

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

RODRIGO OLIVEIRA TELINI

**Análise exergética, econômica e ambiental da produção de amônia por meio
da gaseificação de bagaço residual de cana-de-açúcar**

São Paulo – SP

2021

RODRIGO OLIVEIRA TELINI

**Análise exergética, econômica e ambiental da produção de amônia por meio
da gaseificação de bagaço residual de cana-de-açúcar**

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Engenharia Mecânica –
Energia e Fluidos

Orientador:
Prof. Dr. Silvio de Oliveira Junior

São Paulo – SP

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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, 9 de julho de 2021

Assinatura do autor: Rodrigo O. Telini

Assinatura do orientador: [assinatura]

Catlogação-na-publicação

Telini, Rodrigo Oliveira

Análise exergética, econômica e ambiental da produção de amônia por meio da gaseificação de bagaço residual de cana-de-açúcar / R. O. Telini -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

122 p.

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

1.Exergia 2.Biomassa 3.Gaseificação 4.Amônia 5.Bagaço de cana-de-açúcar
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar a vida e família que tenho.

Agradeço a meus pais, Reginaldo Telini e Marta Andrea Oliveira Telini, os quais trabalham árdua e exaustivamente para prover tudo o que tenho e sem os quais não seria possível a realização deste mestrado. Também agradeço ao meu irmão Gabriel Oliveira Telini que, junto com os meus pais, tiveram que me aguentar em casa principalmente nos anos finais de mestrado (2020 e 2021), por conta da pandemia de COVID-19. Agradeço também a todos os familiares, que sempre torceram pelo meu sucesso.

Agradeço ao Prof. Dr. Silvio de Oliveira Junior por todo o ensinamento, auxílio e evolução do meu conhecimento ao longo desses anos de estudo. Também agradeço ao Dr. Daniel Alexander Flórez-Orrego por todo o suporte, *insights*, revisões de artigos e transmissão de conhecimentos.

Agradeço aos companheiros e companheiras de LETE por me acolherem no grupo, pelas conversas de laboratório, confraternizações de final de ano e, principalmente, pela amizade.

Agradeço a FUSP e a UNIVESP pela bolsa de mestrado e aprendizados ao longo do “Programa Didático-Pedagógico para cursos na modalidade a distância”.

Agradeço a minha psicóloga Mayara Cristina Palazini Okiyama por todo auxílio fornecido no período de transição da graduação para a pós-graduação, que foi um dos mais difíceis da minha vida.

Por fim, agradeço a toda estrutura fornecida pela Universidade de São Paulo (bibliotecas, secretaria de pós-graduação, restaurante universitário, centro esportivo) e também a todos os amigos e amigas que torceram por mim e que estiveram presentes nas dores e conquistas deste mestrado.

“[...] quando a vida torna impossível para um homem perseguir seus sonhos, ele maquina um jeito de segui-los independentemente de qualquer coisa. ” (TOWLES, 2018, p. 338).

RESUMO

TELINI, R. O. **Análise exergética, econômica e ambiental da produção de amônia por meio da gaseificação de bagaço residual de cana-de-açúcar**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica: Ênfase em Energia e Fluidos) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

A indústria de fertilizantes é responsável por cerca de 35% dos compostos químicos utilizados nos alimentos mundialmente, movimentando entre 7 a 9 bilhões de dólares anualmente relacionados à importação de fertilizantes em escala global. O Brasil, em contrapartida, possui um déficit na balança comercial atrelada aos fertilizantes nitrogenados, importando entre 80-90% dos compostos utilizados no país. Dentre os fertilizantes nitrogenados, a amônia possui elevadas emissões de CO₂ uma vez que o principal insumo utilizado é o gás natural, com emissões na faixa de 290 MtCO₂/ano. Baseado neste cenário, o presente trabalho objetiva avaliar o potencial de produzir fertilizantes nitrogenados sintéticos a partir de bagaço de cana-de-açúcar no estado de São Paulo, Brasil. Uma planta de síntese de amônia com gaseificação de biomassa sob pressão atmosférica é alimentada com bagaço advindo da indústria sucroalcooleira. Três fontes de energia, nomeadas *syngas*, eletricidade e gás natural, são usadas como combustíveis na planta de utilidades para descarbonizar parcial ou totalmente a produção de amônia. Dois cenários foram analisados, um alternativo, considerando excedente de bagaço para produzir amônia e o convencional, no qual o excedente de bagaço é queimado em caldeiras para produzir excedente de eletricidade e a produção de amônia utiliza reforma de metano a vapor do gás natural. A análise também inclui o transporte de bagaço de usinas sucroalcooleiras 20 km distante da localização da planta de amônia, resultando numa produção estimada de 1235 t_{NH₃}/dia. Para uma taxa de juros de 8%, o valor presente líquido dos cenários com gaseificação se reduziu de 39 a 53% comparado com o cenário convencional enquanto a taxa interna de retorno modificada varia de 14 a 19% dos cenários alternativos para o convencional, respectivamente. O custo exergético unitário da amônia é elevado em 54 a 100% quando os cenários de gaseificação são comparados com o convencional. Por fim, até 2,0 MtCO₂/ano podem ser evitados se o bagaço residual for utilizado em gaseificação e não queima direta, o que corresponde a reduzir pela metade as emissões de CO₂ do cenário convencional.

Palavras-chave: fertilizantes, amônia, biomassa, bagaço de cana-de-açúcar, gaseificação, exergia, exergoeconomia.

ABSTRACT

TELINI, R. O. **Exergy, economic and environmental analysis of ammonia production by residual sugarcane bagasse gasification**. 2021. MSc Thesis – Polytechnic School, University of Sao Paulo, Sao Paulo, 2021.

The fertilizer industry is responsible for 35% of chemical compounds used in food worldwide, Worthing between 7 to 9 billions of dollars annually, related to the importation of fertilizers in global scale. Brazil, otherwise, has a deficit in its trade balance linked to the nitrogen fertilizers, importing up to 80-90% of the compounds used in the country. Over the nitrogen fertilizers, ammonia has higher CO₂ emissions, once its input fuel is natural gas, with emissions ranging 290 MtCO₂/year. Based on this scenario, the present work aims to evaluate the potential to produce synthetic nitrogen fertilizers from sugarcane bagasse in São Paulo state, Brazil. An ammonia synthesis plant with biomass gasification at atmospheric pressure is fed with residual sugarcane bagasse from one or more sugarcane mills. Three energy resources, namely *syngas*, electricity or natural gas are used as utility fuel, in order to partially or totally decarbonize the production of ammonia. Two scenarios were analyzed, the alternative one considering bagasse surplus from the mill for ammonia production, and the conventional one, with no bagasse surplus, aiming to separately generate electricity to the grid in the sugar cane mill and produce ammonia by using a typical steam methane reforming plant. The analysis also includes the transportation of surplus bagasse 20 km far from the ammonia plant localization, resulting in an ammonia production estimated in 1235 t_{NH₃}/day. For a discount rate of 8%, the net present value of the scenarios with biomass gasification decreased by 39 to 53% compared to the conventional scenario, whereas the modified internal rate of return ranges from 14-19% from alternative to conventional scenario, respectively. The unit exergy cost of ammonia is increased in 54 to 100% when biomass gasification scenarios are compared to the conventional. Finally, 2.0 MtCO₂/y can be avoided by using the residual bagasse as feedstock in the ammonia plant, which is half the CO₂ emissions for the conventional scenario.

Keywords: fertilizers, ammonia, biomass, sugarcane bagasse, gasification, exergy, exergoeconomy.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANTT	Agência Nacional de Transportes Terrestres
ATR	Reforma/Reformador Autotérmico
CAPEX	Capital Expenditure
CC	Ciclo Combinado
CCS	Carbon Capture and Storage
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CLFBB	Caldeira de Leito Fluidizado Borbulhante para Biomassa
COFINS	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
DEA	Di-etanol-amina
DEPG	Di-metil-éter de polietileno-glicol
EE	Eletricidade
EUA	Estados Unidos da América
GASBOL	Gasoduto Brasil-Bolívia
GEE	Gases de Efeito Estufa
GN	Gás Natural
ICMS	Imposto sobre Operações relativas à Circulação de Mercadorias e sobre Prestações de Serviços de Transporte Interestadual e Intermunicipal e de Comunicação
LCA	Análise de Ciclo de Vida
LETE	Laboratório de Engenharia Térmica e Ambiental
MDEA	Metil-di-etanol-amina
MEA	Mono-etanol-amina
MEG	Monoetilenoglicol
O&M	Operação e Manutenção
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PBT	Peso Bruto Total
PBTC	Peso Bruto Total Combinado
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PIS	Programa de Integração Social
POX	Oxidação Parcial
PROALCOOL	Programa Nacional do Alcool

PSA	Adsorção por Oscilação de Pressão
ROI	Retorno de Investimento
RPA	Retorno da Proposta Analisada
RPE	Retorno da Proposta Esperada
RT	Raio de Transporte
SMR	Reforma/Reformador de Metano com vapor
SYNGAS	Gás de síntese
SP	São Paulo
SUCRE	Sugarcane Renewable Electricity
TIR	Taxa Interna de Retorno
TIRM	Taxa Interna de Retorno Modificada
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
TVCD	Turbina a Vapor de Condensação
TVCP	Turbina a Vapor de Contrapressão
UM	Usina Média
VPL	Valor Presente Líquido

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS

$B; b$	Exergia (kJ); Exergia específica (kJ/kg ou MJ _{diesel} /m ³ _{diesel} ou MJ _{bagaço} /t _{bagaço})
\dot{B}	Fluxo/taxa de exergia (kW)
C	Fração mássica de carbono; Taxa de Custo (\$/s); Capacidade do caminhão (t _{bagaço}); Custos (unidades monetárias)
c	Custo exergético unitário
d	Distância entre dois pontos da superfície terrestre (km)
E	Total de poluentes emitidos (kg)
\dot{E}	Fluxo de energia (kW)
F	Nº total de veículos; Fator de emissão de poluentes (g/km)
g	Gravidade (m/s ²)
H	Fração mássica de hidrogênio
$\dot{H}; h$	Fluxo de entalpia (kW); Entalpia específica (kJ/kg)/Entalpia de vaporização (MJ/kg)
ΔH_{298K}^0	Variação da entalpia de reação (kJ/mol)
I	Investimento inicial (unidades monetárias)
i	Taxa de juros (%)
L	Comprimento total da via
M	Teor de umidade
\dot{m}	Vazão mássica (kg/s)
N	Fração mássica de nitrogênio; Número Adimensional
n	Número/quantidade finita de entradas, saídas, componentes
$P; p$	Pressão (bar)
PCI	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
PCS	Poder calorífico superior (MJ/kg)
\dot{Q}	Fluxo de calor (kW)
O	Fração mássica de oxigênio
S	Fração mássica de enxofre
R	Raio de curvatura da Terra (km); Receita (unidades monetárias)
ROI	Retorno de Investimento (%)

