” nas rodas tratoras, é tão baixo quanto 8-11% (AYRES *et al*, 2003). De acordo com Schaeffer e Wirtshafter (1992), que desenvolveram uma análise exergética da economia brasileira, desde a produção de energia até o uso final, o valor da eficiência no setor de transporte no Brasil alcança valores próximos de 10%. Também no Brasil, Pereira-Hill (2010) reporta valores de eficiência global de 15% para veículos a gás natural/ciclo Otto e 89% para veículos elétricos. Entretanto, Nakicenovic *et al*. (1996) a partir de uma análise global da eficiência energética e exergética do uso final, incluindo o setor de transporte, concluíram que a eficiência energética do subsector rodoviário atinge valores de 13,5% e 10,4% para os ciclos Diesel e Otto, respectivamente.

³³ A primeira máquina de combustão interna, desenvolvida por Lenoir em 1860, atingia uma eficiência térmica de 4%.

Uma decomposição esquemática, representativa das perdas de energia em um automóvel (com base em 100% da energia do combustível utilizado) diferenciada para o ciclo urbano (U) e em estrada (H), mostra-se na Fig. 11.7. Nota-se que ao redor de dois terços da energia disponível no tanque é perdida na conversão de calor em trabalho na câmara de combustão, a maioria dessa perda sendo inevitável. Na condução urbana, uma grande quantidade de energia é perdida nas operações de inatividade, arranques e frenagem (aprox. 20%), de modo que apenas 12,6% da energia do combustível fica disponível como potência nas rodas (logo após a transmissão). Aliás, observa-se que a energia disponível nas rodas no caso da condução em estrada é maior que no caso urbano (20,2%), principalmente porque na estrada o motor opera mais eficientemente (TRB, 2006). Contudo, as perdas devidas às forças resistivas de arrasto e rolagem também são maiores nessa última condição. De fato, a perda de energia devida à resistência à rolagem é responsável por um terço da energia fornecida às rodas, e consome apenas entre 4-7% da energia disponível. Desta forma, a energia disponível como energia cinética do veículo (que termina dissipada na frenagem) é apenas 5,8% (U) e 2,2% (H).

Figura 11.7. Decomposição esquemática das perdas de energia em um automóvel (com base em 100% da energia do combustível utilizado) diferenciada para o ciclo urbano (U) e em estrada (H). Adaptado de Ayres *et al* (2003).

Diferentes autores reportam eficiências globais de conversão para o subsetor rodoviário que variam entre 12 e 22% (DINCER *et al*, 2004; EDIGER; ÇAMDAL, 2007; ZHANG *et al*, 2011); no entanto, nenhuma análise que sustente dito valor é apresentada nesses estudos. A maioria desses trabalhos aborda a análise da conversão de energia e a definição da eficiência energética no setor de transporte, considerado somente a energia necessária para atingir uma velocidade média característica (i.e., variação da energia cinética), sem levar em conta a energia investida para vencer as forças de resistência aerodinâmica e à rolagem. Ao desconsiderar esses valores, a eficiência global atingiria valores muito pequenos, como será demonstrado mais adiante, pelo qual os valores de eficiência reportados por esses estudos não são coerentes com as definições reportadas para a eficiência energética do veículo. De acordo com Rosen (1992), uma definição da eficiência no setor de transporte baseada na variação da

energia cinética seria apropriada apenas para aplicações como turbojatos e foguetes, para os quais os valores da resistência aerodinâmica e as elevadas velocidades justificam a importância da variação dessa parcela. Outros autores (ROSEN, 1992; SAIDUR *et al*, 2007; SECKIN *et al*, 2013) apresentam a definição da eficiência energética e exergética (incorporando o valor de ϕ para o combustível utilizado) com base no trabalho de eixo produzido a partir do consumo de energia elétrica ou de um combustível fóssil; porém, nenhum detalhamento acerca do procedimento de cálculo desse trabalho de eixo (e portanto, da eficiência calculada) é apresentado.

No presente trabalho, diferentes considerações são utilizadas para definir a eficiência energética e exergética do processo de operação de um veículo automotor, e são sumarizadas a seguir. Embora o consumo de combustível fóssil no processo de transporte resulte na rejeição de calor de baixa temperatura e gases de exaustão, a energia (ou exergia) desses produtos de combustão certamente difere do *produto útil*. Nesse sentido, faz-se necessária a diferenciação entre o *serviço* e o *produto*, obtidos do processo de transporte em um veículo automotor. Estabelece-se, portanto, que um veículo é um produto usado para entregar um *serviço* denominado transporte, o qual consiste em deslocar um material (passageiro ou carga) ao longo de uma distância dentro de um determinado intervalo de tempo contra as forças resistivas que se opõem ao movimento (DEWULF; VAN LANGENHOVE, 2003). Deve ser observado, além disso, que o deslocamento de um material não varia consideravelmente a energia química nem a energia potencial do mesmo (se for considerada desprezível a variação da altitude respeito a um nível de referência no solo) e, em alguns casos, não representa uma variação considerável de sua energia cinética. Por último, sendo que até o mecanismo mais eficiente deve utilizar a um mínimo de energia para atingir o nível mínimo de energia cinética e vencer a resistência aerodinâmica e à rolagem, o serviço obtido no processo de transporte consiste principalmente na superação da inércia e o atrito (DEWULF; VAN LANGENHOVE, 2003). De acordo com o escrito previamente, a energia requerida para fornecer o *serviço de transporte* pode ser calculada a partir da combinação das Eqs. (11.13) e (11.15):

$$\delta W = \left(m_v \cdot \frac{dv_{v,x}}{dt} + \frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot v_{v,x}^2 + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \right) \cdot d\vec{s} \quad (11.16)$$

Sendo que $d\vec{s} = v_{v,x} dt$, a Eq.(11.16) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \delta W &= \left(m_v \cdot \frac{dv_{v,x}}{dt} + \frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot v_{v,x}^2 + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \right) \cdot v_{v,x} dt \\ &= m_v \cdot v_{v,x} dv_{v,x} + \frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot v_{v,x}^3 dt + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \cdot v_{v,x} dt \end{aligned} \quad (11.17)$$

Ou então, integrando a Eq.(11.17) para um intervalo de tempo Δt , no qual o automóvel percorre uma dada distância Δx (considerando uma energia cinética média), a energia total requerida calcula-se a partir da Eq.(11.18):

$$W = \frac{1}{2} m_v \cdot \bar{v}_{v,x}^2 + \frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot \bar{v}_{v,x}^2 \cdot \Delta x + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \cdot \Delta x \quad (11.18)$$

De acordo com a Eq.(11.18), o requisito mínimo de energia, necessário para atingir a energia cinética média desejada e vencer as forças resistivas (i.e., o *serviço de transporte*), é uma função da massa e da área frontal do veículo, da distância total percorrida, da velocidade, da densidade do ar e dos coeficientes de arrasto e de resistência à rolagem, assim como da aceleração do veículo e a da gravidade. Além disso, a contribuição por parte da energia cinética para consumo de combustível é somente importante para curtas distâncias ($\Delta x \rightarrow 0$) e altas velocidades. A eficiência da transmissão, usada para determinar o insumo de energia química no motor e garantir a energia disponível nas rodas do veículo, assume-se 85-90% (MARCHESE; GOLATO, 2011).

Conclui-se que, a eficiência energética e exergética no processo de transporte para um veículo automotor, determinam-se a partir das Eqs. (11.19) e (11.20), respectivamente:

$$\eta_{energia} = \frac{W}{E_{comb}} = \frac{\frac{1}{2} m_v \cdot \bar{v}_{v,x}^2 + \frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot \bar{v}_{v,x}^2 \cdot \Delta x + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \cdot \Delta x}{m_{comb} \cdot PCI_{comb}} \quad (11.19)$$

$$\eta_{exergia} = \frac{W}{B_{comb}} = \frac{\frac{1}{2} m_v \cdot \bar{v}_{v,x}^2 + \frac{1}{2} \rho_{ar} \cdot A \cdot C_d \cdot \bar{v}_{v,x}^2 \cdot \Delta x + C_{rr} \cdot m_v \cdot g \cdot \Delta x}{m_{comb} \cdot b_{comb}} \quad (11.20)$$

O valor da velocidade média determina-se a partir dos ciclos de condução descritos na seção 11.2; entretanto, a massa de combustível consumida determina-se a partir da autonomia por litro de combustível C (km/L), da distância percorrida Δx (km) e da densidade do combustível utilizado ρ_{comb} (kg/L), de acordo com a Eq.(11.21):

$$m_{comb} = \frac{\rho_{comb} \cdot \Delta x}{C} \quad (11.21)$$

Os valores da autonomia por litro de combustível diferem de acordo com o tipo de tecnologia usada e o próprio combustível. Por exemplo, no caso dos veículos *flex fuel*, o consumo de combustível é diferente se for usado apenas gasolina ou etanol hidratado. Além disso, se o etanol for usado em um veículo dedicado, ao invés de um motor flex, esse valor poderia diferir sensivelmente. No entanto, a partir dos ciclos padrão definidos na seção 11.2 e outros valores reportados na literatura, pode ser calculado o consumo médio representativo para uma dada frota de veículos movimentados pelos diferentes combustíveis no setor de transporte. Alguns autores até tem afirmado que o consumo de combustível médio para veículos de passageiros tem chegado a um ponto de estabilização e os próximos desenvolvimentos projetam-se com a conservação do nível de consumo de combustível (TRB, 2006).

11.5. Consumo de combustível e autonomia do veículo para diferentes tecnologias envolvidas no setor de transporte.

A seguir discutem-se as considerações feitas para a autonomia dos veículos no setor de transporte usando cada um dos combustíveis envolvidos, dado que será utilizado na determinação da eficiência energética e exergética do veículo automotor.

11.5.1. Veículos a gasolina, etanol hidratado e suas misturas.

Como anotado anteriormente, a gasolina pura (gasolina A ou comum) não é mais usada no Brasil, pelo qual nesta análise somente se reportam os valores do consumo para a gasolina C, o etanol hidratado e as misturas desses dois combustíveis (usando tecnologias *flex fuel*). Na Tabela 11.4 mostram-se as características físico-químicas das diferentes misturas de gasolina com 0%, 22% e 100% de etanol hidratado em volume (E00, E22 e E100).

Tabela 11.4. Características físico-químicas das diferentes misturas de gasolina e etanol hidratado e anidro (SCHMITT *et al.* 2011; INMETRO, 2011).

Característica	¹ E00	² E22	³ E100	Et. Anidro
Poder Calorífico (MJ/kg)	43,06	38,92	24,8	26,8
Densidade (kg/L)	0,680	0,745	0,810	0,790
Densidade Energética (MJ/L)	29,28	28,99	20,09	21,17

1. Gasolina A.

2. Gasolina C.

3. Etanol hidratado.

No Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo 2009 (CETESB, 2010), são apresentados os valores médios de quilometragem por litro de combustível para automóveis e veículos comerciais leves, utilizando gasolina C ou etanol hidratado, como apresentado na Tabela 11.5. Nas duas primeiras colunas reporta-se o consumo de combustível em veículos dedicados à gasolina C ou etanol hidratado; entretanto, nas últimas duas colunas, relaciona-se o consumo de combustível para as tecnologias *flex fuel* quando utilizado somente gasolina C ou etanol hidratado. Observa-se dessa tabela que, a partir de 2007, a produção dos veículos movidos exclusivamente a álcool foi descontinuada devido à preferência dos consumidores pelos veículos flex, que já em 2009 representavam mais de 90% da produção total de automóveis no Brasil (CETESB, 2010).

Tabela 11.5. Quilometragem por litro (km/L) de combustível para automóveis e veículos comerciais leves do ciclo Otto (ciclo urbano) (CETESB, 2010).

Ano de Fabricação	Gasolina C (km/L)	Etanol Hidratado (km/L)	Flex Fuel (km/L)	
			Gasolina C	Etanol Hidratado
2006	11,3	6,9	11,70	7,80
2007	11,3	6,9	11,70	7,80
2008	9,74	--	11,70	7,38
2009	9,50	--	12,00	8,00

Estes valores, no entanto, foram reportados para o ciclo de condução urbano, enquanto o ciclo de condução em estrada não possui dados disponíveis. Para tal fim, adotam-se os valores para o ciclo em estrada reportados pelo Programa Brasileiro de Etiquetagem Veicular (PBEV) apud Nigro e Szwarc (2010), como mostrado na Tabela 11.6.

Tabela 11.6. Quilometragem por litro (km/L) de combustível para automóveis *flex fuel* (ciclo urbano e estrada) (NIGRO; SZWARC, 2010).

Ciclo Urbano		Ciclo Estrada	
Gasolina	Etanol	Gasolina	Etanol
12,5	8,4	18,3	12,3

Dessa forma, para os veículos flex, o consumo total de combustível vem dado por uma média ponderada, calculada a partir da porcentagem e a autonomia de cada combustível utilizado, de acordo com a Eq.(11.4).

Com o objetivo de determinar os fatores de emissão dos veículos *flex fuel* novos, deve desagregar-se entre aqueles que optam por utilizar etanol hidratado ou gasolina C, devido a que estes valores dependem do combustível utilizado. Goldenberg *et al.* (2008) relacionaram a escolha do combustível com a relação entre os preços por quilometro percorrido do etanol hidratado e da gasolina C, a partir de uma função estadística. As frações da frota de veículos *flex fuel* que utilizam gasolina C ou etanol hidratado determinadas desta forma relacionam-se na Tabela 11.7.

Tabela 11.7. Porcentagem dos veículos *flex fuel* utilizando gasolina C e etanol hidratado em nível nacional (PRONAR, 2011).

Ano	Gasolina C (%)	Etanol Hidratado (%)
2006	70	30
2007	45	55
2008	43	57
2009	47	53

Além disso, para determinar as emissões de CO₂ por unidade de massa de combustível utilizado, considera-se a combustão estequiométrica da gasolina e do álcool, de acordo com as Eqs.(R11.1) e (R11.2), sendo que as fórmulas químicas desses combustíveis podem ser representadas como C₈H₁₈ e C₂H₅OH, respectivamente:

Os fatores médios de emissão de CO₂ de veículos novos usando gasolina C, etanol ou suas misturas, mostram-se na Tabela 11.8.

Tabela 11.8. Fatores médios de emissão (CO₂) de veículos leves novos (CETESB, 2010).