RPA	Retorno da Proposta Analisada (unidades monetárias)
RPE	Retorno da Proposta Esperada (unidades monetárias)
r	Consumo exergetico específico ($\text{MJ}_{\text{diesel}}/\text{MJ}_{\text{bagaço}}$)
$\dot{S}; s$	Taxa de entropia (kW/K); Entropia específica (kJ/kgK)
\dot{S}_{ger}	Taxa de geração de entropia (kW/K)
SC	Consumo específico de combustível do caminhão ($\text{m}^3_{\text{diesel}}/\text{km}$)
T	Temperatura (K ou °C)
TIR	Taxa Interna de Retorno (%)
TIRM	Taxa Interna de Retorno Modificada (%)
t	tempo (s, dias ou ano)
t_c	Tonelada de cana
V	Volume (m^3)
\dot{W}	Potência (kW)
x	Fração molar ou mássica
\dot{Z}	Taxa de investimento
z	Elevação (m)

SÍMBOLOS GREGOS

β	Constante numérica
Δ	Varição
η	Eficiência
μ	Potencial químico
v	Velocidade (m/s)
ϕ	Latitude (°)
ψ	Longitude (°)
ζ	Umidade
ε	Relação Bagaço/Amônia
λ	Fator para escala em transportes

SOBRESCRITOS

– Molar

*	Estado de Referência restrito
0	Estado de Referência
bagaço	Bagaço
CO ₂	Gás carbônico
caminhões	Caminhões
diesel	Diesel
e	Entrada
NH ₃	Amônia
s	Saída
viagens	Viagens

SUBSCRITOS

0	Estado de Referência Padrão; Estado morto
298K	Condição de referência de 298 Kelvin
água	Água
ar	Ar atmosférico
at	Após transporte
b	Exergético racional
b, bagaço	Bagaço
bt	Antes do transporte
CO ₂ C	Gás carbônico capturado/Gás carbônico biogênico capturado
c	Consumido
cald	Caldeira
capturado	Retirado e com valor comercial
caminhão	Caminhão
ch	Química
cin	Cinética
cogeração	Cogeração
comb	Combustível
diesel	Diesel
e	Entrada, emissão
entrada	Entrada
ef	Efetivo

efl	Efluentes
el	Eletricidade
ex	Exergética
f	Financiamento
ger	Gerado
GN	Gás Natural
i	Cidade, poluente
j	Período; categoria de veículo
m	Mássico
n	Última(o) entrada/saída/componente; total de períodos
NH ₃	Amônia
P	Produzido
p	Grau de perfeição
ph	Física
pot	Potencial
produtos	Produtos
purga	Purga
Q	Calor
r	Fonte de calor; frota de veículos; reinvestimento
residual	Resíduo do processo
s, saída	Saída
sim	Simulação
T	Transportado
tv	Turbina a vapor
v	Vaporização
va	Vapor de alta pressão
vb	Vapor de baixa pressão
ζ	Umidade
UM	Usina Média
w	Eletricidade
X	Equipamento/Processo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais países produtores de fertilizantes nitrogenados.	16
Figura 2 - Perfil da produção de fertilizantes nitrogenados no Brasil	17
Figura 3 - Porcentagem de Estimativa de Moagem de Cana no Brasil no Ano-Safra 2018-19.	20
Figura 4 - Localização das cidades com moagem de cana no estado de São Paulo (acima) e localização do gasoduto GASBOL e suas ramificações (abaixo)	22
Figura 5 - Etapas de produção de etanol e açúcar considerando usina anexa e usina autônoma.	27
Figura 6 - Esquematização de uma planta convencional de produção de amônia.	29
Figura 7 - Esquematização da etapa de captura de carbono por meio de processo químico.	32
Figura 8 - Esquematização da etapa de captura de carbono por meio de processo físico.	34
Figura 9 - Unidade de Produção de Amônia	35
Figura 10 - Esquematização da planta de utilidades.....	37
Figura 11 - Esquema de planta alternativa com gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar....	45
Figura 12 - Volume de controle com diversas entradas e saídas, trabalho efetivo e transferência de calor.	47
Figura 13 - Balanço de custos para o volume de controle genérico X.	51
Figura 14 - Sistema de Cogeração simples para exemplificar os critérios de partição.	53
Figura 15 – Etapas associadas à cadeia de suprimentos de biomassa.	57
Figura 16 – Visualização do conceito de VPL.	61
Figura 17 – Diagrama representativo para produção de amônia por meio da rota convencional.	65
Figura 18 – Diagrama representativo para produção de amônia por meio da rota alternativa.	65
Figura 19 – Ciclo de cogeração utilizado pela usina sucroalcooleira no cenário convencional.	67
Figura 20 – Ciclo de cogeração utilizado pela usina sucroalcooleira nos cenários alternativos.	68
Figura 21 – Volume de controle relacionado à etapa de transporte de bagaço em cenários alternativos destacado em vermelho.....	69
Figura 22 – Cenários para a produção de amônia e tipos de ciclos na planta de utilidades possíveis de acordo com os recursos de entrada disponíveis: (a) convencional; (b) bagaço e eletricidade; (c) apenas bagaço; (d) bagaço e gás natural.	72

Figura 23 – Esquematização de parâmetros considerados para a análise incremental.....	75
Figura 24 – Volume de controle considerado para a análise econômica do cenário convencional.	76
Figura 25 – Volume de controle considerado para a análise econômica dos cenários alternativos.	77
Figura 26 – Resumo das emissões consideradas de acordo com as etapas consideradas neste trabalho para cada um dos cenários estudados.	78
Figura 27 – Número representativo de usinas sucroalcooleiras classificados de acordo com a capacidade de moagem no estado de São Paulo.	80
Figura 28 – Potencial de produção de amônia a partir do bagaço residual de usinas sucroalcooleiras de acordo com a moagem.	81
Figura 29 – Excedente de eletricidade na cogeração da usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.	81
Figura 30 – Eficiência exergética racional da cogeração na usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.....	82
Figura 31 – Irreversibilidade na cogeração da usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.	82
Figura 32 – Emissões de CO ₂ na cogeração da usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.	83
Figura 33 – Mapa com as cidades consideradas como local da planta de amônia (Pradópolis) e fornecedora adicional de bagaço (Guariba) ambas em roxo, e outras usinas da região sob raios maiores que 20 km em verde.	85
Figura 34 – Porcentagem de incremento do custo exergético unitário de transporte do bagaço em cinza (eixo direito) e potencial de produção de amônia (eixo esquerdo) de acordo com a variação do raio de transporte.....	86
Figura 35 – Custo exergético unitário, eficiência exergética racional e taxas de produção de amônia e CO ₂ para os cenários e configurações estudadas de acordo com os recursos de entrada e ciclo na planta de utilidades disponíveis: (a) gás natural + ciclo Rankine (b) bagaço e eletricidade + ciclo Rankine; (c) apenas bagaço + ciclo Rankine; (d) bagaço e gás natural + ciclo Rankine; (e) apenas bagaço + ciclo combinado; (f) bagaço e gás natural + ciclo combinado.	87
Figura 36 – Custos e receitas em USD/t _{NH3} considerados na análise incremental. Os valores de receitas de CO ₂ e custos relacionados ao transporte não são mostrados devido à baixa ordem de grandeza.	90

Figura 37 – Principais indicadores econômicos obtidos a partir do fluxo de caixa para cada configuração estudada, com planta de amônia alternativa operando por 200 dias.....	92
Figura 38 – Principais indicadores econômicos obtidos a partir do fluxo de caixa para cada configuração estudada, com planta de amônia alternativa operando por 340 dias.....	93
Figura 39 – Emissões de CO ₂ em t _{CO2} /t _{NH3} considerados na análise incremental. Emissões menores que 0,1 t _{CO2} /t _{NH3} não são mostradas.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de estimativa de moagem, produção de açúcar e etanol do ano-safra 2018-19 no Brasil.....	19
Tabela 2 - Reações na reforma a vapor de metano.....	30
Tabela 3 - Comparação de produção de amônia na literatura por meios alternativos utilizando biomassa.....	40
Tabela 4 – Etapas e reações do processo de gaseificação de biomassa.....	41
Tabela 5 - Comparação entre tipos de tecnologias de gaseificação.....	43
Tabela 6 – Dados utilizados para o cálculo do consumo específico, no que se refere ao diesel e ao bagaço úmido.....	71
Tabela 7 – Equacionamento do custo exergético unitário dos produtos de acordo com o combustível no gaseificado e na planta de utilidades.....	72
Tabela 8 – Dados utilizados para o cálculo do consumo específico, no que se refere ao gás natural, eletricidade, CO ₂ e amônia.....	73
Tabela 9 – Valores referentes aos combustíveis utilizados.....	74
Tabela 10 – Parâmetros econômicos adotados para os cenários analisados.....	76
Tabela 11 – Produção de açúcar, etanol, porcentagem de bagaço residual e excedente de eletricidade para a usina próxima à planta de amônia (Pradópolis) e para a usina fornecedora de bagaço residual adicional (Guariba).....	84
Tabela 12 – Parâmetros considerados na análise incremental para as configurações e cenários estudados. Valores em vermelho são negativos e indicam custos ou lucro incremental abaixo do cenário de referência.....	89
Tabela 13 – Emissões diretas e indiretas e evitadas de CO ₂ relacionadas à cogeração das usinas sucroalcooleiras, ao transporte de bagaço e às plantas de amônia, em t _{CO2} /t _{NH3}	95
Tabela 14 – Dados de moagem referentes ao ano safra 2018-2019 por cidade e nº de plantas por cidade até 2016.....	112

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. OBJETIVO GERAL.....	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. USINA SUCROALCOOLEIRA.....	24
3.2. UNIDADE DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA.....	27
3.2.1. Planta Tradicional.....	28
3.2.1.1. Produção de <i>Syngas</i> via SMR.....	29
3.2.1.2. Purificação <i>Syngas</i>	31
3.2.1.3. Produção de Amônia.....	34
3.2.2. Planta de Utilidades.....	37
3.2.3. Plantas Alternativas.....	38
3.2.3.1 O processo de gaseificação.....	40
3.2.3.2 Tecnologias de gaseificação.....	42
3.2.3.3 Gaseificação de bagaço para produção de amônia.....	44
3.3. ANÁLISE EXERGÉTICA.....	46
3.3.1. Introdução.....	46
3.3.2. Balanço exergético, componentes da exergia e eficiência exergética.....	46
3.4. ANÁLISE EXERGOECONÔMICA.....	50
3.4.1. Introdução.....	50
3.4.2. Balanço de Custos.....	51
3.4.3. Critérios de partição com base exergética.....	52
3.4.3.1. Método da igualdade.....	54
3.4.3.2. Método da extração.....	54
3.5. TRANSPORTE DE BIOMASSA.....	56

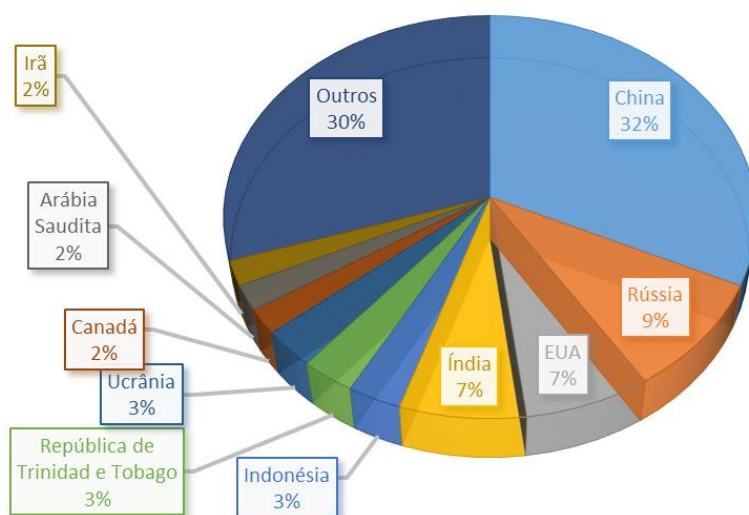
3.6. ANÁLISE ECONÔMICA	59
3.6.1. Valor Presente Líquido (VPL)	60
3.6.2. Retorno de Investimento (ROI).....	61
3.6.3. Taxa Interna de Retorno (TIR) e Taxa Interna de Retorno Modificada (TIRM)	62
3.6.4. Análise Incremental.....	63
4. DESCRIÇÃO DE SISTEMAS E MODELAGEM	63
4.1. USINA SUCROALCOOLEIRA E CONFIGURAÇÕES DE COGERAÇÃO	64
4.2. TRANSPORTE DE BAGAÇO RESIDUAL.....	68
4.3. CONFIGURAÇÕES DE PLANTA DE AMÔNIA	71
4.4. ANÁLISE ECONÔMICA	73
4.4.1. Análise Incremental.....	74
4.4.2. Análise de Fluxo de Caixa	75
4.5. ANÁLISE DE EMISSÕES DE CO ₂	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
5.1. COGERAÇÃO DA USINA SUCROALCOOLEIRA.....	79
5.2. TRANSPORTE DE BAGAÇO RESIDUAL.....	84
5.3. PRODUÇÃO DE AMÔNIA.....	86
5.4. ANÁLISE ECONÔMICA	88
5.5. ANÁLISE DAS EMISSÕES DE CO ₂	94
6. CONCLUSÃO.....	97
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICE A – LISTA DE CIDADES PRODUTORAS DE CANA E MOAGEM	112
APÊNDICE B – ETAPAS E PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO DO POTENCIAL DE AMÔNIA E DO BAGAÇO DISPONÍVEL APÓS O TRANSPORTE DE BIOMASSA	116
B.1 – USINA SUCROALCOOLEIRA E POTENCIAL DE AMÔNIA	116
B.2 – TRANSPORTE DE BAGAÇO RESIDUAL.....	117

1. INTRODUÇÃO

A indústria de fertilizantes possui uma importância histórica para a sociedade, visto que são utilizados cerca de 35% de compostos químicos nos alimentos consumidos pela humanidade (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL, 2017). Em 2019 o valor importado de fertilizantes totalizou US\$ 9,10 bilhões enquanto em 2020, o montante foi de US\$ 7,2 bilhões (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2021; GOTTENS, 2021)

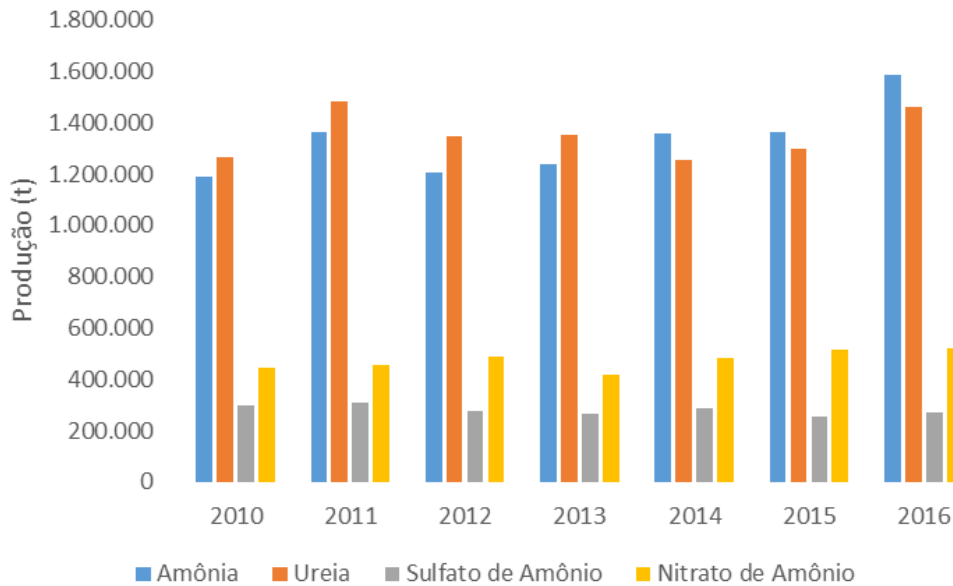
Dentro deste segmento, destaca-se o setor de fertilizantes nitrogenados, sendo China, Rússia, Índia e Estados Unidos responsáveis por 55% do montante produzido no mundo, conforme mostrado na Figura 1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL, 2018). Dos fertilizantes nitrogenados, destacam-se: amônia, ureia, sulfato de amônio e nitrato de amônio. A evolução da produção destes no Brasil é apresentada na Figura 2, na qual percebe-se um crescimento na produção de amônia e ureia, enquanto o sulfato de amônio e o nitrato de amônio possuem índices de produtividade praticamente constantes ao longo dos anos.

Figura 1 - Principais países produtores de fertilizantes nitrogenados.



Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal (2018).

Figura 2 - Perfil da produção de fertilizantes nitrogenados no Brasil



Fonte: Associação Brasileira da Indústria Química (2018).

Dessa maneira, o Brasil se constitui em um grande importador de fertilizantes nitrogenados, chegando a importar um volume de cerca de 8,7 milhões de toneladas em 2017, sendo que o país é considerado o maior importador de ureia do mundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL, 2018; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2017). Ainda segundo Manente e Marino (2020), cerca de 80-90% dos fertilizantes nitrogenados consumidos no Brasil são importados. Isso deixa o país suscetível às variações de preço no mercado internacional devido aos preços do gás natural e óleo, que são os principais insumos para produção de fertilizantes, bem como de fatores logísticos e custos de transporte. (HERNANDEZ E TORERO, 2011). O gás natural chega a representar entre 60% a 70% dos custos de produção para a indústria de fertilizantes nitrogenados (MANENTE E MARINO, 2020).

A amônia é um dos compostos químicos mais utilizados no mundo, principalmente para a produção de fertilizantes. Ela é obtida a partir da síntese direta de gás nitrogênio e hidrogênio, sendo o primeiro encontrado em abundância na atmosfera e o segundo obtido convencionalmente pela reforma a vapor de metano. (FRATTINI et al., 2016). A produção mundial se encontra na faixa de 109 milhões de toneladas por ano, gerando cerca de 290 milhões

de toneladas de CO₂ (GILBERT et al. 2009; FRATTINI et al., 2016) e com uma elevada demanda energética primária global, na faixa de 1,2% (AHLGREN et al., 2008).

No Brasil, pode-se perceber um aumento na produção de amônia de 2013 a 2016 pela Figura 2, sendo ainda a capacidade de produção instalada no país em 2017 correspondente a 1.583.650 toneladas de amônia (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2017).

Tendo em vista uma tendência de diminuição de uso de combustíveis não-renováveis com o objetivo de diminuir a emissão de gases de efeito estufa, diversos estudos têm sido realizados visando expandir o conhecimento acerca de fontes e processos alternativos na produção de amônia, utilizando como fontes alternativas a energia solar (MICHALSKY; PFROMM, 2011; MICHALSKY et al., 2012), eólica (MORGAN; MANWELL; MCGOWAN, 2014) e plasma (PENG et al., 2018). Há também um grande destaque para a gaseificação de biomassa de diversos tipos para produção de amônia: madeira (ANDERSSON; LUNDGREN, 2014; ARORA et al., 2017; GILBERT et al., 2014; SARKAR; KUMAR; SULTANA, 2011; TOCK; MARÉCHAL; PERRENOUD, 2014), bagaço de cana-de-açúcar (FLÓREZ-ORREGO, 2018), palha de salgueiro (AHLGREN et al., 2008) e palmeira africana (BARRIOS et al., 2017).

A gaseificação teve seus primórdios em 1792 com o objetivo de produzir gás de síntese (*syngas*) para iluminar as cidades a partir do carvão. Ao final dos anos de 1920, já existiam 1200 plantas de gaseificação operando nos Estados Unidos (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005). Trata-se de um processo termoquímico de conversão de fonte de combustível à base de carbono em gás combustível por meio de agentes gaseificadores, como o CO₂ e cujos produtos principais são o CO e o H₂, utilizados tanto para geração termelétrica como para atender demandas térmicas, ou ainda são convertidos em hidrocarbonetos líquidos (BREMAUD et al., 2005; CODA et al., 2007; MA et al., 2011). Em escala industrial, ela pode ser especificada em três importantes processos: (MAHINPEY; GOMEZ, 2016)

- Reações de pirólise: reações acima de 700 °C, envolvendo combustíveis sólidos e reações complexas, com a formação de char e voláteis, além da produção de tar quando os voláteis são liquefeitos a baixas temperaturas.
- Reações de oxidação: São exotérmicas, sendo o char e os voláteis queimados com O₂ para a produção de CO₂ e CO.
- Reações de redução: char, tar e hidrocarbonetos são gaseificados com CO₂ para a produção do *syngas* por meio de reações endotérmicas com o calor advindo das reações de oxidação.