Combustível	gCO ₂ /km	gCO ₂ /L
Gasolina C	228	2169
Álcool ¹	200	1380
Flex-Gasolina C	181	2167
Flex-Álcool	174	1382

1. Valores de 2006.

Atualmente, os motores flex não utilizam todo o potencial e as vantagens do bioetanol, quando comparado com a gasolina, tais como o elevado número de octano (o que possibilitou eliminar o chumbo tetraetila, aditivo antidetonante da gasolina), a elevada entalpia de vaporização, o teor de enxofre nulo e umas propriedades físico-químicas melhor definidas (WEST *et al*, 2007; CGEE, 2012). De fato, ainda que o poder calorífico do etanol seja menor que o da gasolina³⁴, quando os motores do ciclo Otto são otimizados para o uso de etanol, seu rendimento energético é maior que o dos motores do mesmo ciclo otimizados para o uso de gasolina (NIGRO; SZWARC, 2010; CGEE, 2012). Um motor feito para utilizar exclusivamente gasolina, tem uma taxa de compressão em torno de 8:1. Um valor maior do que esse é inviável, pois iria ocasionar a auto-detonação do combustível no cilindro. Já um motor feito para utilizar etanol pode ter uma taxa de compressão em torno de 12:1. Essa taxa mais elevada aumenta a eficiência e a potência do motor, compensando em parte o menor poder calorífico do etanol em relação à gasolina (BORSARI; ASSUNÇÃO, 2010).

Quando o motor *flex-fuel* foi lançado no Brasil em 2003, a principal crítica à nova tecnologia era quanto a sua incapacidade de funcionar em seu ponto ótimo, tanto com gasolina quanto com etanol, isto devido a que com uma taxa de compressão fixa, o motor *flex fuel* poderia não ter o melhor rendimento em nenhum dos casos (MME, 2009). O motor flex tem de funcionar com ambos os combustíveis, apresentando uma taxa de compressão mais próxima à de um motor a gasolina. Isso faz com que esse motor não seja tão eficiente quanto os motores dedicados a etanol, consumindo um pouco mais de combustível, e consequentemente produzindo maiores emissões de CO₂ (BORSARI; ASSUNÇÃO, 2010). Desta forma, a rápida adoção da tecnologia *flex fuel* resultou, paradoxalmente, em uma perda de eficiência nos motores, devido a um desenvolvimento ainda incipiente de tecnologia voltada para o uso mais eficiente do etanol (CGEE, 2012).

Aliás, a quantidade de etanol necessária para utilizar completamente uma mesma quantidade de ar é muito superior à usada no caso da gasolina, o que faz com que o sistema de combustível para o motor a etanol tenha que dosar uma quantidade cerca de 60% superior à do motor a gasolina de potência equivalente. Contudo, o que mais dificulta o uso de etanol em

³⁴ O elevado teor de oxigênio do etanol (35% em massa) faz com que seu poder calorífico seja 65% menor que o dos derivados do petróleo, porém, também permite uma combustão mais limpa (NIGRO; SZWARC, 2010). Em diferentes estudos os veículos *flex fuel* tem mostrado menores emissões de GEE operando com etanol, exceto no caso de formaldeídos e acetaldeídos, devido à queima incompleta de combustível. Óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos são geralmente reduzidos incrementando o teor de álcool (WEST, 2007).

motores de ignição é a partida e operação a frio, pelo qual o aquecimento elétrico do combustível e o uso de injetores de menor área projetam-se como soluções adequadas (NIGRO; SZWARC, 2010).

11.5.2. Veículos a gás natural veicular (GNV).

Os automóveis do ciclo Otto a GNV correspondem aos veículos movidos a gasolina convertidos para o uso deste combustível. A conversão de veículos para o uso do GNV por meio de kits de conversão foi regulamentada pela Resolução CONAMA Nº 291/01 de 25/04/02 e pela Instrução Normativa do IBAMA Nº 15/02. De acordo com o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas (PRONAR, 2011), no Brasil a comercialização de veículos novos movidos a GNV é pouco significativa e, basicamente, a frota em circulação é composta apenas por veículos convertidos para o uso de GNV a partir da instalação de kits de conversão. A interrupção das solicitações de homologação de kits de conversão para uso de GNV, a partir de 2008, foi o reflexo do considerável aumento do preço desse combustível nos últimos anos e da grande aceitação dos veículos flex, toda vez que o etanol é fornecido com preços competitivos (CETESB, 2010).

Para o gás natural veicular, o valor médio de quilometragem por m³ de gás é reportado como 12km/Nm³ (ou 25,5 milhas por galão de gasolina equivalente³⁵) (PRONAR, 2011). As emissões específicas de CO₂ resultantes do uso do combustível são 1,999 kgCO₂/m³, ou 167gCO₂/km (CETESB, 2010). Na Tabela 11.9 mostram-se as características físico-químicas do gás natural veicular. Para determinar as emissões de CO₂ por unidade de massa de combustível utilizado, adota-se uma combustão estequiométrica do gás natural, considerando que se compõe basicamente de metano (CH₄), de acordo com a Eq.(R11.3):

Tabela 11.9. Características físico-químicas do gás natural veicular (SCHMITT *et al.* 2011).

Característica	Valor
Poder Calorífico (MJ/kg)	47,33
Densidade (kg/Nm ³)	0,723
Densidade Energética (MJ/Nm ³)	34,21

11.5.3. Veículos movidos por mistura de óleo diesel e biodiesel.

Da mesma maneira que as propriedades físico-químicas do etanol o tornam um combustível apto para motores de ignição por centelha, os óleos vegetais e seus derivados, como o biodiesel, são adequados para motores de ignição por compressão (NIGRO; SZWARC, 2010). Os motores de combustão interna por compressão apresentam uma eficiência superior

³⁵ Devido a que as densidades energéticas (em volume) da gasolina e do gás natural são 31650 MJ/m³ e 34,21 MJ/Nm³, respectivamente (INMETRO, 2011), define-se a relação de equivalência energética de 898,47Nm³gás natural/m³gasolina.

aos veículos com motores ciclo Otto, devido a que a taxa de compressão é superior. Esses motores, quando integrados a um turbo-carregador, podem atingir entre 20-25% mais potência que os veículos a gasolina (SCHMITT, 2010). Em junho de 1994, a resolução No. 23 do Departamento Nacional de Combustíveis proibiu no Brasil o abastecimento com óleo diesel de veículos com capacidade de carga inferior a 1000kg. Além disso, em outubro de 2009 foi publicada a resolução No. 6 de 16 de setembro de 2009, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabelecendo o mínimo de 5% de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final (SCHMITT, 2010).

Diferentemente dos motores do ciclo Otto, nos quais o uso de etanol resulta em um rendimento superior àqueles que utilizam gasolina (para relações de compressão otimizadas em ambos os casos); no caso dos motores de ciclo Diesel, seu rendimento energético varia pouco quando otimizados para o uso de biodiesel. Além disso, enquanto as adaptações necessárias nos motores a gasolina para o uso do etanol são relativamente complexas, as modificações necessárias para o uso do biodiesel em motores a óleo diesel são quase nulas (NIGRO; SZWARC, 2010). De fato, o biodiesel e suas misturas com óleo diesel podem ser usados diretamente em motores do ciclo Diesel sem impacto no desempenho e a vida útil do motor (SHEEHAN *et al*, 1998). Entre as desvantagens do uso do biodiesel se encontram os problemas exibidos em climas frios e algumas instabilidades como a produção de borra no tanque. No entanto, entre suas vantagens encontra-se o teor nulo de aromáticos e enxofre, maiores números de cetano e baixo ponto de inflamação (SHEEHAN *et al*, 1998).

Considerando que o consumo de combustível é, geralmente, proporcional à densidade energética do mesmo, teoricamente esperar-se-ia que a economia de combustível para o biodiesel fosse aprox. 10% menor, se comparado com o óleo diesel (SHEEHAN *et al*, 1998). Contudo, de acordo com Sheehan *et al*. (1998), a adição de 0-100% de biodiesel (B00-B100) ao óleo diesel de baixo teor de enxofre, somente diminui a eficiência do motor em 3%, valor que se encontra dentro da incerteza do estudo. Diferentes estudos, sumarizados nos trabalhos de Sheehan *et al*. (1998), determinaram que a diminuição na economia de combustível devida à adição de diferentes quantidades de biodiesel (B20-B30) ao óleo diesel, é apenas 6%. Com base nesses dados, os autores concluíram que, embora o biodiesel puro ou as suas misturas deveriam exibir uma economia de combustível menor e proporcional ao seu PCI, observa-se que a economia de combustível é, na prática, independente da mistura fornecida para o motor do ciclo Diesel. Em vista de que em nenhum desses trabalhos se explica a causa deste comportamento, assume-se que, estatisticamente, a economia de combustível para um veículo automotor movido a biodiesel e as suas misturas, é similar ao mesmo veículo movido a óleo diesel (SHEEHAN *et al*, 1998).

No Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo 2009 (CETESB, 2010) está relatada a quilometragem por litro de veículos leves comerciais do ciclo Diesel. Estes veículos foram ensaiados em dinamômetros de chassi, obtendo-se um valor de 9,3km/L (para o ciclo de condução urbana), enquanto as emissões de CO₂ são reportadas como 285 gCO₂/km (2658 gCO₂/L). O fator de emissão de material particulado foi reportado como PM=0,057g/km.

Para determinar as emissões de CO₂ por unidade de massa de combustível utilizado, considera-se uma combustão estequiométrica do óleo diesel e do biodiesel, sendo que as fórmulas químicas são representadas como C₁₂H₂₃ e C₁₈H₃₅O₂, respectivamente, de acordo com as Eqs.(R11.4) e (R11.5):

Para fins de comparação, a quilometragem por litro para outros tipos de veículos movimentados usando óleo diesel (caminhões e ônibus) mostra-se na Tabela 11.10. Observa-se uma variação considerável do consumo de combustível para cada frota de veículos automotores de acordo com a sua função, capacidade e local de operação (urbano/estrada). No Relatório identificou-se a dificuldade para obter dados exatos sobre veículos do ciclo Diesel, particularmente caminhões, que apresentam grande variação de porte, perfil de uso e carga transportada, fatores que impactam diretamente a quilometragem por litro de combustível (PRONAR, 2011).

Tabela 11.10. Quilometragem por litro para veículos de ciclo Diesel (PRONAR, 2011).

Categoria	Quilometragem por litro (km/L)	Consumo específico (L/100km)
Comerciais Leves	9,09	11,00
Caminhões Leves	7,61	13,14
Caminhões Médios	5,56	18,00
Caminhões Pesados	3,17	31,50
Ônibus Urbanos	2,30	43,50
Ônibus Rodoviários	3,03	33,00

Na Tabela 11.11 mostram-se as características físico-químicas das diferentes misturas de diesel com 0%, 5% e 100% de biodiesel em volume (B00, B05 e B100).

Tabela 11.11. Características físico-químicas das diferentes misturas de diesel e biodiesel.

Característica	B00	B05	B100
Poder Calorífico (MJ/kg)	42,35	42,06	37,32
Densidade (kg/L)	0,850	0,852	0,888
Densidade Energética (MJ/L)	35,99	35,84	33,14

11.5.4. Veículos movidos a hidrogênio.

De acordo com alguns pesquisadores (BOSSEL *et al*, 2004; EUCAR, 2011), a substituição do gás natural pelo hidrogênio não representa uma alternativa viável no setor de transporte. O hidrogênio produzido da reforma a vapor do gás natural resulta menos custoso que o hidrogênio obtido pela eletrólise, porém, para as aplicações típicas no setor de transporte, o uso direto do gás natural ainda é preferível. Reporta-se, por exemplo, que ainda que o

hidrogênio fosse usado em células combustíveis, a eficiência energética global seria muito baixa (aprox. 20%), entretanto as emissões de CO₂ se incrementariam devido a um maior consumo de energia. Os autores concluíram que uma estratégia energética baseada na produção de hidrocarbonetos líquidos sintéticos resultaria mais adequada que a implementação de uma economia energética baseada no hidrogênio para o setor de transporte.

Por outro lado, poucos dados são reportados acerca do consumo de combustível em veículos movimentados a hidrogênio. Quando usado em motores de combustão interna, o hidrogênio apresenta uma eficiência à carga total entre 27-52% (ou 20-25% maior do que um motor a gasolina, devido a uma relação mais pobre de ar-combustível e maiores taxas de compressão, e.g., 14,5:1 para veículos dedicados a hidrogênio). A economia de combustível aproximada reporta-se entre 55-70 milhas por galão de gasolina equivalente (IKA, 2008). Sendo que o PCI do hidrogênio é 120MJ/kg e a densidade é 0,08345kg/m³(1atm, 21°C), determina-se uma relação de equivalência energética de 3160,56 Nm³hidrogênio/m³gasolina, resultando em uma autonomia de combustível equivalente entre 7,4-9,4km/Nm³hidrogênio.

Por último, as emissões diretas de CO₂ decorrentes do uso desta tecnologia são nulas, devido a que na combustão do hidrogênio, em condições estequiométricas ideais, produz-se somente água como produto, de acordo com a Eq.(R11.6):

11.5.5. Veículos movidos a eletricidade.

Ainda não é visada a médio prazo uma contribuição significativa por parte dos veículos elétricos no mercado de automotores, devido a seu alto custo, quando comparado com as alternativas existentes. Dependendo do perfil de produção da eletricidade no país ou na região onde estes seriam usados, os veículos elétricos podem contribuir com o incremento da produção de gases de efeito estufa (SCHMITT, 2010).

Entre os fatores críticos nos estudos de viabilidade econômica dos veículos elétricos está o custo total, do qual, uma porção significativa (80% aprox.), provém das baterias (CGEE, 2012). Além disso, outro fator limitante resulta ser a capacidade da bateria. A elevada densidade energética da gasolina permite que com um tanque cheio 60,6 litros (16 galões) possam ser percorridas entre 483-644km sem abastecer de novo o veículo (YOUNG *et al*, 2013). Considerando que a gasolina tem uma densidade energética aproximada de 13000Wh/kg, quase 100 vezes maior que a energia específica de uma bateria típica de íon de lítio (120Wh/kg), seria muito pesado levar uma bateria (ou grupo destas) com a mesma capacidade que a energia contida em um tanque cheio de gasolina. Baseado na tecnologia de baterias atuais, não seria prático considerar um veículo elétrico com uma faixa entre 483-644km, já que requereria um conjunto de baterias superior a 100kWh, que pesariam perto de 900kg (YOUNG *et al*, 2013).

No entanto, devido a que a propulsão elétrica é mais eficiente (eficiência aprox. 80%) que uma máquina de combustão interna, menos energia é necessária para impulsionar um veículo elétrico. Além disso, como foi indicado, os veículos elétricos são mais eficientes quando conduzidos na cidade; entretanto, os motores de combustão interna são mais eficientes quando conduzidos em condições de condução em estrada (FAVRE *et al*, 2013). Isto forneceria uma solução preliminar à concentração da emissão de poluentes nas grandes cidades, nas quais o setor de transporte é o principal responsável pelas emissões dos gases de efeito estufa. De acordo com Young *et al* (2013), os consumos típicos de energia para um veículo elétrico em condições de condução urbana e em estrada são, respectivamente, 137 e 165 Wh/km, o que resulta em um consumo combinado de 150Wh/km. Estes valores são representativos para veículos médios (DOE, 2013).

Segundo o software GREET v.2 (WANG *et al*, 2012), o consumo de energia e as emissões de CO₂ decorrentes da fabricação de uma bateria de íon de lítio são como reportadas na Tabela 11.12:

Tabela 11.12. Consumo de energia e emissões de CO₂ na fabricação de uma bateria (1kg de massa) de íon de lítio (WANG *et al*, 2012).

Fonte	Consumo (kJ/kg)
Carvão	1329,37
Gás Natural	2192,41
Total	3521,78
gCO ₂ /kg	0,2531

Para um veículo elétrico convencional de passageiros com bateria de íon de lítio, 32% do peso total (aprox. 1300 kg) corresponde ao peso da bateria (416 kg) (WANG *et al*, 2012; YOUNG *et al*, 2013). Desta forma, para um veículo elétrico com essas características, os respectivos consumos (energético e exergético) reportam-se na Tabela 11.13.

Tabela 11.13. Consumo energético, exergético e emissões de CO₂ na fabricação de uma bateria de íon de lítio (416 kg de massa).

Fonte	Consumo Energético (MJ)	Consumo Exergético (MJ)
Carvão	553,02	606,11
Gás Natural	912,04	941,68
Total	1465,06	1547,79

A vida útil da bateria depende de diferentes fatores, entre os quais se encontram o nível de carga, a temperatura à qual é submetida, a confiabilidade do sistema de carga, e o número de acessórios ligados. Outros aspectos, como vibrações, fazem com que as baterias se deteriorem; enquanto temperaturas elevadas ou muito baixas aumentam ou reduzem a velocidade da reação química, modificado assim a vida útil da bateria. Além disso, um estado constante sem carga resulta na estratificação do ácido (a metade superior da solução é um ácido leve, enquanto a metade inferior é um ácido pesado), o que carrega a bateria de forma heterogênea. Considerando estes aspectos, a vida útil média de uma bateria poucas vezes

supera os quatro anos (CADEX, 2013). A partir dos dados da Tabela 11.3, é possível determinar a energia consumida na fabricação da bateria por unidade de eletricidade fornecida ao veículo automotor (i.e., energia consumida amortizada ao longo de sua vida útil). Isto é feito assumindo um veículo elétrico de potência média 80kW operando durante 4 anos (DOE, 2013).

Tabela 11.14. Consumo exergético (r) e emissões diretas de CO₂ (r_{CO_2}) na fabricação de uma bateria de íon de lítio (vida útil 4años).

Fonte	Consumo (kJ/kJ _{ele})
Carvão	6,0061e-05
Gás Natural	9,3314e-05
Total	0,00015337
gCO₂/kJ_{ele}	9,9715e-06

Nesse sentido, o custo da eletricidade fornecida pela bateria ao veículo automotor deve ser recalculado com respeito ao custo da eletricidade disponível no posto de serviço, devido ao consumo de energia incorporado na bateria. Este procedimento é feito considerando a metodologia proposta no capítulo 4 e os dados das Tabelas 11.14 e 10.2. Os resultados se mostram na Tabela 11.15:

Tabela 11.15. Custo exergético unitário total e não renovável e emissões de CO₂ associadas à eletricidade fornecida pela bateria ao veículo automotor (incluindo a energia incorporada na bateria).

c_T (kJ/kJ)	c_R (kJ/kJ)	c_{NR} (kJ/kJ)	c_{CO_2} (gCO ₂ /kJ)	c_R/c_{NR}
2,1378	1,7414	0,3964	0,020721	4,39

Por último, ressalta-se que para o caso do veículo elétrico, o denominador das Eqs.(11.19) e (11.20) é calculado a partir da Eq.(11.22):

$$E_{EE} = C_{EE} \left(\frac{Wh}{km} \right) \cdot \Delta x (km) \cdot 3600 \left(\frac{J}{Wh} \right) \quad (11.22)$$

12. COMPARAÇÃO DO USO FINAL DOS COMBUSTÍVEIS VEICULARES NO SETOR DE TRANSPORTE.

Neste capítulo comparam-se as eficiências globais de conversão de energia nos veículos automotores (*etapa de uso final*) para os diferentes combustíveis envolvidos no setor de transporte. Na Tabela 12.1 resumem-se os parâmetros usados no cálculo da eficiência energética e exergética e, além disso, mostra-se a energia cinética, o trabalho das forças de arrasto e rolamento, assim como a energia que deve ser fornecida pelo combustível, utilizada para garantir o movimento do veículo. A segunda coluna dessa tabela faz referência aos motores dedicados a gasolina C, enquanto a terceira refere-se ao veículos *flex fuel* que optam por usar gasolina C. Em todos os casos, o percurso e a velocidade média considerados são 17,77 km e 34,12 km/h. Por último, neste capítulo utiliza-se a eficiência exergética para determinar os custos exergéticos unitários total e não renovável e as emissões de CO₂ associadas ao *serviço de transporte*³⁶.

Tabela 12.1. Parâmetros usados no cálculo da eficiência energética do veículo.

Parâmetro	Combustível/Tecnologia						
	Gasolina C (E22 Dedic)	Gasolina C (Flex)	Etanol Hidratado (Flex)	GNV (Dedic)	Diesel - Biodiesel (B05)	Hidrogênio (MCI)	Energia Elétrica
$m_{\text{veículo}}$ (kg)	1300	1300	1300	1300	3200	1300	1300
PCI (MJ/kg)	38,92	38,92	24,80	47,33	42,06	120	--
Consumo (L/100km)	10,53	6,86	10,21	8333,33	11,00	11904,76	15000 ²
Autonomia (km/L)	9,50	14,58	9,80	0,012	9,09	0,008	0,0067 ³
Densidade Comb. (kg/L) ¹	0,745	0,745	0,810	7,23e-4	0,852	8,34e-5	--
Coefficiente Arrasto C_d	0,35	0,35	0,35	0,35	0,41	0,35	0,35
Área frontal (m ²)	2,7	2,7	2,7	2,7	3,3	2,7	2,7
Coefficiente Rolagem C_{RR}	0,0105	0,0105	0,0105	0,0105	0,0105	0,0105	0,0105
E_{arrasto} (J)	829650	829650	829650	829650	1187848	829650	829650
$E_{\text{cinética}}$ (J)	58388	58388	58388	58388	143725	58388	58388
E_{rolagem} (J)	2377093	2377092	2377092	2377092	5851305	2377092	2377092
$E_{\text{combustível}}$ (J)	54236577	35340878	36432078	52182391	70046909	21184375	9595800
Eficiência Energética (%)	6,02	9,24	8,96	6,26	10,25	15,41	34,02
Eficiência Exergética (%)	5,66	8,70	8,69	6,06	9,63	15,79	34,02

1. No caso dos combustíveis gasosos, corresponde ao litro normal a 25°C, 1atm.

2. Wh/100km

3. km/Wh

³⁶ Energia necessária para vencer as forças de resistência aerodinâmica e à rolagem, e atingir a energia cinética média por parte do veículo automotor.

Para calcular a eficiência exergética, utiliza-se o valor de ϕ dos combustíveis veiculares e a eficiência energética, dada na Tabela 12.1. No caso de misturas de combustíveis, o valor de ϕ determina-se de acordo com a Eq.(12.1) (onde o termo logarítmico da exergia química foi desprezado):

$$\phi_{mistura} = \frac{b_{mistura}^{CH}}{PCI_{mistura}} = \frac{\sum y_i \cdot b_i^{CH}}{\sum y_i \cdot PCI_i} = \frac{\sum y_i \cdot \phi_i \cdot PCI_i}{\sum y_i \cdot PCI_i} \quad (12.1)$$

Com y_i a fração mássica do componente i , calculada de acordo com a Eq.(12.2):

$$y_i = \frac{\%V_i \cdot \rho_i}{\sum \%V_i \cdot \rho_i} \quad (12.2)$$

Sendo $\%V_i$ a fração volumétrica do componente i na mistura.

12.1. Cálculo dos custos exergéticos unitários do serviço de transporte.

De acordo com a metodologia proposta no capítulo 4 para a *etapa de uso final* (na qual, o único combustível envolvido é aquele consumido diretamente), podem ser determinados os custos exergéticos unitários total e não renovável do *serviço de transporte*. Isto é feito com base nos custos exergéticos unitários obtidos após a etapa de transporte e distribuição (seção 10.6) e a eficiência exergética do veículo automotor. Estes valores sumarizam-se na Tabela 12.2.

Tabela 12.2. Custos exergético unitário total e não renovável do *serviço de transporte* obtido na *etapa de uso final* (veículo automotor) para os diferentes combustíveis.

Combustível/Tecnologia	c_T (kJ/kJ _{serviço})	c_R (kJ/kJ _{serviço})	c_{NR} (kJ/kJ _{serviço})	c_R / c_{NR}
Gasolina C (MCI Dedicado)	24,7085	8,8693	15,8410	0,5599
Gasolina C (Flex Fuel)	16,0747	5,7701	10,3057	0,5599
Etanol hidratado (Flex Fuel)	35,4573	33,0935	2,3638	13,99
Diesel B05	11,0010	0,5296	10,4714	0,0506
GNV (Dedicado)	19,4394	0,7719	18,6675	0,0413
Hidrogênio (MCI)	9,9930	0,3990	9,5940	0,0416
Elettricidade	6,2840	5,1188	1,1652	4,3931

12.2. Cálculo das emissões de CO₂ por unidade de exergia do serviço de transporte.

Por meio das reações estequiométricas dadas nas Eqs.(R11.1-11.6) podem ser determinados os fatores de intensidade de emissão de CO₂ (kg_{CO2}/kg_{comb}) dos diferentes combustíveis (I_{CO2}). Estes valores serão utilizados no cálculo das emissões diretas de CO₂ no uso final.

Contudo, o cálculo desses fatores no caso dos biocombustíveis e suas misturas merece uma discussão mais detalhada. Diferentemente dos combustíveis derivados do petróleo, para os quais a origem de todo o carbono contido nas suas moléculas é apenas de caráter não renovável, no caso de combustíveis como o biodiesel, o carbono é derivado de ambos os tipos de fontes: biomassa e combustíveis fósseis. Dessa forma, o metanol, quimicamente aderido aos ácidos graxos do óleo da palmeira do dendê, contém carbono de origem fóssil, enquanto

os triglicérides dos ácidos graxos contém carbono derivado da biomassa. A quantidade de CO₂ derivada de fontes renováveis não contribui à quantidade líquida de CO₂ na atmosfera, sendo que é reabsorvida pelas plantas e reciclada na produção dos cachos de fruta fresca (CFF). Nesse sentido, segundo a reação de transesterificação, dada pela Eq.(R12.1), por 18kg de carbono de caráter renovável, provenientes das triglicérides dos ácidos graxos (C₅₄H₁₀₁O₆), tem-se 1kg de carbono de origem não renovável aportado pelo metanol (3CH₃OH).

Dessa forma, apenas 6% do carbono incorporado no biodiesel é derivado de fontes fósseis, assumindo que o carbono, tanto de origem fóssil quanto de origem renovável, se distribui equitativamente entre os produtos da reação de transesterificação (SHEEHAN *et al*, 1998).

Já no caso do etanol de cana-de-açúcar, a reação de fermentação somente envolve reagentes de caráter renovável (açúcares provenientes da biomassa da cana) e, portanto, quando o etanol é queimado no motor, o carbono contido em suas moléculas não incrementa a quantidade líquida de CO₂ presente na atmosfera, sendo depois reciclado na produção da cana.

Assim, na Tabela 12.3 mostram-se os fatores de intensidade de emissão estequiométricos dos diferentes combustíveis, considerando a quantidade total de CO₂ produzida, e calculados a partir das reações (R11.1-11.6). Além disso, na última coluna mostram-se os fatores de intensidade de emissão fósseis, correspondentes à quantidade líquida de CO₂ emitida, calculados com base na natureza do carbono nas moléculas dos combustíveis. Em caso de misturas de combustíveis, os valores de I_{CO₂,fóssil} determinam-se a partir da Eq.(12.3):

$$I_{CO_2, \text{fóssil}, \text{mistura}} = \sum (y_i \cdot \%CO_{2, \text{fóssil}, i} \cdot I_{CO_2, \text{esteq}, i}) \quad (12.3)$$

Tabela 12.3. Fatores de intensidade de emissão (estequiométricos e fósseis) dos diferentes combustíveis.

Combustível	I _{CO₂, estequiométrico} (kg CO ₂ , esteq/kg _{comb})	%CO ₂ fóssil ¹	I _{CO₂, fóssil} (kg CO ₂ , fóssil/kg _{comb})
Gasolina A	3,09	100	3,09
Gasolina C	2,80	83,16	2,33
Etanol anidro	1,91	0	0,00
Etanol hidratado	1,82	0	0,00
Diesel	3,16	100	3,16
Biodiesel	2,80	5,60	0,16
Diesel B05	3,14	95,61	3,00
GNV	2,75	100	2,75
Hidrogênio	--	--	--

1. kgCO₂,fóssil/kgCO₂,esteq.

Usando os fatores de intensidade de emissão fóssil (I_{CO₂, fóssil}) e os valores da exergia química dos combustíveis, podem ser determinadas as emissões diretas de CO₂ por unidade de exergia de combustível utilizado (I_{CO₂,fóssil}/b^{CH}). Esses valores, somados ao custo exergético unitário das emissões de CO₂ (c_{CO₂}) dos combustíveis veiculares após a etapa de transporte e

distribuição, são iguais às emissões acumuladas ao longo da rota de um determinado combustível (chamadas comumente emissões WTW, ou *well-to-wheel*). Estes valores apresentam-se na Tabela 12.4.

Tabela 12.4. Emissões acumuladas ao longo de toda a rota de produção, transporte e distribuição dos diferentes combustíveis.

Combustível	Emissões diretas fósseis ¹ (gCO ₂ /kJ _{comb})	c _{CO2} ² (gCO ₂ /kJ _{comb})	Emissões WTW ³ (kgCO ₂ /kJ _{comb})	Emissões WTW (kgCO ₂ /m ³ _{comb})
Gasolina C (MCI Dedicado)	0,056094	0,011334	0,067428	2084,23
Gasolina C (Flex Fuel)	0,056094	0,011334	0,067428	2084,23
Etanol hidratado (Flex Fuel)	0,000000	0,014506	0,014506	319,72
GNV (Dedicado)	0,056268	0,007073	0,063341	2,24
Diesel B05	0,066968	0,003154	0,070122	2679,48
Hidrogênio (MCI)	0,000000	0,074495	0,074495	0,73
Elettricidade	0,000000	0,020721	0,020721	0,08 ⁴

1. Considera apenas as emissões de origem fóssil relacionadas à queima direta do combustível, calculadas por meio dos fatores de intensidade de emissão fósseis. Constituem as emissões líquidas de CO₂ para a atmosfera devido ao uso final do combustível veicular.