A produção de fertilizantes nitrogenados e amônia a partir da gaseificação de biomassa pode promover reduções consideráveis em gases de efeito estufa, como já foi demonstrado por meio da Análise de Ciclo de Vida (do inglês: *Life Cycle Assessment* – LCA) do uso da energia e impactos ambientais (AHLGREN et al., 2008, AHLGREN et al., 2010; GILBERT; THORNLEY, 2010). Reduções nas emissões de gases de efeito estufa da ordem de 65% foram encontradas por Gilbert et al., (2014), enquanto diversos trabalhos encontraram uma quantidade mínima ou mesmo negativa de emissões de CO₂ em função da amônia produzida (AHLGREN et al., 2008; GILBERT et al., 2014; SARKAR; KUMAR; SULTANA, 2011; TOCK; MARÉCHAL; PERRENOUD, 2014).

Uma vez que a gaseificação de biomassa é realizada a partir de resíduos de produção de um produto primário, é importante pensar em uma produção combinada de produtos a partir de uma escolha adequada de localização de planta que contenha gaseificação em local próximo à usina do produto primário, reduzindo assim eventuais custos com transporte.

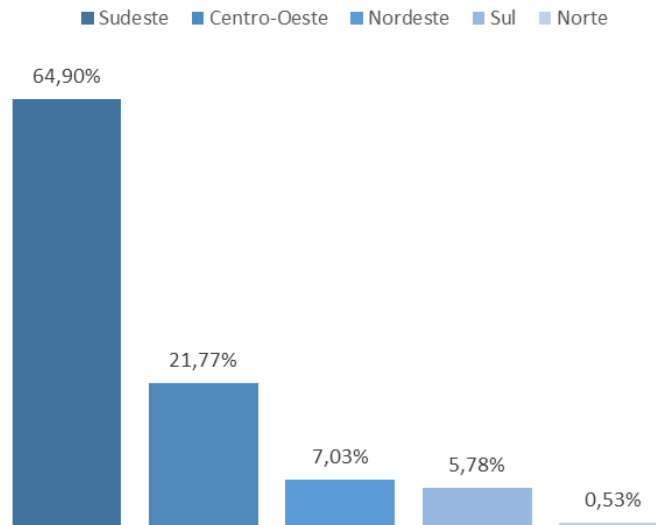
Na região Sudeste do Brasil, há um grande potencial de geração combinada de recursos provenientes da indústria sucroalcooleira, que possui cerca de 65% de toda a moagem de cana no país, além de 74% da produção de açúcar e 58% da produção de etanol, sendo o estado de SP com produção de cerca de 14 bilhões de litros de etanol. Os dados por região são mostrados na Tabela 1 e na Figura 3 (COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO, 2018). O fato de o estado de São Paulo ser um dos maiores produtores se deve a melhorias contínuas realizadas desde a década de 1970, sendo alvo de políticas públicas que impulsionaram o setor da cana na época, como o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) (RODRIGUES; MORAES; BACHA, 2012).

Tabela 1 - Dados de estimativa de moagem, produção de açúcar e etanol do ano-safra 2018-19 no Brasil.

Região	Moagem (Milhões de tc/ano)	% moagem	Produção açúcar (x1000 t)	% Produção de açúcar	Produção de etanol (milhões de litros)	% Produção de Etanol
Sudeste	412,4	64,9%	25.385,1	74,1%	17.539,8	57,7%
Centro-Oeste	138,3	21,8%	3.843,6	11,2%	9.431,9	31,0%
Nordeste	44,7	7,0%	2.587,8	7,6%	1.728,7	5,7%
Sul	36,7	5,8%	2.374,0	6,9%	1.480,2	4,9%
Norte	3,3	0,5%	55,3	0,2%	230,2	0,7%
Total	635,4		34.245,8		30.410,8	

Fonte: Companhia Nacional do Abastecimento (2018).

Figura 3 - Porcentagem de Estimativa de Moagem de Cana no Brasil no Ano-Safra 2018-19.



Fonte: Companhia Nacional do Abastecimento (2018).

Dessa forma, de acordo com Ferreira-Leitão et al. (2010), o Brasil produziu 415 milhões de toneladas de resíduos advindos da cana-de-açúcar, sendo 194 milhões de toneladas de bagaço e 220 milhões de toneladas de palha em 2008. Os autores destacam ainda que o conteúdo energético contido nesses resíduos possui grande relevância para a produção de bioetanol, uma vez que um terço da energia total da planta de cana-de-açúcar está contida no bagaço, enquanto mais um terço também é verificado na palha de cana. Vale ressaltar que uma parte desses resíduos deve permanecer no campo (no caso da palha – 50%) para evitar erosão e outra parte relacionada ao bagaço deve ser cogenerada para geração termelétrica, além de atender demandas térmicas do processo de produção de etanol de 1ª geração. (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010).

Com relação ao bagaço, Flórez-Orrego e Oliveira Junior, (2015a) modelaram uma planta de geração de etanol e açúcar, encontrando uma relação entre o fluxo de cana que entra no processo e a quantidade de bagaço residual que sai dele. Define-se bagaço residual como sendo aquele em que não haverá outro tipo de uso dentro do processo produtivo de etanol/açúcar, sendo apenas considerado resíduo do processo.

Tendo em vista que o estado de São Paulo detém o maior número de usinas sucroalcooleiras do Brasil, pode-se estimar que há uma oportunidade a ser estudada quanto ao aproveitamento dos resíduos oriundos deste tipo de usina na produção de produtos de maior valor agregado se comparados com a convencional produção de eletricidade na cogeração da usina sucroalcooleira. Dentre essas oportunidades, destaca-se a produção de amônia por meio de gaseificação de bagaço, que pode diminuir o uso de recursos não-renováveis na cadeia de

produção de fertilizantes, além de ser possível realizar a captura de carbono da atmosfera e conversão de CO₂ em produto comercializável (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

A utilização apenas de recursos renováveis e rotas alternativas como a gaseificação pode não ser uma alternativa viável no médio-curto prazo, uma vez que o processo convencional de produção de amônia utiliza gás natural como combustível de alimentação de processo via reforma a vapor de metano, e o seu preço de mercado aliado à sua conveniência de estado de desenvolvimento tecnológico do processo são fatores que vão de encontro ao uso apenas de renováveis.

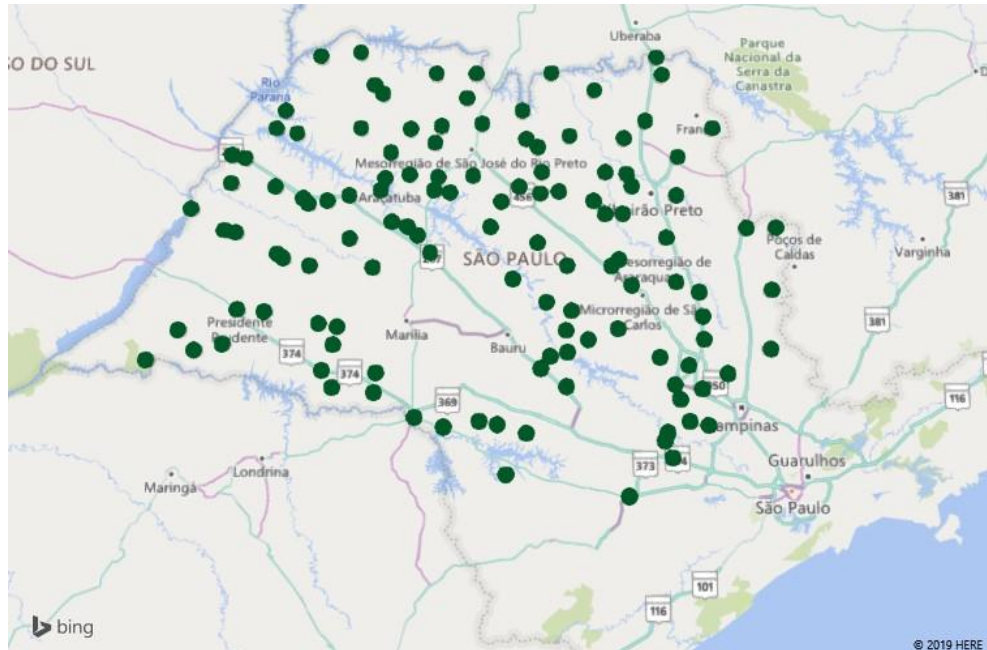
Dessa forma, o estado de São Paulo também se apresenta vantajoso quanto ao uso de gás natural, uma vez que o gasoduto Brasil-Bolívia (GASBOL) atravessa o estado vindo do Mato Grosso do Sul e termina no Paraná, contando ainda com ramificações dentro do estado. Os mapas indicados na Figura 4 evidenciam a localização do gasoduto e das cidades produtoras de cana, o que pode ser benéfico para o aproveitamento de parte desta fonte de energia em processos relacionados a este tipo de indústria.

Baseado no impacto ambiental já citado pela indústria de amônia e a demanda deste insumo na produção de fertilizantes nitrogenados no Brasil, bem como na disponibilidade de biomassa no país, a importância deste estudo torna-se relevante do ponto de vista energético, econômico e ambiental, na medida em que busca comparar rotas convencionais (utilizando gás natural apenas) com rotas alternativas (utilizando gaseificação de bagaço e eletricidade ou gás natural ou gás de síntese a partir do bagaço), além de adicionar elementos geográficos e dados de produção de usinas sucroalcooleiras, o que complementa trabalhos anteriores dedicados a este tema, como por exemplo, Flórez-Orrego (2018). Adicionalmente, Flórez-Orrego (2018) enfatiza que um estudo não-convencional para a produção de fertilizantes sintéticos pode representar um importante caminho para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos para serem usados no futuro.

Por fim, a área relacionada à produção de amônia a partir de fontes renováveis representa uma grande oportunidade para futuras aplicações além dos fertilizantes, como por exemplo sendo um promissor combustível em diversos setores da economia (marítimo, automobilístico, etc.), o que pode gerar uma demanda deste produto no futuro nessas áreas. Portanto o estudo de formas de se produzir amônia é importante na estimativa de custos, identificação de ineficiências e desenvolvimento de processos eficientes, que estejam alinhados às metas globais de redução de emissões estabelecidas por convenções internacionais como o Acordo de Paris em 2016, além de, para o cenário brasileiro, poder representar uma oportunidade de reduzir o déficit proporcionado pelas importações de fertilizantes

nitrogenados, reduzindo assim a dependência de mercados externos e que estão sujeitos à volatilidade de preços e variações cambiais.