2. Emissões de CO₂ acumuladas ao longo da cadeia de produção, transporte e distribuição do combustível veicular (previamente à etapa de uso final).

3. Considera tanto as emissões acumuladas ao longo da rota de produção, transporte e distribuição, quanto aquelas emitidas no uso final na queima direta do combustível veicular.

4. kgCO₂/kWh.

Na literatura, o valor das emissões acumuladas para a gasolina tipo A e o etanol hidratado reportam-se como 2662kgCO₂/m³ (85% devido às emissões diretas) e 330 gCO₂/m³ (SCHMITT, 2010), respectivamente, o que demonstra que a adição de etanol anidro reduz consideravelmente a quantidade de emissões de CO₂ no ciclo de vida da gasolina C. Este valor pode ser ainda menor se adicionado etanol hidratado, quando o veículo funciona com tecnologia *flex-fuel*. Note-se, no entanto, que os valores reportados nas duas últimas colunas da Tabela 12.4 não fazem referência nenhuma à dependência entre a quantidade de emissões de CO₂ produzidas e a eficiência do veículo automotor, sendo que esses dados simplesmente fornecem os valores das emissões produzidas por unidade de exergia de combustível consumido na *etapa de uso final*. Em outras palavras, se a eficiência exergética do veículo for maior, precisar-se-ia de um menor consumo de combustível e, portanto, a quantidade de emissões de CO₂ para fornecer o *serviço de transporte* deveria ser menor. Daí que, na maioria dos casos, os veículos movidos a gás natural sejam reportados como as tecnologias com a menor quantidade de emissões de CO₂, se comparado com os veículos movidos a gasolina ou óleo diesel, ainda que estes últimos possam possuir um melhor desempenho no uso final. Nesse sentido, é razoável determinar o consumo exergético e o impacto ambiental dos diferentes combustíveis e tecnologias veiculares não apenas considerando as emissões características por unidade de exergia de combustível utilizado, senão também levando em conta os aspectos relacionados com a eficiência de conversão da exergia disponibilizada pelo combustível para atingir o *serviço de transporte*.

Em seguida, por meio dos valores de $I_{CO_2, \text{fóssil}}$, da exergia química dos combustíveis e das eficiências exergéticas dos veículos ($\text{kJ}_{\text{serviço}}/\text{kJ}_{\text{comb}}$), é possível determinar as emissões diretas de CO_2 na *etapa de uso final* por unidade de exergia investida no *serviço de transporte* (i.e., r_{CO_2} em $\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{serviço}}$), de acordo com a Eq.(12.4). Estes valores resumem-se na Tabela 12.5.

$$r_{CO_2} = \frac{I_{CO_2, \text{fóssil}}}{\eta_{ex} \cdot b_{comb}^{CH}} \cdot 1000 \quad (12.4)$$

Em caso de misturas de combustíveis, os valores de r_{CO_2} , calculam-se a partir da Eq.(12.5):

$$r_{CO_2, \text{mistura}} = \frac{\sum y_i \cdot I_{CO_2, i, \text{fóssil}}}{\eta_{ex} \cdot b_{mistura}^{CH}} \quad (12.5)$$

Tabela 12.5. Emissões diretas de CO_2 (r_{CO_2}) por unidade de exergia investida no *serviço de transporte*.

Combustível/Tecnologia	r_{CO_2} ($\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{serviço}}$)
Gasolina C (MCI Dedicado)	0,991055
Gasolina C (Flex Fuel)	0,644755
Etanol hidratado (Flex Fuel)	0,000000
Diesel B05	0,695406
GNV (Dedicado)	0,928512
Hidrogênio (MCI)	0,000000
Elettricidade	0,000000

Por último, considerando a metodologia proposta no capítulo 4 para a *etapa de uso final*, podem ser determinados os custos exergéticos unitários das emissões de CO_2 (c_{CO_2}) no *serviço de transporte* para os diferentes combustíveis, usando os valores dos custos exergéticos unitários das emissões de CO_2 (c_{CO_2}) após a etapa de transporte e distribuição (capítulo 10), a eficiência exergética do veículo automotor (Tabela 12.1) e os valores das emissões diretas de CO_2 (Tabela 12.5). Este valores se mostram na Tabela 12.6.

Tabela 12.6. Custo das emissões de CO_2 (c_{CO_2}) do *serviço de transporte*, obtido na *etapa de uso final* dos diferentes combustíveis.

Combustível/Tecnologia	c_{CO_2} ($\text{gCO}_2/\text{kJ}_{\text{serviço}}$)
Gasolina C (MCI Dedicado)	1,191302
Gasolina C (Flex Fuel)	0,775031
Etanol hidratado (Flex Fuel)	0,166930
Diesel B05	0,728158
GNV (Dedicado)	1,045232
Hidrogênio (MCI)	0,471786
Elettricidade	0,060908

Os resultados obtidos para os custos exergeticos unitários e as emissões de CO₂ no *serviço de transporte* apresentam-se graficamente na Fig. 12.1. Note-se que o custo das emissões de CO₂ é apresentado no eixo direito em unidades de gCO₂/MJ_{serviço}.

Figura 12.1. Comparação dos custos exergeticos unitários e emissões de CO₂ no *serviço de transporte* obtidos para a *etapa de uso final* dos diferentes combustíveis.

Como pode ser visto da Fig. 12.1, as baixas eficiências exergeticas de conversão obtidas na *etapa de uso final* (5-10%) para os motores de combustão interna (MCI) que utilizam derivados de petróleo, gás natural e biocombustíveis, fazem com que os custos exergeticos unitários e as emissões de CO₂ do *serviço de transporte* sejam muito superiores aos custos dos combustíveis quando presentes no tanque. Em outras palavras, da exergia total contida no combustível, necessária para atingir a energia cinética média e vencer as forças resistivas de arrasto e à rolagem, entre 90-95% é desperdiçada nas irreversibilidades internas do motor, como as reações de combustão e o atrito; nos mecanismos de transmissão e em outros fatores, como a inatividade e a dissipação de energia na frenagem e nos ciclos de pára-arranca, frequentes na condução urbana. A quantidade de exergia desperdiçada pode ser ainda maior quando forem utilizados outros acessórios como o ar condicionado, ou quando os motores não estiverem otimizados nem os pneus com a manutenção adequada. Ainda, embora o etanol hidratado apresente os maiores custos exergeticos unitários no *serviço de transporte*, mais de 93% desse custo é renovável, seguido pelo custo relacionado com o uso da gasolina C, cuja proporção renovável atinge 36%. O serviço de transporte fornecido pelo uso do diesel B05 apresenta um menor custo exergetico devido principalmente à maior eficiência dessa tecnologia sobre os motores de ignição provocada por faísca. De acordo com Avanzini (2013), com os preços atuais, o custo operacional por quilômetro operando com óleo diesel é cerca de 50% menor do que com gasolina (e além disso, emite aproximadamente 25% menos CO₂) ou cerca de 40-50% menor se comparado com o álcool e o GNV. A razão disso é o fato dos MCI por compressão apresentarem uma eficiência superior aos veículos com motores ciclo Otto, assim como uma taxa de compressão superior e, quando integrados ao turbocharger, 20-25% a mais de potência que os veículos à gasolina (NIGRO; SZWARC, 2010). Além disso, de acordo com a Agencia Europeia Ambiental (EEA, 2013), a

“dieselização” da frota de leves e o desenvolvimento de melhores tecnologias tem repercutido em uma maior economia de combustível e em menores emissões globais de CO₂ por quilometro percorrido. Contudo, alguns pesquisadores que contrariam estes resultados, afirmam que os efeitos positivos relacionados à redução dos gases de efeito estufa com o incremento da frota de veículos a óleo diesel tem sido superestimados (CAMES; HELMERS, 2013). Na Europa, quase 55% do mercado de veículos utiliza óleo diesel; entretanto, no Brasil, a contribuição do óleo diesel representa cerca de 3% das vendas de veículos leves e a regulação não favorece um aumento da participação no mercado de esse tipo de motor (SCHMITT, 2010).

Entretanto, no caso dos veículos movidos a hidrogênio e a bateria, por possuírem eficiências de conversão superiores às outras tecnologias (Tabela 12.1), resultam ter menores custos exergéticos unitários no *serviço de transporte*. O hidrogênio possui um elevado número de octano, o que faz com que os motores baseados nesse combustível apresentem uma elevada relação de compressão. Desta forma, para fornecer o mesmo *serviço de transporte*, a energia do hidrogênio que deve ser investida é menor, se comparado com os motores a GNV. Aliás, a grande quantidade de energia fóssil consumida ao longo da rota de produção, transporte, tratamento e distribuição do gás natural é responsável pela elevada proporção do custo exergético não renovável associada ao uso final desses dois combustíveis. Entretanto, a elevada eficiência dos motores elétricos e a natureza altamente renovável da eletricidade brasileira faz com que o menor custo exergético unitário e, simultaneamente, com maior proporção renovável, seja aquele do *serviço de transporte* fornecido pelos veículos movidos a bateria.

De acordo com a Fig. 12.1, os motores do ciclo Otto, tanto a gasolina C (usada tanto em motores dedicados quanto em motores flex) quanto a gás natural, além dos motores do ciclo Diesel (que usam diesel B05), apresentam o maior impacto ambiental em termos das emissões de CO₂. No entanto, devido a um menor consumo de combustível reportado (L/100km) no caso da tecnologia *flex fuel*, estes apresentam menores custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ que sua contraparte dedicada. Como esperado, as menores emissões de CO₂ correspondem às tecnologias que utilizam o etanol hidratado e a eletricidade, pois as emissões diretas decorrentes do seu uso final são nulas. As únicas emissões associadas a estas fontes energéticas estão relacionadas com suas etapas de produção, transporte e distribuição, localizadas a montante da *etapa de uso final*. Embora possa-se pensar que é o mesmo caso para o hidrogênio (i.e. não existem emissões de CO₂ associadas à queima direta do combustível), é a natureza dos processos de produção do hidrogênio (via reforma a vapor do gás natural) o que contribui com que as emissões de CO₂ sejam superiores às apresentadas pelas duas tecnologias anteriores. No que respeita ao gás natural, tem-se observado que em anos recentes no Brasil se vem apresentando taxas de crescimento de emissões bastante significativas, as quais parecem estar ligadas ao aumento do uso do gás natural e os derivados do petróleo e, de outro lado, à queda relativa na utilização do álcool (HILGEMBERG; GUILHOTO, 2006).

13. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo a comparação termodinâmica e ambiental (emissões de CO_2) das rotas e os processos de produção, distribuição e uso final dos combustíveis envolvidos no setor de transporte no Brasil, especificamente aqueles usados em automóveis e veículos comerciais leves. Entre as diferentes rotas analisadas encontra-se a produção dos combustíveis derivados de petróleo e gás natural, inclusive o hidrogênio, produzido a partir da reforma a vapor deste último; e a produção de biocombustíveis, como o etanol da cana-de-açúcar e o biodiesel, obtido a partir do óleo da palma-do-dendê. Além disso, foi analisada a produção, distribuição e uso final da eletricidade na matriz elétrica brasileira.

Para tanto, foram determinados os consumos exergéticos (r) e as emissões diretas de CO_2 (r_{CO_2}) nas diferentes etapas ao longo das rotas de produção, transporte e distribuição de combustíveis veiculares. Na análise da geração da energia elétrica, consideraram-se, segundo o caso, as etapas de extração, mineração, agricultura e lavoura, transporte, fabricação do combustível, construção das usinas e, por último, a etapa de geração de energia elétrica, usando os dados do consumo energético reportados na literatura e convertidos em seus equivalentes exergéticos. A metodologia proposta, baseada na análise exergoeconômica, foi utilizada para distribuir racionalmente os custos exergéticos unitários totais e não renováveis e as emissões de CO_2 entre os diversos produtos de uma determinada planta. Esta metodologia faz distinção entre as *etapas de fornecimento*, *transformação* e de *uso final* e pode ser considerada como uma análise exergética ampliada, devido a que inclui as etapas prévias ao processo de produção do combustível. Nesse sentido, permite determinar com uma maior exatidão os custos exergéticos unitários e as emissões de CO_2 decorrentes da cadeia produtiva que, de outro modo, não refletiriam o verdadeiro impacto energético e ambiental da produção e uso final das diferentes fontes de combustíveis, sejam consideradas fontes renováveis ou não renováveis, com emissões de CO_2 associadas, diretas ou indiretas.

A matriz elétrica analisada é composta por diferentes fontes de geração entre as quais se incluem as termelétricas a carvão, gás natural, óleo combustível, fazendas eólicas, hidrelétricas, usinas nucleares e a biomassa. Aliás, como determinadas correntes produzidas em certas etapas são consumidas em outras *etapas de fornecimento*, e algumas dessas etapas também consomem eletricidade da rede, um procedimento de cálculo iterativo é utilizado para solucionar o conjunto de equações lineares que fornece os custos exergéticos e as emissões de CO_2 da eletricidade gerada. Os custos exergéticos unitários totais e não renováveis e as emissões de CO_2 obtidos para a energia elétrica produzida na matriz elétrica brasileira foram respectivamente $c_T = 1,7956 \text{ kJ/kJ}$, $c_R = 1,4627 \text{ kJ/kJ}$ e $c_{\text{CO}_2} = 62,63 \text{ gCO}_2/\text{kWh}$. Dessa forma, a razão entre a exergia renovável e a não renovável investida para a produção de um kWh de eletricidade foi 4,39, valor explicado pela alta participação (89%) das fontes renováveis na produção da eletricidade brasileira. Por outro lado, foi constatado que os custos exergéticos renováveis para as tecnologias que utilizam fontes não renováveis são quase desprezíveis, e basicamente vem do uso da energia elétrica. Além disso, entre as tecnologias que usam combustíveis fósseis, o gás natural apresentou os menores custos de produção de eletricidade e também as menores emissões de CO_2 , devido à elevada eficiência dos ciclos combinados.