Figura 4 - Localização das cidades com moagem de cana no estado de São Paulo (acima) e localização do gasoduto GASBOL e suas ramificações (abaixo)



Gasoduto no Estado de SP e áreas de concessão



Fonte: Próprio Autor; Research Centre for Gas Innovation e Grupo de Pesquisa em Bioenergia (2019).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é simular diferentes ciclos de cogeração na usina sucroalcooleira e interpretar análises de diferentes tipos de configurações de usinas de produção de amônia, comparando dois cenários principais: um convencional, no qual o bagaço advindo da cogeração de usinas sucroalcooleiras é utilizado para gerar excedente de eletricidade e a amônia é produzida utilizando reforma a vapor de metano; outro alternativo, com diferentes configurações que consideram a gaseificação do bagaço residual, sendo necessária a avaliação do transporte deste de usinas nas proximidades para elevar a produção de amônia.

Com isso, pretende-se avaliar e comparar os cenários a partir de análise exergética e econômica, visando a obtenção dos custos exergéticos unitários dos produtos e subprodutos da produção de amônia e parâmetros econômicos, como o Valor Presente Líquido (VPL), Retorno de Investimento (ROI – do inglês “*Return of Investment*”) e Taxa Interna de Retorno Modificada (TIRM), além das emissões de gases de efeito estufa (GEE) por configuração. Este trabalho utiliza ciclos de potência na cogeração da usina sucroalcooleira com temperatura e pressão de vapor supersaturado acima de valores convencionais utilizados na literatura (22 bar/300 °C), o que eleva a quantidade de bagaço residual que pode ser utilizada na gaseificação. Além disso, há a consideração do fator geográfico, com dados de produção de usinas sucroalcooleiras no estado de São Paulo, e a conseqüente compra de bagaço de usinas próximas à localidade definida para a planta de amônia, bem como o transporte da biomassa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a melhor localidade para a instalação de planta de produção de amônia, bem como o transporte de bagaço visando maximizar a produção.
- Analisar os cenários convencional e alternativos para produção de amônia através da interpretação de diferentes indicadores, sob o ponto de vista exergético, econômico e de emissões de CO₂ geradas.
- Simular ciclos de cogeração na usina sucroalcooleira visando obter as quantidades de eletricidade excedente ou bagaço residual, sendo o último utilizado para produção de amônia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção têm o objetivo de revisar os conceitos e teorias relacionados aos sistemas analisados neste trabalho. Assim, a seção 3.1 traz aspectos relacionados à usina sucroalcooleira, enquanto a seção 3.2 descreve o processo de obtenção de amônia por meios convencionais e alternativos. Nas seções 3.3 e 3.4, os conceitos relacionados à análise exergética e exergoeconômica são revisados. A seção 3.5 se refere a custos, raios de transporte e emissões de CO₂ relacionados ao transporte de biomassa e, finalizando o capítulo, uma revisão sobre os parâmetros econômicos utilizados na tomada de decisões de projeto é mostrada na seção 3.6.

3.1. USINA SUCROALCOOLEIRA

Os derivados de cana-de-açúcar ocupam um lugar de destaque no cenário de produção energética brasileira. Muito se deve ao histórico do Brasil, com programas de incentivo ao consumo de etanol no país, como o PROALCOOL, criado por decreto governamental em 1975, o que acabou resultando em grandes avanços para o setor sucroalcooleiro na busca por qualidade e eficiência em seus processos. Dentre esses avanços, podem ser citados o desenvolvimento de motores a álcool e o uso de vinhaça como fertilizante (fertirrigação) (CORTEZ et al, 2016)¹.

Segundo Companhia Nacional do Abastecimento² (2008 apud CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2012), até 2008, cerca de 70% do número de plantas de etanol chamadas anexas, onde ocorre a produção de etanol e açúcar, eram responsáveis por valores na faixa de 85% da moagem nacional. Isso é um reflexo da adequação das usinas ao longo do tempo, que desenvolveram o chamado “modelo brasileiro”, que produz simultaneamente açúcar e etanol em larga escala, tendo em vista criar um mix favorável ao setor de acordo com as demandas e oportunidades do mercado (CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2012).

A configuração mais comum de plantas de produção de etanol faz uso de ciclos Rankine na cogeração, utilizando caldeiras com queima de bagaço e gerando vapor sob pressões e temperaturas da ordem de 20 bar e 300 °C, com o objetivo de suprir as demandas energéticas

1 Informação fornecida por Cortez et al em apresentação para o evento “Proálcool, universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro”. São Paulo, 2016.

2 COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Brasil). Perfil do setor do açúcar e do álcool no Brasil. Brasília: CONAB, MAPA, 76 p. 2008.

da planta, produzindo bagaço residual e eletricidade (MACEDO; SEABRA; SILVA, 2008). Normalmente, uma tonelada de cana de açúcar produz cerca de 280 kg de bagaço (50% de umidade), resultando em cerca de 500 kg de vapor gerado a partir da queima do bagaço na caldeira (DANTAS FILHO, 2009).

Apesar disso, encontram-se na literatura simulações de diversos tipos de pressão e temperaturas que podem variar de 22 bar e 300 °C até condições supercríticas da água (ENSINAS et al., 2009; PELLEGRINI, 2009). Pellegrini (2009) estudou sistemas de cogeração com 42 bar/400 °C, 67 bar/480 °C e 100 bar/520 °C, que envolviam ainda integração térmica com os processos de moagem, o que gerou uma redução no consumo de vapor de 490 kg_{vapor}/tc para 392 kg_{vapor}/tc. Os ciclos utilizados por Pellegrini (2009) envolveram ciclos Rankine com turbina de contrapressão ou com turbinas de condensação, visando maximizar o excedente de eletricidade gerado, além de condições de vapor supercrítico (300 bar/600 °C, limitado a demanda de vapor abaixo de 320 kg_{vapor}/tc) e gaseificação integrada de biomassa. A demanda de energia elétrica e mecânica utilizada por Pellegrini (2009) foi de 30 kWh/tc. Ensinas et al. (2009) também possui dados referentes a comparação de uso de integração térmica e redução de demanda de vapor, sendo suas configurações dotadas de vapor a 22 bar/300 °C e demanda elétrica de 28 kWh/tc, com demanda de vapor de 540 kg_{vapor}/tc e 278 kg_{vapor}/tc considerando sem e com integração térmica, respectivamente. Pina et al. (2017) utilizaram condição de 100 bar/530 °C para vapor supercrítico, no qual foram analisados casos de usinas com e sem integração térmica considerando os dois tipos de casos de usinas sucroalcooleiras: a usina autônoma, cuja produção está voltada a 100% de etanol e a usina anexa, que produz tanto etanol como açúcar. Os autores adotaram o mix de produção em 50% de etanol e 50% de açúcar. Utilizando-se de turbinas de contrapressão, a demanda de vapor variou da faixa de 465 kg_{vapor}/tc sem integração térmica para 300 kg_{vapor}/tc com integração térmica, considerando uma demanda elétrica de 28 kWh/tc. Modesto et al. (2016) utilizaram 80 bar/500 °C para turbina de condensação e extrações, assumindo uma demanda de vapor de 228 kg_{vapor}/tc e demanda elétrica de 15 kWh/tc enquanto Guerra et al. (2014) utilizaram configurações de turbina de condensação e extração com vapor na condição de 67 bar/480 °C e 100 bar/520 °C visando estudar os efeitos de reaquecimento e regeneração na cogeração de eletricidade. Por último, de acordo com Caldema [2020], algumas das principais usinas sucroalcooleiras operam com pressões variando entre 42 e 67 bar e temperaturas de vapor superaquecido entre 420-530 °C.

A Figura 5 esquematiza as etapas de produção de etanol e açúcar para usinas do tipo anexa, sendo a seta tracejada referente à mudança no processo para usina autônoma. Primeiramente, a cana deve passar pelas etapas relacionadas à agricultura, que consiste no

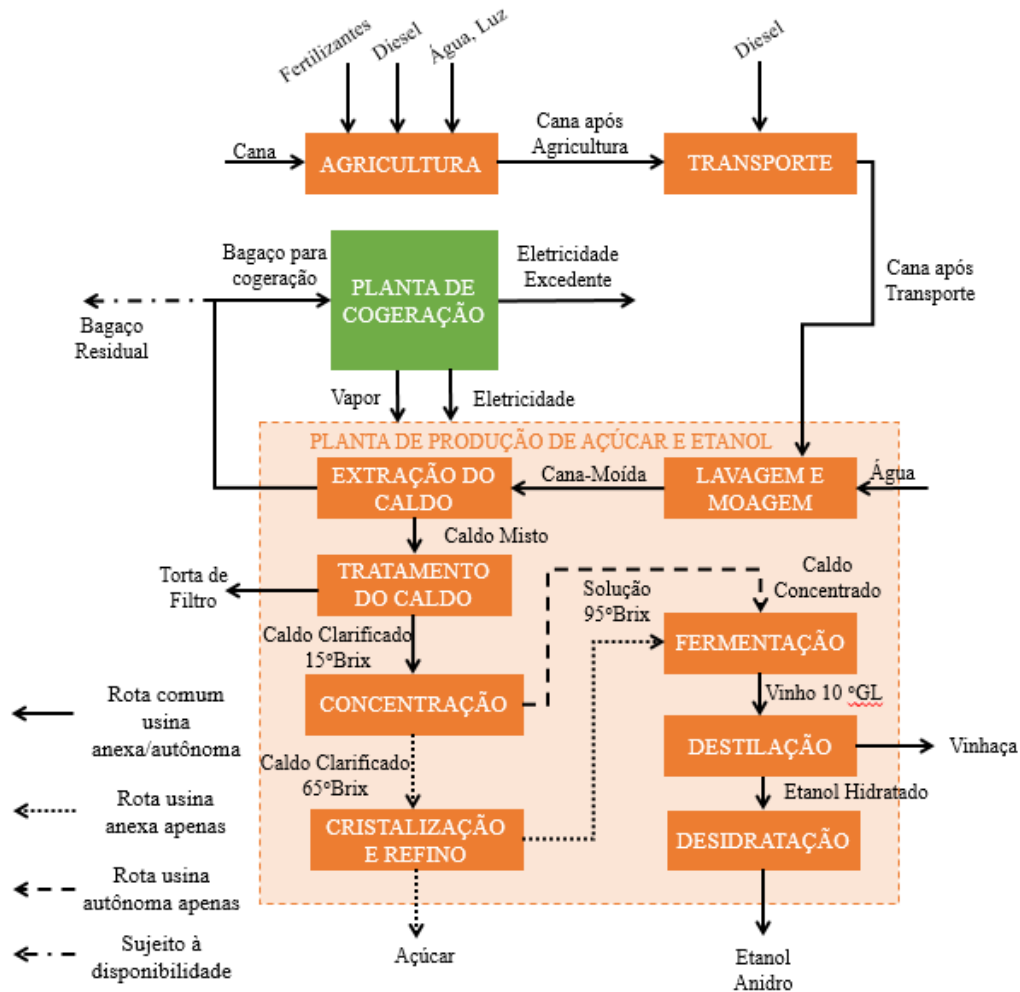
preparo do solo e fertirrigação, finalizando com a colheita mecanizada, conforme as disposições da Lei Estadual nº 11.241 de 19 de setembro de 2002 (DANTAS FILHO, 2009). Em seguida, segundo Macedo, Leal e Silva³ (2004 apud DANTAS FILHO, 2009) a cana colhida deve ser transportada a distâncias menores que 20 km para a usina, sendo também submetida à caracterização da amostra, com a consequente obtenção do teor de sacarose aparente, porcentagem de sólidos solúveis e o teor de fibra da cana, sendo este último um indicativo da quantidade de bagaço disponível após a extração de caldo. (DANTAS FILHO, 2009).

A cana, já dentro da usina de açúcar e etanol, deve ser submetida à lavagem e moagem, visando, respectivamente, a limpeza de impurezas do campo e a obtenção de cana triturada ou moída, de onde deverá ser extraído o caldo em etapa posterior, através de moendas compostas de conjuntos de rolos de cilindros metálicos (DANTAS FILHO, 2009; DIAS et al., 2015). É da etapa de extração de caldo que advém o bagaço de cana a ser utilizado como combustível nas caldeiras da planta de cogeração da usina sucroalcooleira. (DANTAS FILHO, 2009; DIAS et al., 2015; PALACIOS-BERECHE, 2014).

Por fim, o caldo passa por etapas de tratamento, com aquecimento e adição de cal (DIAS et al., 2015), seguido da etapa de concentração, onde o teor de açúcar de sacarose é elevado de 15 °Brix para 65 °Brix (DIAS et al., 2015), visando a produção de açúcar nas etapas seguintes (cristalização e refino). Para a produção de etanol, o caldo advindo da cristalização e refino sob 95 °Brix deve ser misturado com caldo clarificado e xarope, para adentrar nas etapas seguintes (fermentação, destilação e desidratação), sendo obtido o etanol anidro (DIAS et al., 2015; FLÓREZ-ORREGO et al., 2015b; PELLEGRINI; OLIVEIRA JUNIOR, 2011).

³ MACEDO, I. C.; LEAL, M. R. L. V.; SILVA, J. E. A. R. **Balanco das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 2004.

Figura 5 - Etapas de produção de etanol e açúcar considerando usina anexa e usina autônoma.



Fonte: Flórez-Orrego et al. (2015b) e Dias et al. (2015).

3.2. UNIDADE DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA

De acordo com Flórez-Orrego e Oliveira Junior, (2015a), as plantas de produção de amônia podem ser divididas em 4 partes: produção de gás de síntese, também chamado de *syngas*, purificação de *syngas*, produção de amônia e sistema de utilidades. O *syngas* é um gás combustível, com PCI na faixa de 4 a 13 MJ/Nm³ e cuja composição contém em grande parte H₂, CO₂, CO e CH₄ (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

Para que se atinja o objetivo principal desta planta, que é a produção de amônia, é fundamental que seja produzido o gás hidrogênio a fim de satisfazer a proporção estequiométrica de hidrogênio para nitrogênio 3:1.

Considerando a produção de H₂ a partir de combustíveis com hidrocarbonetos, as principais tecnologias empregadas são, segundo Flórez-Orrego (2018): a reforma de metano

com vapor (SMR – do inglês: “*Steam Methane Reforming*”), a reforma auto térmica (ATR – do inglês: “*Auto Thermal Reforming*”) e a oxidação parcial (POX – do inglês: “*Partial Oxidation*”).

Cada um dos processos anteriores tem sua especificidade e taxa de produção de H₂ e CO, o que vai alterar a tríade produção de H₂-custo do processo-emissões de gases de efeito estufa. O SMR produz maiores quantidades de H₂, não requer O₂ e trabalha em temperaturas mais baixas comparado com os outros dois, o que o torna mais barato. Entretanto, este apresenta os mais elevados índices de emissões dentre os três. ATR pode ser realizado sob temperaturas e pressões mais baixas que o POX, entretanto possui elevados custos devido à sua limitada experiência comercial. Ambos ATR e POX possuem como requisitos uma unidade de separação de ar visando a produção de O₂ puro, o que encarece essas duas últimas alternativas perante o SMR (HOLLADAY et al., 2009).

A seguir, serão descritos os processos empregados por uma planta tradicional, ou seja, que utiliza tanto como combustível de alimentação da planta química como da planta de utilidades o gás natural e em seguida serão destacadas as diferenças de processos para uma planta alternativa, alimentada principalmente por bagaço. Por fim, será explicado o funcionamento da planta de utilidades considerando ambas as abordagens, bem como serão comentados os tipos de solventes utilizados na etapa de purificação de *syngas*.

3.2.1. Planta Tradicional

De acordo com Giddey, Badwal e Kulkarni (2013), a planta tradicional de produção de amônia segue o processo Haber-Bosch, cujo nome é dado em homenagem aos cientistas Fritz Haber e Carl Bosch, que ganharam prêmio Nobel devido à descoberta que fizeram, além do desenvolvimento industrial consequente de seus trabalhos.

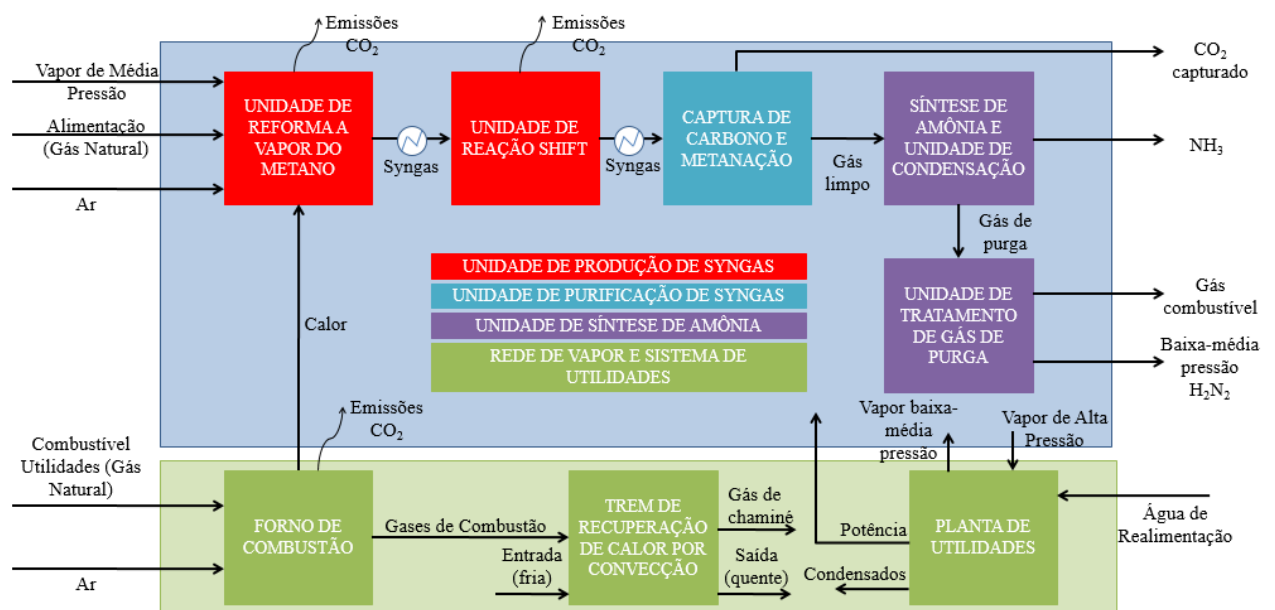
A maior fonte de energia é proveniente de combustíveis fósseis, normalmente gás natural para o caso do SMR. Quanto aos custos e investimentos necessários, Bartels (2008) encontrou custo capital variando de 72,79 a 81,53 USD/t_{NH3} para uma produção de 2000 t_{NH3}/dia, sendo a variação decorrente do uso de sistema de captura e armazenamento de carbono (CCS – do inglês, “*Carbon Capture and Storage*”). Bartels (2008) também relatou uma redução no custo capital de cerca de 21,5% ao se elevar a produção de 1000 t_{NH3}/dia para 2200 t_{NH3}/dia, sendo que de 20 a 30% do custo total é devido ao *loop* de síntese de amônia. Appl⁴ (1999 apud

⁴ APPL, M., **Ammonia: Principles and Industrial Practice**. New York: Wiley-VCH Verlag, 1999. 310 p.

FLÓREZ-ORREGO, 2018) descreveu um valor de custo capital de 85,58 USD/ t_{NH_3} para uma planta de 1800 t_{NH_3} /dia. Já Maung et al. (2012) relataram custos capitais que podem variar de 124 USD/ t_{NH_3} a 86 USD/ t_{NH_3} para produção na faixa de 1517,65 t_{NH_3} /dia a 4411,77 t_{NH_3} /dia, respectivamente. Em relação ao custo relacionado à operação e manutenção (O&M), Maung et al. (2012) fez uma distinção entre plantas de pequena escala e larga escala, sendo o custo de O&M de 40 USD/ t_{NH_3} para as primeiras e 30 USD/ t_{NH_3} para as segundas. Assim, considerando plantas de pequena escala da ordem de 10-150 t_{NH_3} /dia e as de larga escala como sendo acima de 1000 t_{NH_3} /dia, o custo total da planta de amônia com reforma a vapor de metano variou de 400 a 600 USD/ t_{NH_3} .

A esquematização do processo é mostrada na Figura 6, enquanto que os detalhes referentes a cada etapa serão descritos nos tópicos a seguir.

Figura 6 - Esquematização de uma planta convencional de produção de amônia.



Fonte: Flórez-Orrego (2018)

3.2.1.1. Produção de Syngas via SMR

Na etapa de produção do *syngas*, o gás natural necessita primeiramente passar por um processo de dessulfurização, no qual o combustível é aquecido a 400 °C e reagido com H_2 , resultando em sulfeto de hidrogênio (H_2S). Catalisadores de cobalto-molibdênio ou níquel-molibdênio são utilizados neste processo (AASBERG-PETERSEN et al., 2011). As reações químicas que regem este processo são mostradas em R.3.1 e R.3.2. Por fim, o H_2S é removido

ao ser reagido com óxido de zinco (ZnO), que é regenerado e reutilizado no processo e cuja reação química se encontra em R.3.3 (FLÓREZ-ORREGO, 2018).