Por sua vez, a baixa eficiência das usinas tradicionais de cogeração a biomassa incrementam o custo exergético da energia elétrica, sendo recomendada sua substituição por tecnologias mais eficientes como ciclos combinados com gaseificação integrada de biomassa ou ciclos supercríticos. O fator médio de emissão de CO₂ para a energia elétrica, obtido neste trabalho, pode ser usado quando o objetivo for quantificar as emissões de CO₂ decorrentes do uso final da energia elétrica em diferentes aplicações. Além disso, fornece um valor alternativo em base exergética dos fatores de emissão reportados pelas diferentes instituições governamentais. Esse valor deve ser corroborado, considerando que alguns pesquisadores afirmaram que o máximo valor das emissões de CO₂ como consequência do alagamento do solo nas zonas tropicais é 340 gCO₂/kWh, muito superior àquele adotado neste trabalho. No entanto, esse valor tem uma grande dose de incerteza e é dependente da localização da represa.

Além das rotas de geração de eletricidade, foi analisada a produção de gasolina, diesel e hidrogênio (via reforma a vapor do gás natural), junto com outros combustíveis derivados do petróleo, em uma refinaria com esquema de craqueamento catalítico e coqueamento retardado. Os custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ dos diferentes produtos foram reportados. Os dados de entrada da simulação da refinaria consistiram nos resultados obtidos para os custos do óleo cru e o gás natural, logo das etapas de extração e separação primária *offshore*, e seu posterior transporte, primeiro até a base em terra e, subsequentemente, até a refinaria. Os valores calculados mostraram que os produtos da unidade de craqueamento catalítico fluidizado (gasolina, GLP) possuem os maiores custos exergéticos e emissões de CO₂, devido principalmente ao maior nível de processamento desses combustíveis, se comparado com o óleo diesel produzido nas unidades de destilação. A relação entre a exergia renovável e não renovável consumida na produção dos combustíveis derivados do petróleo é praticamente nula, o que evidencia a forte dependência da cadeia produtiva dos combustíveis veiculares em fontes fósseis e limitadas. Por sua vez, o hidrogênio produzido nas refinarias apresenta elevadas emissões de CO₂ e um custo exergético unitário total 25% superior aos dos demais combustíveis derivados do petróleo, como consequência da intensidade energética dos processos altamente endotérmicos usados na sua produção (reforma a vapor), além da elevada produção de CO₂ nas reações de reforma e *shift*. Portanto, enquanto for produzido a partir de fontes não renováveis, por exemplo, como produto da reforma do gás natural, questiona-se a vantagem da produção do hidrogênio frente ao uso do gás natural em aplicações do setor de transporte, isso sem considerar outros aspectos logísticos, de distribuição, limitações tecnológicas e de segurança que não foram estudados neste trabalho. Cabe ressaltar que os custos relacionados com a fabricação de equipamentos e componentes (containers, tanques, válvulas, etc.) ou bem aspectos relacionados com a densidade energética no transporte e a armazenagem do hidrogênio, os quais não foram abordados neste estudo, poderiam ser aspectos limitantes que guiem a escolha do gás natural (ou bem seus derivados via processos *gás-to-liquid*, GTL) sobre o hidrogênio nas aplicações do setor de transporte.

No caso das biorefinarias, constatou-se que as plantas de utilidades concentram a maior proporção de exergia destruída, devido a reações de combustão em sistemas de cogeração de baixa eficiência, válvulas redutoras de pressão e tecnologias tradicionais de geração de eletricidade. Para a produção do biodiesel a partir do óleo derivado do fruto da palmeira-do-

dendê, cultura que apresenta os melhores rendimentos por hectare, a razão calculada entre a exergia renovável e não renovável atingiu um valor de 2,69, muito inferior aos valores apresentados pelo etanol de cana (15,96). Além disso, devido à distribuição das emissões de CO₂ do etanol de cana entre os outros produtos da usina sucroalcooleira (açúcar e eletricidade), observou-se que as emissões líquidas associadas ao etanol carburante foram inferiores que as obtidas para o biodiesel. A relativa independência energética dos combustíveis fósseis que atingiram as biorrefinarias tem contribuído com a diminuição das emissões de gases de efeito estufa na etapa de produção de biocombustíveis. No entanto, alguns insumos químicos como o metanol, bases e catalisadores ainda são fabricados a partir dessas fontes. A substituição do metanol por bioetanol de cana projeta-se como uma alternativa para a redução da marca de carbono do processo de transesterificação na produção do biodiesel.

No que respeita ao transporte, mistura e distribuição dos combustíveis veiculares, encontra-se que, devido ao elevado teor de etanol anidro na gasolina C no Brasil, uma fração importante do custo exergético unitário total da gasolina C torna-se renovável (36%), comparado com a fração de custo renovável da gasolina A (0,1%). Por outro lado, o consumo de eletricidade nos processos de compressão do hidrogênio e o gás natural no posto de serviço e a adição compulsória do biodiesel ao óleo diesel fazem com que uma parte de seu custo exergético unitário total (4-6%) passe a ser renovável, diferentemente dos valores obtidos previamente às atividades de transporte e distribuição (0,01-1,7%). Observa-se, também, que devido às perdas na transmissão e distribuição (16%) na rede elétrica interligada brasileira desde a planta de potência até o posto de distribuição, os custos exergéticos unitário e as emissões de CO₂ da eletricidade disponível para consumo incrementam-se em 20%. Além disso, devido à diferença (25%) entre os custos exergéticos unitários de produção do gás natural e do hidrogênio, a discussão deve ser focada no benefício relativo (p.ex. mitigação de fontes de emissão em grandes cidades) quando planejada a implementação desse último combustível nas aplicações do setor de transporte.

Para determinar o custo exergético unitário e as emissões de CO₂ associadas ao *serviço de transporte* obtido no uso final dos combustíveis veiculares, foi desenvolvido um procedimento que engloba a análise da dinâmica do movimento do veículo (descrição das forças envolvidas: arrasto aerodinâmico, inércia e resistência à rolagem, e aplicação da Segunda Lei de Newton), o consumo de combustível (dados reportados que são determinados a partir de ensaios standardizados pela normativa brasileira ABNT NBR 6601 e 7024) e o cálculo dos fatores de emissões de CO₂. Como, dependendo da matéria prima usada na produção dos combustíveis veiculares, pode existir uma fração de carbono proveniente de fontes fósseis, os fatores de emissão devem ser calculados a partir das reações estequiométricas e corrigidos, segundo forem derivados de insumos fósseis. As emissões fósseis correspondem àquelas que efetivamente incrementam a quantidade líquida de CO₂ na atmosfera. No caso do etanol de cana, derivado inteiramente dos açúcares da biomassa da cana-de-açúcar, não possui emissões diretas quando queimado no MCI, contrário ao caso dos ésteres metílicos do biodiesel, compostos por 6% em massa de carbono não renovável.

Para os motores de combustão interna (MCI) que utilizam derivados de petróleo, gás natural e biocombustíveis, obteve-se que as eficiências exergéticas de conversão na *etapa de uso final* atingem valores tão baixos quanto 5-10%. Estas eficiências fazem com que os custos exergéticos unitários e as emissões de CO₂ do *serviço de transporte* sejam muito superiores que os custos dos combustíveis quando presentes no tanque. Entre 90-95% da exergia total contida no combustível é desperdiçada nas irreversibilidades internas do motor, como as reações de combustão e o atrito; nos mecanismos de transmissão e em outros fatores, como a inatividade e a dissipação de energia na frenagem e nos ciclos de pára-arranca, frequentes na condução urbana, podendo ser ainda maior quando forem utilizados outros acessórios como o ar condicionado, ou quando os motores não estiverem otimizados nem os pneus com a manutenção adequada. Quando utilizado para fornecer o *serviço de transporte*, o etanol hidratado apresenta os maiores custos exergéticos unitários, embora com uma proporção altamente renovável. No caso da gasolina C, a proporção de custo renovável do *serviço de transporte* atinge 36%. O custo do *serviço de transporte* usando diesel B05 é cerca de 50% menor do que com a gasolina C (em veículos dedicados) e emite aproximadamente 38% menos CO₂. Além disso, usando diesel B05, o custo total do *serviço de transporte* é 40% menor que no caso do GNV e 60% menor se comparado com o etanol hidratado usado em motores *flex-fuel*. No caso dos veículos movidos a hidrogênio e a bateria, devido a que possuem eficiências de conversão superiores às outras tecnologias, resultam ter menores custos exergéticos unitários. Contudo, diferentemente do custo exergético unitário total do hidrogênio que é praticamente não renovável, a elevada eficiência dos motores elétricos e a natureza altamente renovável da eletricidade brasileira faz com que o menor custo exergético unitário e, simultaneamente, com maior proporção renovável, seja aquele do *serviço de transporte* fornecido pelos veículos movidos a bateria. Aliás, grande quantidade de energia fóssil consumida ao longo da rota de produção, transporte, tratamento e distribuição do gás natural é responsável pela elevada proporção do custo exergético não renovável desse combustível.

Por outro lado, os motores de ciclo Otto, movidos tanto a gasolina C (usada ora em motores dedicados ora em motores flex) quanto a gás natural, e os motores do ciclo Diesel (que usam diesel B05), apresentam o maior impacto ambiental em termos das emissões de CO₂. Devido a um menor consumo de combustível reportado no caso da tecnologia *flex-fuel* quando funcionando com gasolina C, estes veículos apresentam menores custos exergéticos unitários e emissões de CO₂ se comparados com a contraparte dedicada. Como esperado, as menores emissões de CO₂ correspondem às tecnologias que utilizam o etanol hidratado e a eletricidade, devido a que as emissões diretas decorrentes do seu uso final são nulas. As únicas emissões associadas a estas fontes energéticas estão relacionadas com suas etapas de produção, transporte e distribuição, localizadas a montante da *etapa de uso final*. Embora possa-se pensar que é o mesmo caso para o hidrogênio (i.e. não existem emissões de CO₂ associadas à queima direta do combustível), é a natureza dos processos de produção do hidrogênio (via reforma a vapor do gás natural) o que contribui com que as emissões de CO₂ sejam superiores que as apresentadas pelas duas tecnologias anteriores. O gás natural veicular, quando usado para fornecer o serviço de transporte, apresenta menores emissões de CO₂ que a gasolina C usada em motores dedicados (não *flex-fuel*), no entanto, o impacto ambiental

negativo é intensificado pelo efeito da baixa eficiência calculada para os veículos movimentados com esse combustível. Estes resultados concordam com aqueles reportados por D'Agosto e Ribeiro (2009) para a gasolina C, o gás natural comprimido e o etanol de cana.

Existem diferentes formas de incrementar a economia de combustível. Algumas destas consistem na redução das cargas que devem ser vencidas pelo veículo e o incremento da eficiência do motor, da transmissão e de outros componentes (TRB, 2006). Contudo, destaca-se que o modesto incremento na economia do combustível entre os anos 70 e 90 não é atribuível a melhorias na eficiência termodinâmica do motor, mas à otimização de certos sistemas, como na recuperação de calor, redução do peso do motor (consequentemente, do veículo), desenhos mais aerodinâmicos e desenvolvimentos de materiais dos pneus (AYRES *et al*, 2003). Basicamente os avanços tecnológicos podem ser classificados como focados no motor de combustão interna (injeção direta, redução do atrito, lubrificação), a transmissão, a redução de massa (uso de materiais mais leves e estrutura mais eficiente), o coeficiente aerodinâmico (aperfeiçoamento dos projetos) e resistência de rolamento nos pneus. Além disso, outras alternativas como a hibridação e o desligamento em marcha lenta e inatividade podem reduzir o consumo de combustível na cidade.

Nesse sentido, este trabalho pode contribuir na direção de mapear a intensidade exergética, a determinação da renovabilidade das fontes energéticas envolvidas na matriz do setor de transporte, e as emissões de CO₂ decorrentes da produção e uso final dos diferentes combustíveis. A principal contribuição consiste em fornecer ao formulador de informações para a tomada de decisão quanto à melhor estratégia de controle de emissões, possibilitando identificar as melhores opções de combustíveis encaminhadas à redução das emissões e os custos exergéticos envolvidos, caso exista no futuro uma eventual política de controle. Claramente, tais resultados são resultado do modelo utilizado, e o formulador deve ter em conta as limitações originadas na existência de dados confiáveis e específicos para o caso brasileiro e as simplificações associadas ao consumo de combustível no uso final. Não obstante, os resultados revelaram que o uso do etanol na matriz energética no setor de transporte no Brasil, efetivamente repercute de forma positiva na redução das emissões de CO₂, pelo qual seria de interesse considerar as possibilidades do uso mais intensivo do álcool, haja vista seu menor coeficiente de emissão comparado com os demais recursos energéticos aqui considerados. No entanto, com o cenário atual da participação das fontes renováveis na matriz elétrica brasileira, a eletricidade consolida-se como a fonte de locomoção mais promissória para o abatimento da poluição presente no setor de transporte.

13.1. Sugestões para trabalhos futuros

Entre as sugestões para os próximos trabalhos de pesquisa, listam-se em seguida alguns pontos que podem melhorar a precisão e ilustrar de modo mais exato o cenário brasileiro:

- Inclusão das emissões de poluentes devida a outros gases de efeito estufa além do dióxido de carbono.

- Análise da sensibilidade dos resultados em relação às distâncias de transporte considerando as principais regiões produtoras, os ciclos de condução utilizados para tecnologias alternativas e as características específicas de cada veículo.
- Inclusão de veículos híbridos, pois ainda não existem reportes confiáveis do consumo de combustível em ensaios de dinamômetro de chassi. A análise da eficiência dessas tecnologias deve incluir as características que lhes conferem vantagens ao respeito dos veículos convencionais, como a frenagem regenerativa e maior eficiência na cidade.
- Análise exergética e ambiental de outros subsetores ferroviário (por exemplo, comparado com caminhões), marítimo e aéreo.
- Comparação dos custos exergéticos unitários de diferentes tipos de serviços, além do serviço de transporte, considerando metodologias adequadas para a determinação da eficiência exergética de equipamentos residenciais, industriais, etc. em aplicações específicas como: refrigeração, aquecimento de água, entre outras.
- Análise das destilarias autônomas nas quais, diferentemente das usinas sucroalcooleiras estudadas neste trabalho, apenas são produzidos etanol e eletricidade (sem a produção de açúcar). Esse novo cenário permitiria comparar os custos e as emissões de CO₂ associadas a produção de combustíveis veiculares (etanol e eletricidade) para diferentes configurações de usinas presentes no Brasil.
- Análise de renovabilidade das rotas de produção e uso final de combustíveis veiculares envolvendo o parâmetro lambda (λ) (PELLEGRINI, 2009; VELASQUEZ, 2009). Isto permitiria complementar o uso dos custos exergéticos unitários (e a razão entre estes) e o custo das emissões de CO₂ como indicadores do consumo exergético específico, a renovabilidade o impacto ambiental das rotas de produção e uso final de combustíveis, especialmente na comparação de produção de combustíveis fósseis com as rotas de produção de biocombustíveis.