Em seguida, o gás natural passa por um pré-reformador, que opera a temperaturas abaixo de 700 °C segundo Appl⁵ (2012 apud FLÓREZ-ORREGO, 2018), e tem como objetivo converter metano, compostos de carbono com cadeias grandes e vapor em outro composto com os mesmos constituintes, porém com uma conversão dos hidrocarbonetos mais pesados em mais leves, visando reduzir o uso de vapor no reformador primário.

Com isso, o combustível de alimentação da planta irá entrar no primeiro reformador aquecido com o calor advindo de um forno radiante cujo combustível é também o gás natural. Dentro do reformador ocorrem as reações R.3.4-R.3.8, sendo que, segundo Maxwell⁶ (2004 apud FLÓREZ-ORREGO, 2018) a mistura de gás natural entra nele a 580 °C sob uma pressão que pode variar entre 7 e 35 bar, que é a pressão da linha de vapor retirada de uma turbina a vapor de extração. As reações são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Reações na reforma a vapor de metano

Nome	Reação	
Reação de reforma a vapor	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$(\Delta H_{298K}^0 = 296 \text{ kJ/mol})$ (R.3.4)
Reação de reforma a seco	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	$(\Delta H_{298K}^0 = 165 \text{ kJ/mol})$ (R.3.5)
Reação homogênea de água ou gás shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$(\Delta H_{298K}^0 = -41 \text{ kJ/mol})$ (R.3.6)
Reação Boudouard	$2CO \rightarrow C + CO_2$	$(\Delta H_{298K}^0 = -173 \text{ kJ/mol})$ (R.3.7)
Decomposição catalítica do metano	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	$(\Delta H_{298K}^0 = 75 \text{ kJ/mol})$ (R.3.8)

Fonte: Flórez-Orrego (2018).

Após o primeiro reformador, o gás resultante, que já é chamado de gás de síntese ou *syngas*, é reagido com ar pré-aquecido a uma temperatura de 540 °C em um reformador secundário sob pressões de cerca de 35 bar. Na saída, quase todo o metano foi convertido, podendo conter ainda 0,45% mol/mol em base seca no *syngas* (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

⁵ APPL, M. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. v. 11, cap. 2. Weinheim:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012.

⁶ MAXWELL, G. *Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes*, New York: Springer US, 2004.

Quanto ao tipo, este segundo reformador é um reformador autotérmico, onde a conversão dos suprimentos de entrada é realizada por meio de uma combinação de reações homogêneas seguidas de reações heterogêneas na presença de um catalisador (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

Por último, o processo envolvendo a produção de *syngas* consiste na realização da reação de *shift*, na qual se procura otimizar a produção de H₂ ao se utilizar CO e H₂O contidos no próprio *syngas*, por meio de um reator shift de alta temperatura (350 °C – 450 °C) com ferro-cromo como catalisador. A quantidade de CO é reduzida de aproximadamente 10% para 2,2% em base molar (FLÓREZ-ORREGO; OLIVEIRA JUNIOR, 2015a).

Ainda assim, o *syngas* deve sair desta etapa contendo menos de 1% base molar de CO. Dessa forma, utilizam-se dois reatores de shift, um a elevada temperatura, como já explicado anteriormente, e outro a baixa temperatura (~230 °C). O motivo disso é devido à conversão incompleta do CO ocasionada por um favorecimento cinético na reação R.3.7, em decorrência das elevadas temperaturas no primeiro reator. Ao final deste processo, o *syngas* passa por uma separação de excesso de vapor e é então resfriado a 35 °C, para seguir para a unidade de purificação (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

3.2.1.2. Purificação *Syngas*

A etapa de purificação de *syngas* consiste, segundo Maxwell⁷ (2004 apud FLÓREZ-ORREGO, 2018) em retirar os compostos que contém oxigênio da mistura de gases (CO, CO₂, O₂, H₂O), diminuindo a possibilidade de contaminação do catalisador pela formação de carbonatos de amônia e carbamatos.

Neste processo, o *syngas* advém da etapa de produção sob temperaturas próximas de 35°C e com uma composição aproximada de 60,9% de H₂, 20,3% de N₂ e 17,7% de CO₂ em base molar, sendo o restante formado por vapores não condensados, argônio e metano. (FLÓREZ-ORREGO; OLIVEIRA JUNIOR, 2015a).

O *syngas* deverá passar por um processo de captura de CO₂, que pode ser realizado utilizando-se jatos de água para “lavagem” do gás (“*water scrubbing*”), absorção por solvente em processo químico, como por exemplo mono-etanol-amina (MEA), metil-di-etanol-amina (MDEA) ou di-etanol-amina (DEA), ou ainda por absorção física, utilizando di-metil-éter de

⁷ MAXWELL, G. **Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes**, New York: Springer US, 2004.

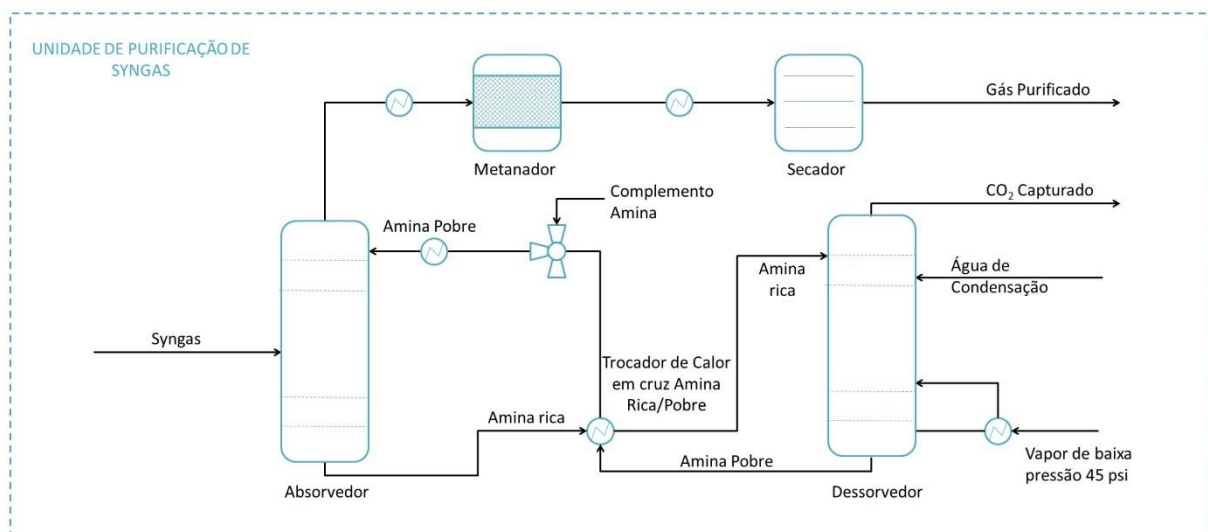
polietileno-glicol (DEPG), conhecido comercialmente como Selexol (EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURERS' ASSOCIATION, 2000; FLÓREZ-ORREGO, 2018).

Em relação ao uso de processo químico, este pode ser empregado utilizando-se DEA, MEA ou MDEA. Utilizar soluções líquidas de alcanolaminas se tornou uma técnica largamente utilizada para a captura de CO₂. Entretanto, vale ressaltar que utilizá-los demanda muita energia com a etapa de regeneração de aminas líquidas, além da baixa eficiência de absorção e a possibilidade de corrosão na planta com o passar do tempo. (XU et al., 2019).

Widger et al. (2019) destacam que a rapidez para a implementação dos processos envolvendo soluções alcalinas de aminas se deve ao fato de já existirem diversos casos de aplicação, além do conhecimento de requerimentos regulatórios e os sistemas já existentes são atrativos para a indústria. A implementação em larga escala deste tipo de tecnologia eleva o custo total da eletricidade em cerca de 85% (66 USD/tCO₂capt) considerando-se um custo em 20 anos (CIFERNO et al., 2009).

O esquema da captura de carbono envolvendo solvente químico está mostrado na Figura 7. Plantas que utilizam MEA chegam a capturar cerca de 90% de CO₂, devido à cinética química (CIFERNO et al., 2009) e também à sua baixa massa molar, que gera uma solução com alta capacidade de absorção de gases ácidos (MELLO, 2013).

Figura 7 - Esquemática da etapa de captura de carbono por meio de processo químico.



Fonte: Flórez-Orrego (2018) e Ciferno et al. (2009).

Por meio deste processo, o *syngas* resultante da unidade de produção entra em uma primeira coluna denominada “Absorvedor”, onde 99,7% do CO₂ reage com o solvente,

resultando em uma linha de saída de amina rica em CO₂, enquanto que o *syngas* vai para o metanador. Em seguida, a solução rica é aquecida e expandida a 93 °C e 2 bar, respectivamente (FLÓREZ-ORREGO; OLIVEIRA JUNIOR, 2015a).

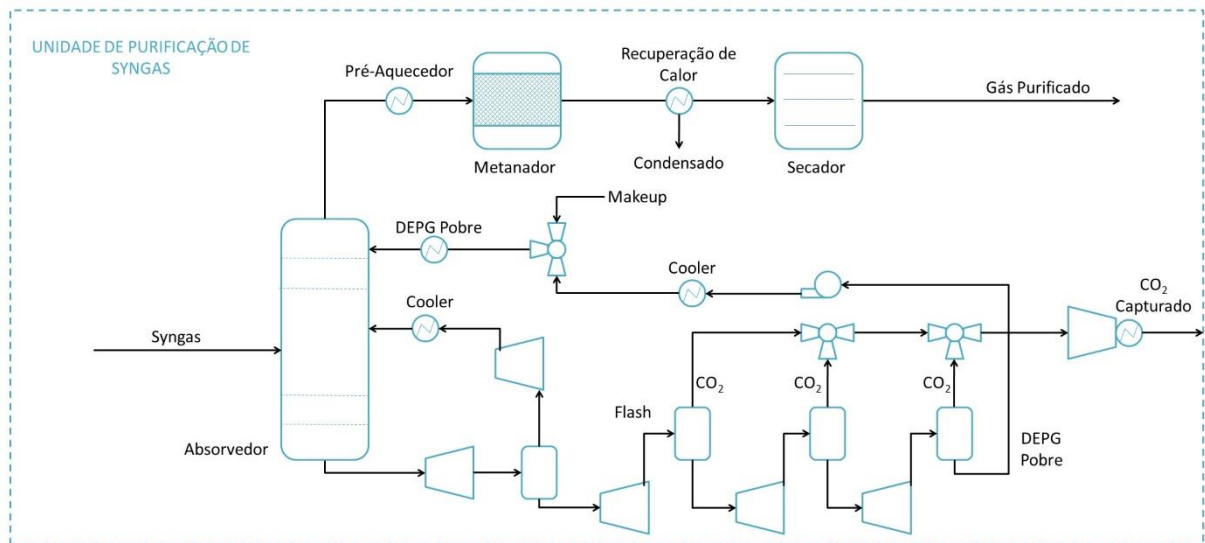
A reação reversa e a conseqüente captura de CO₂, além da recuperação do solvente (92,3% de remoção do CO₂), irão ocorrer na segunda coluna, denominada “Dessorvedor”, com demandas de altas temperaturas e baixas pressões. Flórez-Orrego (2018) destaca que a linha de vapor de baixa pressão possui pressão de 7 bar para uma planta de 1000 t_{NH3}/dia, enquanto que Ciferno et al. (2009) consideram uma pressão de 45 psi (~3,1 bar) para um caso com tratamento de gases residuais. O gás rico em CO₂ é condensado no topo do Dessorvedor, com o objetivo de promover um refluxo de água e amina vaporizada, para em seguida ser resfriado, purificado e mandado para compressão (FLÓREZ-ORREGO,2018).