14. EPÍLOGO

Como apontado pelo economista William Stanley Jevons (1835-1882) desde o século XIX, para as máquinas a vapor que consumiam carvão como fonte combustível, paradoxalmente, uma procura por máquinas mais eficientes acarretará um maior consumo de recursos. Este cenário permite enxergar o possível desenlace do uso das diferentes fontes de energia estudadas nesta tese. Mesmo se tratando de fontes fósseis ou “renováveis”, uma reflexão que deve resultar de dito raciocínio é que, não somente basta com fomentar projetos de plantas e equipamentos mais eficientes, senão um consumo inteligente e reduzido de fontes energéticas (*viver melhor usando menos energia*), selecionando as mais apropriadas para cada uma das aplicações, eliminando ou reduzindo os processos de destruição da exergia, e promovendo a autonomia das regiões e uso racional da energia nas comunidades. Muitos acreditam que os científicos resolverão tais problemas fazendo uso de melhores tecnologias, porém tecnologia e energia não são a mesma coisa. A tecnologia pode converter a energia em trabalho, mas não pode criá-la nem substituí-la. O desenvolvimento tecnológico também consome recursos e geralmente requerem cada vez mais materiais e minerais mais escassos e custosos, que finalmente chegarão ao seu limite. A reciclagem também não resolve o problema pois também requer energia e, como todo processo, não é cem por cento eficiente. Autos elétricos, construídos com materiais ainda fabricados a partir dos derivados do petróleo (pneus, borrachas) também não resultam ser uma solução definitiva. Somado a isto, encontra-se o crescimento continuo da produção de veículos no mundo, a qual não pode ser mantida indefinidamente com o consumo atual dos recursos não renováveis. Como foi introduzido na apresentação deste trabalho, as mudanças de combustíveis acarretam também mudanças no setor de transporte e na produção de veículos. No entanto, dita substituição precisa do tempo necessário para preparar a transição. O informe *Peaking of World Oil Production: Impacts, Mitigation, and Risk Management* do Departamento de Energia dos Estados Unidos (HIRSCH; BEZDEK; WENDLING, 2005) estima que precisar-se-iam de, pelo menos, duas décadas para preparar-se para os efeitos do pico do petróleo, quer dizer, para mitigar adequadamente os impactos do déficit de petróleo a uma taxa extrapolada da demanda atual. No entanto, a dependência do setor de transporte e o desenvolvimento tecnológico atual de motores de combustão interna, ainda voltados para a utilização de combustíveis derivados do petróleo, representam um claro desafio tecnológico, social e político ao desenvolvimento de tecnologias associadas à utilização da energia solar de forma direta, como tem sido aproveitada pelas formas de vida ao longo *da vida útil do nosso planeta*. Aquele reservatório que, por definição, não deveria mudar como consequência da atividade humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Processos de Refino.** Curitiba, Brasil. 2002

AHMED, I., DECKER, J., MORRIS, D. **How much Energy does it take to make a gallon of soy diesel?** Institute of Local Self-Reliance. Washington, USA. 1994

AHRENDTS, J. **Die Exergie Chemisch Reaktionsfähiger Systeme**, VDI Forschungsheft. VDI-Verlag. Dusseldorf. 1977

ABNT. **Veículos Rodoviários Automotores Leves – Determinação de Hidrocarbonetos, Monóxido de Carbono, Óxidos de Nitrogênio e Dióxido de Carbono no Gás de Escapamento:** Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6601:2000, 29 p. 2001.

ABNT. **Veículos Rodoviários Automotores Leves – Medição do consumo de combustível:** Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7024:2001, 9 pp. 2002.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica - Usinas do tipo Biomassa em Operação. 2012. Disponível em:

<<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoGeracaoTipo.asp?tipo=5&ger=Combustivel&principal=Biomassa>>. Acesso em: 28.12.2012.

ANFAVEA. Automakers in Brazil Hit 10M Flex-Fuel Vehicle Mark: Brazilian Sugarcane Association Urges Global Dissemination. 2010. Disponível em:

<<http://www.greenarccongress.com/2010/03/anfavea-20100306.html#more=>>>. Acesso em: 01.03.2013.

ANGARITA, E., LORA, E., COSTA, R., TORRES, E. The energy balance in the Palm Oil-Derived Methyl Ester (PME) life cycle for the cases in Brazil and Colombia. **Renewable Energy**, v. 34, n. 12, p. 2905-2913, 2009.

AQUINO, A. **Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético.** (Bch). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

ARBACHE, F. Etanol, Álcool Anidro e Álcool Hidratado. 2012. Disponível em:

<<http://arbache.blogspot.com.br/2012/05/etanol-alcool-anidro-hidratado.html>>. Acesso em: 01.04.2013.

AVANZINI, R. Por quê é difícil ter carros movidos a diesel no Brasil - Siderurgia Brasil - Edição-55. Disponível em:

<<http://www.siderurgiabrasil.com.br/novosb/component/content/article/141->

materias55/1455-por-que-e-dificil-ter-carros-movidos-a-diesel-no-brasil--rubens-avanzini>. Acesso em: 12.12.13. 2008.

AYRES, E., SCARLOTT C. **Energy sources: the wealth of the world**. New York: McGraw-Hill, 1952.

AYRES, R. U., AYRES, L., MARTINÁZ, K.,. Exergy, Waste Accounting and Life-Cycle Analysis. **Energy**, v. 23, p. 255-363, 1998.

AYRES, R., AYRES, L., WARR, B., "Exergy, power and work in the US economy, 1900–1998." **Energy** v.28 (3): 219-273, 2003.

AYRES, R., WARR, B. Accounting for growth: the role of physical work. **Structural Change and Economic Dynamics**, v. 16, n. 2, p. 181-209. 2005.

BALOH, T., WITTEWER, E., Energy manual for sugar factories, Berlin, Verlag Dr. Albert Bartens, 2ed, 1995

BEER, T., GRANT, G., MORGAN, G., LAPSEWICZ, J., ANYON, P., EDWARDS, J., NELSON, P., WATSON, H., WILLIAMS, W. **Comparison of Transport Fuels**. Australian Greenhouse Office. Melbourne. 2001

BEERTEN, J., LAES, E., MESKENS, G., D'HAESELEER, W., Greenhouse gas emissions in the nuclear life cycle: A balanced appraisal. **Energy Policy**, v. 37, n. 12, p. 5056-5068, 2009.

BEN. Balanço Energético Nacional, Ano Base 2011. 2012. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br>>. Acesso em: 22.12.2012.

BNDES. **Setorial: Evolução da oferta e da demanda de gás natural no Brasil**. Rio de Janeiro, p.35-68. 2006.

BERTOLDI, P., ATANASIU., B. **EUR 24005 EN - Electricity Consumption and Efficiency Trends in European Union - Status Report 2009**. Publications Office of the European Union. Luxembourg, p.90. 2009.

BHAT, M., ENGLISH, B., TURHOLLOW, A., NYANGITO, H. **Energy in Synthetic Fertilizers and Pesticides: Revisited**. Oak Ridge National Laboratory. Tennessee, USA. 1994

BNDES. **Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, ISBN 978-85-87545-24-4. 2008.

BODLUND, B. Vattenfall Life-cycle assessment on electricity in Sweden. 2005. Disponível em: <http://www.vattenfall.com/en/file/2005-LifeCycleAssessment_8459810.pdf>. Acesso em: 01.12.2012.

BORSARI, V., ASSUNÇÃO, J. As emissões de gases de efeito estufa por veículos automotores leves. **Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 5, n. 2, 2010.

BOSSEL, U., ELIASSON, B., TAYLOR, G. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak? **Journal of KONES Internal Combustion Engines**, v. 11, n. 1-2, p. 87-111, 2004.

BP. BP Statistical Review of World Energy - BP Energy Outlook 2030. London, United Kingdom. 2012

BRATHEN, A. **Development of Processes for Natural Gas Drying**. (MSc). Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim. 2008.

BRYAN, R., DUDLEY, T., **Estimated quantities of materials contained in a 1000MW PWR power plant**. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tennessee, 1974.

BUDNY, D., SOTERO, P. Brazil **Institute Special Report: The Global Dynamics of Biofuels**. Woodrow Wilson International Center for Scholars. Washington, D.C. 2007

CADEX. What Causes Car Batteries to Fail? Disponível em: <http://batteryuniversity.com/learn/article/what_causes_car_batteries_to_fail>. Acesso em: 12.12.13. 2013.

CAMES, M., HELMERS, E. Critical evaluation of the European diesel car boom - global comparison, environmental effects and various national strategies. **Environmental Sciences Europe**, v. 25, n. 15, 2013.

CARVALHO, A. Natural Gas and Other Alternative Fuels for Transportation Purposes. **Energy** v. 10, n. 2, p. 187-215, 1985.

CAVALETT, O., ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 1, p. 55-70, 2010.

CENGEL, Y., BOLES, M., **Thermodynamics: An Engineering Approach**. 5ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

CETESB. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2009**. CETESB. São Paulo. 2010

CETESB. Dutos no Estado de São Paulo. São Paulo, Brasil, 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergencias-quimicas/134-dutos>>. Acesso em: 04.03.2013.

CGEE. **Sustainability of sugarcane bioenergy**. Brasília, Brasil, p.360. 2012

CORNELISSEN, R., HIRS, G. The value of the exergetic Life Cycle Assessment besides the LCA. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1417-1424, 2002.

CÔRREA NETO, V., RAMÓN, D., **Análise de Opções Tecnológicas para Projetos de Cogeração no Setor Sucroalcooleiro**. SETAP. Brasília. 2002

CORTÉS, A., SANCHEZ, J. **Naftas y Gasoil - El transporte por automotor en la Argentina**. Centro Tecnológico de Transporte, Tránsito y Seguridad Vial - Universidad Tecnológica Nacional. 2007

COSTA, R. **Inventário do Ciclo de Vida do Biodiesel obtido a partir do óleo de palma para as condições do Brasil e da Colômbia**. (MSc). Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2007.

COSTA, R., LORA, E., ANGARITA, E., TORRES, E. **Balanco energético preliminar da produção do biodiesel de óleo de palma para as condições do Brasil e da Colômbia**. 6º Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. Campinas: UNICAMP 2006.

CRUZ, F. E. **Produção de Hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção**. (MSc). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.

CRUZ, F. E., OLIVEIRA JR., S. Petroleum Refinery Hydrogen Production Unit: Exergy and Production Cost Evaluation. **International Journal of Thermodynamics**, v. 11, n. 4, p. 187-193, 2008.

CHANNIWALA, S., PARIKH, P., A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051-1063, 2002.

CHAPMAN, F. Energy analysis of nuclear power stations. **Energy Policy**, n. December p. 286-298, 1975.

CHAVEZ-RODRIGUEZ, M., MOSQUEIRA-SALAZAR, K., ENSINAS, A., NEBRA, S., Water reuse and recycling according to stream qualities in sugar-ethanol plants. **Energy for Sustainable Development**, v. 17, n. 5, p. 546-554, 2013

CHOUAIBI, F., BELGHAIEB, J., HAJJI, N. Assessment of Energy Performances of a Sulfuric Acid Production Unit using Exergy Analysis. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 3, n. 1, p. 4106. 2013

CONPET. **Promovendo a Eficiência Energética nos Automóveis Brasileiros**. 2005

D'AGOSTO, M., RIBEIRO, S. Assessing total and renewable energy in Brazilian automotive fuels. A life cycle inventory (LCI) approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, n. 6–7, p. 1326-1337, 2009.

DANTAS, G. **O impacto dos Créditos de Carbono na Rentabilidade da Cogeração Sucroalcooleira Brasileira**. (MSc). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 2008.

DEWULF, J., VAN LANGENHOVE, H. Exergetic material input per unit of service (EMIPS) for the assessment of resource productivity of transport commodities. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 38, n. 2, p. 161-174, 2003.

DIESELNET. Emissions Test Cycles FTP-75. Disponível em: <<http://www.dieselnet.com/standards/cycles/ftp75.php>>. Acesso em: 10.11.13. 2013a.

DIESELNET. Emissions Test Cycles EPA Highway Fuel Economy Test (HWFET). Disponível em: <<http://www.dieselnet.com/standards/cycles/hwfet.php>>. Acesso em: 10.11.13. 2013b.

DINCER, I., HUSSAIN, M., AL-ZAHARNAH, I. Energy and exergy utilization in transportation sector of Saudi Arabia. **Applied Thermal Engineering**, v. 24, n. 4, p. 525-538, 2004.

DOE. Fuel Economy - Electric Vehicles. 2013. Disponível em: <<http://www.fueleconomy.gov/feg/evsbs.shtml>>. Acesso em: 12.12.13.

DONES, R., GANTNER U., HIRSCHBERG, S., Greenhouse gas total emissions from current and future electricity and heat supply systems. Proceedings of 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlaken, Switzerland. Pergamon, Amsterdam, p.891-896. 1999

DONES, R., HECK, T., HIRSCHBERG, S., Greenhouse Gas Emissions from Energy Systems, Comparison and Overview. **Encyclopedia of Energy**. New York: Elsevier, p. 77-95. 2004.

EDIGER, V., ÇAMDAL, Ü. Energy and exergy efficiencies in Turkish transportation sector, 1988–2004. **Energy Policy**, v. 35, n. 2, p. 1238-1244, 2007

EEA. Do lower speed limits on motorways reduce fuel consumption and pollutant emissions?. Disponível em: < <http://www.eea.europa.eu/themes/transport/speed-limits> >. Acesso em: 11.11.13. 2011.

EEA. **Monitoring CO₂ emissions from new passenger cars in the EU: summary of data for 2012**. European Environmental Agency. Copenhagen. 2013

EEP. Total Losses in Power Distribution and Transmission Lines. Disponível em: < <http://electrical-engineering-portal.com/total-losses-in-power-distribution-and-transmission-lines-1> >. Acesso em: 13.12.13. 2013.

EERE. **Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry, Chapter 2 - The ethylene chain**. U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies. Columbia, Maryland. 2000a

_____. **Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry, Chapter 5 - Agricultural Chemicals: Fertilizers**. U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies. Columbia, Maryland. 2000b

_____. Gaseous and Liquid Hydrogen Storage. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen_storage.html>. Acesso em: 12.12.13. 2008.

ELIA-NETO, A. **Manual de Conservação e Reúso de Água na Agroindústria Sucroenergética**. Brasília: Agência Nacional de Águas 2009.

ELIASSON, B., BOSSEL, U., **The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?** , The Fuel Cell World, Lucerne, Switzerland. 2002

ENSINAS, A. Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana de açúcar. (PhD). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

EPA. **Federal Register - Rules and Regulations - Light-Duty Vehicle Greenhouse Gas Emission Standards and Corporate Average Fuel Economy Standards; Vol. 75, No. 88**: National Highway Traffic Safety Administration (NHTSA) - Department of Transportation. 40 CFR Parts 85, 86, and 600; 49 CFR Parts 531, 533, 536. 2010.

EPA. **Fact Sheet: New Fuel Economy and Environment Labels for a New Generation of Vehicles**, EPA-420-F-11-017. U.S. Environmental Protection Agency. 2011

EPE. **Plano Nacional de Energia 2030**. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro, Brasil. 2010

EPM. **Informe Ambiental 2008 - Consumo de Energía en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales San Fernando**. Empresas Públicas de Medellín. Medellín, Colombia. 2008.

ERLACH, B., SERRA, L., VALERO, A. Structural theory as standard for thermoeconomics. **Energy Conversion and Management**, v. 40, n. 15–16, p. 1627-1649, 1999.

EUCAR. **Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context**. Report. No. EUR 24952 EN – 2011, European Council for Automotive R&D. 2011.

EUROSTAT. Europe in figures - Eurostat Yearbook 2008. Eurostat, 2008. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/eurostat>>. Acesso em: 20.12.2012.

FAVRE, C., BOSTEELS, D., MAY, J. Exhaust Emissions from European Market-Available Passenger Cars Evaluated on Various Drive Cycles. **SAE International Journal**, n. 2013-24-0154, 2013.

FENG, A., SAUER, A. **Comparison of Passenger Vehicle Fuel Economy and Greenhouse Gas Emission Standards around the World**. Pew Center on Global Climate Change. Arlington, Virginia. 2004.

FLÓREZ-ORREGO, D., SILVA, J.A.M, OLIVEIRA JR., S. Renewable and Non-Renewable Exergy Cost and Specific CO₂ Emission of Electricity Generation: The Brazilian Case. Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems - ECOS 2013, Guilin, China. July 16-19. 2013.

FONT DE MORA, E., TORRES, C., VALERO, A., Assessment of biodiesel energy sustainability using the exergy return on investment concept. **Energy**, v. 45, n. 1, p. 474-480, 2012a.

FONT DE MORA, E., TORRES, C., VALERO, A., ZAMBRANA, D. Defossilisation assessment of biodiesel life cycle production using the ExROI indicator. Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems - ECOS 2012, Perugia, Italia. June 26-29, 2012b

FRANGOPOULOS, C. A. Thermo-economic functional analysis and optimization. **Energy**, v.12, n. 7, p. 563-571, 1987.

FRANK, W. **Österreichische Energiebilanz für das Jahr 1959"**, Bundesministerium für Handel und Wiederaufbau. Vienna, Austria. 1959

GAGGIOLI, R. A. Principles of Thermodynamics. **Thermodynamics: Second Law Analysis**. Washington: American Chemical Society, v.122, p. 3-13. ISBN 9780841205413. 1980a.

GAGGIOLI, R. A. Second Law Analysis for Process and Energy Engineering. **Efficiency and Costing: Second Law Analysis of Process**. Washington: American Chemical Society, v.235, p. 3-50. ISBN 9780841208117. 1980b.

GAGNON, L., BÉLANGER, C., UCHIYAMA, Y. Life-cycle assessment of electricity generation options: The status of research in year 2001. **Energy Policy**, v. 30, n. 14, p. 1267-1278, 2002.

GALINDO-CIFRE, P., BADR, O. Renewable Hydrogen Utilization for the Production of Methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 2, p. 519-527, 2007.

GALLO, W. L. R. Análise **Exergética de Motores a Gasolina e a Álcool**. 1990. (PhD). Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GARCEZ, C., VIANNA, J. Brazilian biodiesel policy: Social and Environmental Considerations of Sustainability **Energy**, v. 34, n. 5, p. 645-654, 2009.

GASCAN. El gas natural en el mundo. 2012. Disponível em: <<http://www.gascan.es/web-es/el-gas-natural/el-gas-natural-en-el-mundo>>. Acesso em: 05.05.2013.

GAZZONI, D., FELICI, P., CORONATO, R. **Balanço energético das culturas de soja e girassol para produção de biodiesel**. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. Brasília, p.12-17, 2006.

GENTIL, R., SERRA, J., CASTRO, R. **Resíduos Sólidos Orgânicos Provenientes da Extração de Oleaginosas para Biodiesel e seus Potenciais de Uso**. Geo ambiente On-line, Revista Eletrônica do Curso de Geografia. Jataí, Goiás: Universidad Federal de Goiás, 2012.

GOETTEMÖLLER, J., GOETTEMÖLLER, A. **Sustainable Ethanol: Biofuels, Biorefineries, Cellulosic Biomass, Flex-Fuel Vehicles, and Sustainable Farming for Energy Independence**. Maryville, Missouri: Prairie Oak Publishing, ISBN 978-0-9786293-0-4. 2007.

GOLDEMBERG, J. Programa de bioenergia do estado de São Paulo. Conferência Nacional de Bioenergia, São Paulo. Org. Francisco Costa - USP – CCS – Coordenadoria de Comunicação Social. 2007.

GOLDEMBERG, L.; LUCON, O. **Energia e Meio ambiente no Brasil**. Estudos Avançados, v. 21, n. 59, p. 21-38, jan.-abr. 2007

GOLDEMBERG, J., NIGRO, F., COELHO, S. **Bioenergia no estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas**. Imprensa Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo. 2008

GYFTOPOULOS, E., BERETTA, G. **Thermodynamics: Foundations and Applications**. New York: Macmillan Publishing Co., 1991.

HAMMOND, G., JONES, C. **Inventory of Carbon & Energy (ICE)**. Department of Mechanical Engineering, University of Bath, Bath, UK, 2011.

HILGEMBERG, E., GUILHOTO, J. Uso de combustíveis e emissões de CO₂ no Brasil: um modelo inter-regional de insumo-produto. **Nova Economia**, v. 16, n. 1, p. 49-99, 2006.

HIRA, A., OLIVEIRA, L. G. No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry. **Energy Policy**, v. 37, n. 6, p. 2450-2456, 2009.

HIRSCH, R., BEZDEK, R., WENDLING, R. **Peaking of World Oil Production: Impacts, Mitigation, and Risk Management**. Science Applications International Corporation - U.S.Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. 2005

HOHENWARTER, D., HEINDLER, M., Net power and energy output of the German LWR nuclear power system. **Energy**, v. 13, n. 3, p. 287-300, 1988.

HOLDEN, L. P. Energy in transition. **Energy for Planet Earth**. New York: WH Freeman and Company, 1991. p. 119–130.

HONDO, H. Life cycle GHG emission analysis of power generation systems: Japanese case. **Energy**, v. 30, n. 11–12, p. 2042-2056, 2005.

HORTA NOGUEIRA, L. **Perspectivas de un Programa de Biocombustibles en América Central: Proyecto Uso Sustentable de Hidrocarburos**. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). 2004

HORTA NOGUEIRA, L. Does biodiesel make sense? **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3659-3666, 2011.

HOSSAIN, I., GÜLEN, G. Lifecycle analysis of different urban transport options for Bangladesh. **Energy Policy**, v. 35, n. 10, p. 4909-4918, 2007.

IAEA. International Atomic Energy Agency - Sustainable Development and Nuclear Power: The Salient Points. 2011.

Disponível em: <<http://www.iaea.org/Publications/Booklets/Development/devfifteen.html>>. Acesso em: 25.11.2012.

INB. Indústrias Nucleares do Brasil - INB. 2011. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/>>. Acesso em: 29.11.2012.

IKA. Hydrogen Internal Combustion Engine. Disponível em: <http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Hydrogen_Internal_Combustion_Engine>. Acesso em: 12.12.13. 2008.

IKA. Compressed Hydrogen Storage. Disponível em: <http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Compressed_Hydrogen_Storage>. Acesso em: 12.12.13. 2011

INMETRO. **Portaria n.º 377, de 29 de setembro de 2011 - Requisitos de Avaliação da Conformidade para Veículos Leves de Passageiros e Comerciais Leves**: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 2011.

ITTEN, R., FRISCHKNECHT, R., STUCKI, M. **Life Cycle Inventories of Electricity Mixes and Grid**. ESU-services Ltd., Paul Scherrer Institut (PSI). Uster, Switzerland. 2012

KALTSCHMITT, M., REINHARDT, G., STELZER, T. Life cycle analysis of biofuels under different environmental aspects. **Biomass and Bioenergy**, v. 12, n. 2, p. 121-134, 1997.

KISS, A., SUSZWALAK, D. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. **Separation and Purification Technology**, v. 86, n. 0, p. 70-78, 2012.

KLEIN, S., ALVARADO, F., EES - **Engineering Equation Solver for Microsoft Windows Operating Systems**, v. F-Chart Software, 2013.

KOTAS, T. **The exergy method of thermal plant analysis**. 2ed. Malabar, Florida: Krieger Publishing Company, 1995.

KUMAR, S. **Gas Production Engineering - Contributions in Petroleum Geology and Engineering**. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, ISBN 0-87201-577-7. 1960.

LACERDA, M. **RIMA - Relatório de Impacto Ambiental - Plano Diretor de Dutos de São Paulo (PDD/SP)**. PETROBRAS. São Paulo, Brasil. 2007

LAZZARETTO, A., TSATSARONIS, G., SPECO: A systematic and general methodology for calculating efficiencies and costs in thermal systems. **Energy**, v. 31, n. 8–9, p. 1257-1289, 2006.

LEAL, M., MACEDO, I., Evolução tecnológica dos sistemas de geração de energia nas usinas de açúcar e álcool. **Biomassa e Energia**, v. 1, n. 3, p. 245-253, 2004.

LENZEN, M. Life cycle energy and greenhouse gas emissions of nuclear energy: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2178-2199, 2008.

LENZEN, M., BILEK, M., HARDY, C., DEY, C. **Life-Cycle Energy Balance and Greenhouse Gas Emission of Nuclear Energy in Australia**. University of Sydney, Australia. Sydney. 2006

LENZEN, M., WACHSMANN, U., Wind turbines in Brazil and Germany: an example of geographical variability in life-cycle assessment. **Applied Energy**, v. 77, n. 2, p. 119-130, 2004.

LOBÃO, E. A crise do petróleo e os biocombustíveis. 2012. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/Artigos/A_crise_do_petroleo_e_os_biocombustiveis.pdf>. Acesso em: 20.05.13.

LOPES, E. **Análise energética e da viabilidade técnica da produção de biodiesel a partir de sebo bovino**. (MSc). Engenharia da Energia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2006.

LÓPEZ, J., LOZADA, H. **Obtención de etanol anhidro a partir de un proceso de destilación con adición de electrolitos**. (Bch). Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, Manizales, Caldas. 2005.

LORA, E., NASCIMENTO, M. **Geração Termelétrica, Planejamento, Projeto e Operação**. Editora Interciencia, 2004.

LOZANO, M., VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**, v. 18, n. 9, p. 939-960, 1993.

LUCIA, U. **Gouy-Stodola Theorem as a variational principle for open systems**. Cornell University. 2012

MACEDO, I. **Feasibility of Biomass-Derived Ethanol as a Fuel for Transportation - Activity 6: Potentials in Relation to Sustainability Criteria**. SENER/BID. Ciudad de México. 2006

MACEDO, I. Situação Atual e Perspectivas do Etanol. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, 2007.

MACEDO, I., SEABRA, J., SILVA, J., Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 7, p. 582-595, 2008.

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, n. 15, p. 3362-3380, 2006.

MAN-DIESEL. **Diesel Facts: Propulsion Trends in Tankers**. Diesel Facts. Copenhagen, Denmark: MAN B&W Diesel. 2005.

MAN-DIESEL. **Propulsion Trends in Tankers**. Copenhagen, Denmark. 2009

MARCHESE, R., GOLATO, M. El consumo de combustible y energía en el transporte. **Revista de Ciencias Exactas e Ingeniería, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán**, v. 20, n. 33, p. 35-42, ISSN 1668-9178. 2011.

MCT. Fatores de Emissão de CO₂ e Fator Médio de Emissão do Sistema Interligado Nacional do Brasil. Brasília, Brasil, 2012. Disponível em:

< <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/74694.html> >. Acesso em: 20.12.2012.

MME. Capacidade Instalada de Geração Elétrica no Brasil e no Mundo. 2012. Disponível em:

< http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/boletins_de_energia/boletins_atuais/19_-_Potxncia_Instalada_EE.pdf > Acesso em: 20.12.2012..

_____. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis, No. 018, junho 2009**. Ministerio de Minas e Energia. 2009

_____. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis, No. 06, janeiro de 2013**. Ministério de Minas e Energia. 2013

MODESTO, M., ZEMP, R., NEBRA, S. Ethanol Production from Sugar Cane: Assessing the Possibilities of Improving Energy Efficiency through Exergetic Cost Analysis. **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n. 4, p. 272-281, 2009.

MORAN, M., SHAPIRO, H. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5ed. John Wiley and Sons, 2006.

MORRISS, A., BOGART, W., MEINERS, R., DORCHAK, A. **The False Promise of Green Energy**. Washington D.C.: Cato Institute, 2011.

MÜLLER, H. *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide* **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v11, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002a.

_____. *Sulfur Dioxide* in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v11, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002b.

MUNSON, B., YOUNG, D., OKIISHI, T., HUEBSCH, W. **Fundamentals of Fluid Mechanics**. 6ed. John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-0470-26284-9. 2009.

NAKASHIMA, C. Y., OLIVEIRA JR. S., CAETANO, E. F., Subsea multiphase pumping system x gas lift: an exergo-economic comparison. **Thermal Engineering**, v. 3, n. 2, p. 107-114, 2004.

NAKICENOVIC, N., GILLI, P., KURZ, R. Regional And Global Exergy And Energy Efficiencies. **Energy**, v. 21, n. 3, p. 223-237, 1996.

NEBRA, S. A., FERNANDEZ-PARRA, M., The exergy of sucrose water solution: Proposal of a Calculation Method. Proceedings of the 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Trondheim, Norway. p. 385-392. 2005

NEHB, W., VYDRA, K., *Sulfur* in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v11, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002

NIGRO, F., SZWARC, A. O etanol como combustível. En: **Etanol e bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética**. São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, ISBN 978-85-63750-00-6. 2010.

NETO, J. Energy Balance of Ester Methyl and Ethyl of Castor Oil plant. 1º Brazilian Congress of Castor Oil Plant, Campina Grande, Brasil, 2004

NIST. Triethylene glycol. 2011. Disponível em:
<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112276&Mask=2>>. Acesso em: 05.05.2013.

OGAP. **Oil and Gas at Your Door, A Landowner's Guide to Oil and Gas Development**. Oil and Gas Accountability Project. Durango, Colorado. 2005

OLIVEIRA JR, S. **Apostila - Fundamentos da análise exergética e termoeconômica de processos de conversão de energia**. Departamento de Engenharia Mecânica - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006

OLIVEIRA JR., S. **Exergy: Production, Cost and Renewability** Sao Paulo: Springer, 2013.

OLIVEIRA, M. **Prospecção, Pesquisa e Produção de Urânio no Brasil: Planejamento, Busca e Resultados**. Escola Superior de Guerra - ESG, Rio de Janeiro, Brasil. 2011.

OZILGEN, M, SORGUVEN, E, Energy and Exergy utilization, and carbon dioxide emissions in vegetable oil production, **Energy**, 36, 5954-5967. 2011

PALACIOS-BERECHÉ, R., MOSQUEIRA-SALAZAR, K., MODESTO, M., ENSINAS, A., NEBRA, S., SERRA, L., LOZANO, M.,. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 62, n. 0, p. 46-61, 2013.

PELLEGRINI, L., OLIVEIRA JR, S. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermoeconomic and environmental analysis and optimization. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3704-3715, 2011.

PELLEGRINI, L. F. **Análise e Otimização Termo-Econômica-Ambiental Aplicada à Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade**. (PhD). Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 2009.

PEMEX. Endulzamiento del gas amargo. México, 2012. Disponível em: <<http://www.gas.pemex.com/PGPB/Responsabilidad+social/Protecci%C3%B3n+ambiental/Emisiones/ASIPAEndulzamiento.htm>>. Acesso em: 01.05.2013.

PEREIRA HILL, M. **Uso de energia em transporte: Análise comparativa da eficiência energética entre os ciclos de vida do gás natural veicular comprimido e da energia termelétrica a gás para uso final em automóveis leves**. p154, (MSc). Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.

PETER, M., TIM, J., ROLAND, C. Exergy analysis of the life cycle of steel. **Energy**, v. 23, n. 3, p. 213-220, 1998.

PETROBRAS. Processamento Primário de Petróleo - Escola de Ciências e Tecnologia E&P, Universidade Petrobras. 2012. Disponível em: < www.onip.org.br/arquivos/cenpes.pdf >. Acesso em: 27.03.2013.

PETRUCCI, R., HERRING, F., MADURA, J., BISSONNETTE, C. **General Chemistry: Principles and Modern Applications**. 10ed. Prentice Hall, ISBN 0136121497. 2010.

PINHO, C. A. **Pré-sal: Pré-sal: história, doutrina e comentários às leis**. Editora Legal, ISBN 9788591111008. 2010.

PRONAR. **Primeiro Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários - Relatório Final**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília. 2011

PRUSCHEK, V. Die Exergie der Kernbrennstoffe, The exergy of nuclear fuel. **Brennstoff-Warme-Kraft**, v. 22, n. 9, p. 429-434, 1970.

RAADAL, H., GAGNON, L., MODAHL, I., HANSSEN, O., Life cycle greenhouse gas (GHG) emissions from the generation of wind and hydro power. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 7, p. 3417-3422, 2011.

RAGHUVANSHI, S., CHANDRA, A., RAGHAV, ASHOK K. Carbon dioxide emissions from coal based power generation in India. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 4, p. 427-441, 2006.

RANT, Z. Exergy, ein neues Wort für technische Arbeitsfähigkeit. **Forsch. Ing. Wes.**, v. 22, 1956.

REBOLLEDO, J., MACÍAS M. **Factibilidad de Instalación de un Tren de Deshidratación en el Campo UDO-1, mediante el software PRO/II**. (Bch). Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente - Núcleo de Anzoátegui, Puerto la Cruz. 2007.

REFAP. Coque do Petróleo. 2013a. Disponível em:
<http://desv.petrobras.com.br/refap/produtos_coque.asp>. Acesso em: 20.05.2013.

_____. Óleo Bunker. 2013b. Disponível em:
<http://desv.petrobras.com.br/refap/produtos_bunker.asp>. Acesso em: 20.05.2013.

RESTREPO, A., **Metodologia de análise e avaliação exergoambiental de plantas termelétricas operando em combustão combinada carvão-biomassa**. Departamento de Engenharia Mecânica. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina. PhD: 177, 2012.

RIBEIRO, F., SILVA, G., A., Life-cycle inventory for hydroelectric generation: a Brazilian case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 1, p. 44-54, 2010.

RODRIGUEZ-CORONADO, C., CARVALHO, J. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market, **Fuel Processing Technology**, 90, 204-211. 2009

ROSEN, M. Evaluation of Energy Utilization Efficiency in Canada using Energy and Exergy Analyses. **Energy**, v. 17, n. 4, p. 339-350, 1992.

ROTTY, R. M., PERRY, A. M., REISTER, D. B. **Net energy from nuclear power**. Oak Ridge, TN, USA: Institute for Energy Analysis, Oak Ridge Associated Universities, p.133. IEA-75-3, 1975.

SAIDUR, R., SATTAR, M. A., MASJUKI, H. H., AHMED, S., HASHIM, U. An estimation of the energy and exergy efficiencies for the energy resources consumption in the transportation sector in Malaysia. **Energy Policy**, v. 35, n. 8, p. 4018-4026, 2007.

SANTOS, J. C. S., NASCIMENTO, M. A. R., LORA, E. E. S., REYES, A. M. M. On the Negentropy Application in Thermoeconomics: A Fictitious or an Exergy Component Flow? **International Journal of Thermodynamics**, v. 12, n. 4, p. 163-176, 2009.

SANTOS, S. P. **Sistema de Gestão Logística de transporte de Gás Natural por Gasodutos**. (MSc). Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. 2008.

SANTOYO-CASTELAZO, E., GUJBA, H., AZAPAGIC, A. Life cycle assessment of electricity generation in Mexico. **Energy**, v. 36, n. 3, p. 1488-1499, 2011.

SAYAH, A., HOSSEINABADI, S., FARAZAR, M. CO₂ Abatement by Methanol Production from Flue-Gas in Methanol Plant. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 45, 2010.

SCHMITT, F. **Metodologia de Avaliação de Eficiência Energética em Veículos Leves e seus Impactos em Termos de Uso de Combustíveis**. 197 (PhD). Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SCHMITT, W., SZKLO, A., SCHAEFFER, R. Policies for improving the efficiency of the Brazilian light-duty vehicle fleet and their implications for fuel use, greenhouse gas emissions and land use. **Energy Policy**, v. 39, n. 6, p. 3163-3176, 2011.

SEABRA, J., MACEDO, I., CHUM, H., FARONI, C., SARTO, C., Life cycle assessment of Brazilian sugarcane products: GHG emissions and energy use. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, p. 519-532, 2011.

SECKIN, C., SCIUBBA, E., BAYULKEN, A. Extended exergy analysis of Turkish transportation sector. **Journal of Cleaner Production**, v. 47, n. 0, p. 422-436, 2013.

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

SCHAEFFER, R., WIRTSHAFTER, R. An Exergy Analysis of the Brazilian Economy: From Energy Production to Final Energy Use. **Energy** v. 17, n. 9, p. 841-855, 1992.

SHAPOURI, H., DUFFIELD, J., WANG, M. **The Energy Balance of Corn Ethanol: An Update**. 2002

SHEEHAN, J., CAMOBRECO, V., DUFFIELD, J., GRABOSKI, M., SHAPOURI, S. **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus**. National Renewable Energy Laboratory. Golden, Colorado. 1998

SILVA, A., SANTOS, I., CONCEIÇÃO, W., NASCIMENTO, D., SILVA, V., Operação Offloading: Análise Preliminar de Perigo e os Impactos Ambientais. **Revista Eletrônica Novo Enfoque**, v. 13, n. 13, p. 207-221, 2011.

SILVA, J., SUGIYAMA M., RUCKER C., OLIVEIRA JR, S., Exergy Intensity of Petroleum Derived Fuels. ECOS 2012: Proceedings of the 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems, Perugia, Italy. Jun 26-29. 2012.

SILVA, J. A. M. **Desempenho Exergo-ambiental do processamento de petróleo e seus derivados**. 194pp (PhD). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 2013.

SOUZA, S., PACCA, S., ÁVILA, M., BORGES, J. Greenhouse gas emissions and energy balance of palm oil biofuel. **Renewable Energy**, v. 35, n. 11, p. 2552-2561, 2010.

STAMFORD, L., AZAPAGIC, A. Sustainability indicators for the assessment of nuclear power. **Energy**, v. 36, n. 10, p. 6037-6057, 2011.

STORM VAN LEEUWEN, J. W., SMITH, P., Nuclear Power: the Energy Balance., Netherlands, 2005. Disponível em: < <http://www.stormsmith.nlS> >. Acesso em: 24.01.2013.

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

TALENS PEIRÓ, L., VILLALBA, G., SCIUBBA, E., GABARRELL I DURANY, X. Extended exergy accounting applied to biodiesel production. **Energy**, v. 35, n. 7, p. 2861-2869, 2010.

TBG. Gasoduto Brasil-Bolivia. TBG. Informações técnicas do lado Brasileiro. 2011. Disponível em:
<http://www.tbg.com.br/portaITBGWeb/ShowProperty/BEA%20Repository/Imagem/Media/carac_fis>. Acesso em: 08.11.2012.

TOMAZI, P. Petróleo e seus derivados. 2013. Disponível em: <<http://www.planck-e.com/petroleo.asp>>. Acesso em: 20.05.2013.

TORFS, R., HUYBRECHTS, D., WOUTERS,G. **Broeikasgasemissies, verzurende emissies en energiegebruik van energiedragers vanaf de ontginning tot aan de eindgebruiker** (“Greenhouse gas emissions, acidifying emissions and energy use of energy carriers from resource to end user”). Flemish Institute for Technological Research (VITO). 1998

TORRES, C., VALERO, A., RANGEL, V., ZALETA, A. On the cost formation process of the residues. **Energy**, v. 33, n. 2, p. 144-152, 2008.

TOXOPEUS, M., LUTTERS, E., HOUTEN, F., Environmental Indicators and Engineering: An Alternative for Weighting Factors. LCE 13th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering, Leuven, Dutch. p. 75-80. 2006

TRANSPETRO. Ficha Técnica - Programa de Modernização e Expansão da Frota - Promef. 2012. Disponível em: < <http://www.promef-transpetro.com.br/ficha-tecnica> >. Acesso em: 01.11.2012.

TRB. **Tires and Passenger Vehicle Fuel Economy - Informing Consumers, Improving Performance**. TRB Special Report 286. Transportation Research Board of the National Academies. Washington, D.C., p.178, ISBN 0-309-09421-6. 2006.

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

TWB. Electric power transmission and distribution losses (% of output). Disponível em: <<http://data.worldbank.org/indicator/EG.ELC.LOSS.ZS>>. Acesso em: 13.12.13. 2013.

UFMG. Perfil Urânio - Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC - Mathias Heider. 2011. Disponível em: <http://ecologia.icb.ufmg.br/~rpcoelho/Congressos/CETEC_agosto2011/perfil_uranio.pdf>. Acesso em: 25.11.2012.

VALLE REAL, M. **Metodologia e Critérios para Análise de Alternativas Energéticas para o Transporte Rodoviário no Brasil, como Foco na Sustentabilidade**. (PhD). PET-COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro. 2005.

VELÁSQUEZ, H. **Avaliação exergética e Exergo-Ambiental da Produção de Biocombustíveis**. (PhD). Escola Politécnica, Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

VELÁSQUEZ, H. I., OLIVEIRA, S., BENJUMEA, P., PELLEGRINI, L. F. Exergo-environmental evaluation of liquid biofuel production processes. **Energy**, v. 54, p. 97-103, 2013.

VELÁSQUEZ, H. I., RUIZ, A., OLIVEIRA JUNIOR, S. Ethanol production process from banana fruit and its lignocellulosic residues: Energy analysis. **Energy**, v. 35, n. 7, p. 3081-3087, 2010.

VESTAS. **Life cycle assessment of electricity produced from onshore sited wind power plants based on Vestas V82-1.65MW turbines**, Vestas Wind Systems. Dinamarca. 2007

WADA, Y. **The appropriated carrying capacity of tomato production: Comparing the ecological footprints of hydroponic greenhouse and mechanized field operations.** (MSc). School of Community and Regional Planning, University of British Columbia, Vancouver, Canada. 1993

WANG, Y., , ZHANG, J., ZHAO, Y., LI, Z., ZHENG, Z. Exergy life cycle assessment model of “CO₂ zero-emission” energy system and application. **Science China: Technological Sciences**, v. 54, n. 12, p. 3296-3303, 2011.

WANG, M., BURNHAM, A., WU, Y. **GREET™ Software - GREET 2 Model.** Argonne, IL, USA: Center for Transportation Research - Energy Systems Division, 2012.

WEISSER, D. A guide to life-cycle greenhouse gas (GHG) emissions from electric supply technologies. **Energy**, v. 32, n. 9, p. 1543-1559, 2007.

WEST, B., LÓPEZ, A., THEISS, T., GRAVES, R., STOREY, J., LEWIS, S. **Fuel Economy and Emissions of the Ethanol-Optimized Saab 9-5 Biopower.** Report. 2007-01-399, Oak Ridge National Laboratory. 2007.

WHITE, S. **Energy payback and CO₂ emissions from helium-3 fusion and wind electrical power plants.** (PhD Dissertation). University of Wisconsin Madison. 1998

WHITE, S., KULCINSKI, G., Birth to death analysis of the energy payback ratio and CO₂ gas emission rates from coal, fission, wind, and DT-fusion electrical power plants. **Fusion Engineering and Design**, v. 48, n. 3–4, p. 473-481, 2000.

WNA. World Nuclear Association, Energy Analysis of Power Systems. 1999a. Disponível em: < <http://www.world-nuclear.org/info/inf11.html> >. Acesso em: 26.11.2012.

_____. World Nuclear Association, Heat Values of various fuels. 1999b. Disponível em: < <http://www.world-nuclear.org/info/energy-conversion-heat-values-fuels.html> >. Acesso em: 26.11.2012.

WORRELL, E., PHYLIPSEN, D., EINSTEIN, D., MARTIN, N., **Energy Use and Energy Intensity of the US Chemical Industry.** Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory. Berkeley, USA. 2000

YOUNG, K., WANG, C., WANG, L.Y., STRUNZ, K. Chapter 2 - Electric Vehicle Battery Technologies. Em: **Electric Vehicle Integration into Modern Power Networks.** New York: Springer,. cap. 2, p.15-56. ISBN 978-1-4614-0133-9. 2013

YEE, K., TAN, K., ABDULLAH, A., LEE, K. Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability. **Applied Energy**, v. 86, Supplement 1, p. S189-S196, 2009.

ZHANG, M. L., G., MU, H. L., NING, Y. D. Energy and exergy efficiencies in the Chinese transportation sector, 1980–2009. **Energy**, v. 36, n. 2, p. 770-776, 2011.