Alternativamente, o processo de absorção física utiliza o solvente di-metil-éter de polietileno glicol (DEPG) sob pressões maiores que o processo utilizando aminas. O solvente físico DEPG é uma blenda de várias cadeias de polímeros de éteres glicóis. Sua fórmula geral é CH₃-O-[C₂H₄O]_n-CH₃, sendo (n) referente aos comprimentos da cadeia polimérica. (DAVE et al., 2016).

Dentre os pontos positivos para o uso do DEPG, destaca-se a sua afinidade com gases ácidos, como o H₂S e o CO₂, sendo utilizado para a remoção de ambos os gases em unidades de captura de carbono. Além disso, a solubilidade dos gases citados no solvente possui uma proporcionalidade direta em relação às pressões parciais destes no *syngas*. Outra consideração importante deve ser feita com relação ao calor na dessorção e no consumo de energia, que são menores se comparados com os processos por absorção química. Com relação à corrosividade, o DEPG também é menos corrosivo em relação ao DEA e ao MEA. (DAVE et al., 2016).

O esquema de absorção física é mostrado na Figura 8. Nele, o *syngas* entra em um absorvedor sob elevadas pressões (~30 bar), onde o DEPG irá entrar em contato com o gás, resultando em uma linha de saída de DEPG ao fundo rica em CO₂, semelhante ao processo químico. Na etapa seguinte, o DEPG é recuperado através de uma redução gradual de pressão, recuperando a energia na expansão, em vez de consumir calor no processo de dessorção, como ocorre no processo químico. Com isso, há uma economia de uso dos recursos energéticos para a unidade de captura de CO₂. (GUO et al., 2012).

Figura 8 - Esquematização da etapa de captura de carbono por meio de processo físico.



Fonte: Flórez-Orrego (2018).

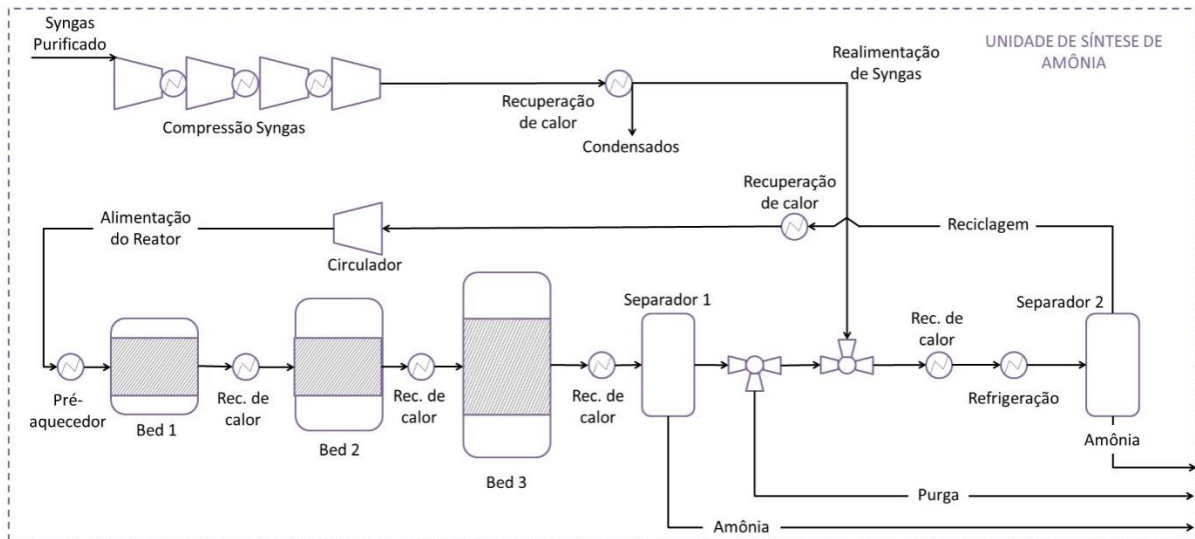
Por fim, para ambos os processos (físico e químico), o *syngas* resultante do absorvedor ainda irá conter 0,32% mol CO e 600 ppm de CO₂. (FLÓREZ-ORREGO; OLIVEIRA JUNIOR, 2015a). Assim, conforme Flórez-Orrego (2018), o *syngas* irá passar por um processo denominado metanação, no qual os compostos oxigenados serão removidos utilizando-se de parte do H₂ produzido. As reações que ocorrem nesta etapa se situam na faixa de temperatura entre 290-317 °C, sendo as reações envolvidas neste processo representadas pela R.4.7 e as reversas de R.4.5 e R.4.6. (HOU; HUGHES, 2001; OLSSON, 2013). Uma etapa de pré-aquecimento pode ser colocada antes deste processo visando economia de energia. Ao final deste processo, o *syngas* é resfriado e a umidade é removida. (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2011).

3.2.1.3. Produção de Amônia

Após a etapa de purificação, o *syngas* irá conter pequenas porcentagens de inertes e contará com a razão N₂:H₂ desejada para a produção de amônia. Com isso, ele deverá ser comprimido e enviado ao loop de síntese de amônia. A qualidade do *syngas*, aferida através do nível de impurezas contido nele, é um fator que deve ser considerado no tipo de configuração a ser utilizada, além dos fatores de ordem econômica. O ponto de remoção da purga corresponde ao local onde a concentração de inertes será mais elevada (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

O esquema da Figura 9 evidencia como ocorre o processo loop de síntese de amônia Haber-Bosch, sendo necessários compressores de *syngas*, reatores de conversão catalítica, recuperação de calor, sistema de condensação, além de recuperação de refrigeração e purga.

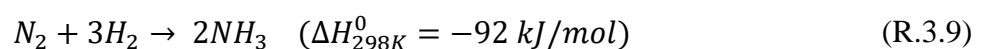
Figura 9 - Unidade de Produção de Amônia



Fonte: Flórez-Orrego e Oliveira Junior (2015a).

Primeiramente, é necessário comprimir o *syngas* advindo da etapa de purificação, pois a unidade de síntese de amônia trabalha sob pressões de 100 a 300 atmosferas. Em seguida, o *syngas* deve ser utilizado na realimentação do loop de amônia, sendo reciclado para a obtenção de amônia em uma sequência de reatores, que realizam a conversão de *syngas* em amônia. O compressor de *syngas* e o circulador são responsáveis por 43% do consumo energético da planta de amônia sendo o consumo para o circulador menor em relação ao do compressor devido à baixa variação de pressão dentro do loop (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

A conversão do *syngas* irá ocorrer em um processo altamente exotérmico dado pela reação R.3.9, sendo necessário que o *syngas* a 200 bar e 35 °C passe por um reaquecimento antes do processo. Poderá ser usado um catalisador à base de ferro, sendo possível atingir cerca de 10% a 30% de conversão (FLÓREZ-ORREGO, 2018).



Com relação às temperaturas utilizadas, há a preferência de se utilizar temperaturas entre 400-500°C, pois sob baixas temperaturas, a taxa de conversão de N₂ na R.3.9 será baixa,

enquanto que sob elevadas temperaturas, ao mesmo passo em que se eleva a taxa de produção de amônia, também se desloca o equilíbrio da reação R.3.9 para a esquerda, diminuindo a taxa de N_2 que é convertido para amônia. Assim, é necessário o uso de catalisadores para promover a reação de conversão de N_2 para amônia sob condições razoáveis de equilíbrio. (HOCKING, 1985)

Ao final do processo, a amônia produzida é condensada com água, e depois esta é removida em um primeiro vaso de separação vapor-líquido. Entretanto, sabe-se que este método não é completamente satisfatório (EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURERS' ASSOCIATION, 2000). Assim, o material que sai do primeiro separador e se junta à linha de *syngas* deverá ser resfriado para aproximadamente $-20\text{ }^\circ\text{C}$ em um sistema de refrigeração por compressão a vapor de dois estágios utilizando o R717 como fluido refrigerante, pois este refrigerante possui desempenho superior a outros em relação ao consumo de energia e transferência de calor (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

Tendo em vista que pequenas concentrações de metano e inertes acabam entrando no *loop*, estes podem se acumular ao longo do tempo e reduzir a conversão dos reagentes, além de aumentar a taxa de circulação. O recomendável é que estes inertes possuam concentração abaixo de 8% mol, sendo o gás de purga dotado ainda de 54% de H_2 (FLÓREZ-ORREGO, 2018). O H_2 é um gás valioso, e na saída da purga, pode ser utilizado um processo de recuperação deste para reutilizá-lo de volta no processo de produção de amônia.

Dentre os processos de recuperação de gás de purga, citam-se 3: Adsorção por Oscilação de Pressão (PSA – do inglês: “*Pressure Swing Adsorption*”), sistemas de membranas e condensação criogênica (FLÓREZ-ORREGO, 2018). O PSA possui a vantagem de necessitar de menos energia e produzir menores emissões, quando comparado com os outros métodos (WU et al., 2015). Todavia, devido ao caráter transitório do processo, há uma dificuldade no controle de parâmetros atrelados à pureza do produto (SANTOS; GRANDE; RODRIGUES, 2013). Já o método de separação por membranas, segundo Yun e Oyama (2011), tem um potencial econômico em reduzir custos, minimizar unidades de operação e diminuir o consumo de energia, quando comparado com outros métodos, podendo-se citar como materiais de membrana o níquel, paládio, platina (grupo 10 tabela periódica) e metais dos grupos 3-5. Por último, na separação criogênica, necessitam-se pressões mais elevadas que o tradicional utilizado no PSA (50-80 bar em comparação com 20-30 bar do PSA). Entretanto, índices elevados de recuperação e eficiência no processo podem ser obtidos, na faixa de 94% e 99,5%, respectivamente, (HEALY, 1992), com a ressalva relacionada às baixas temperaturas

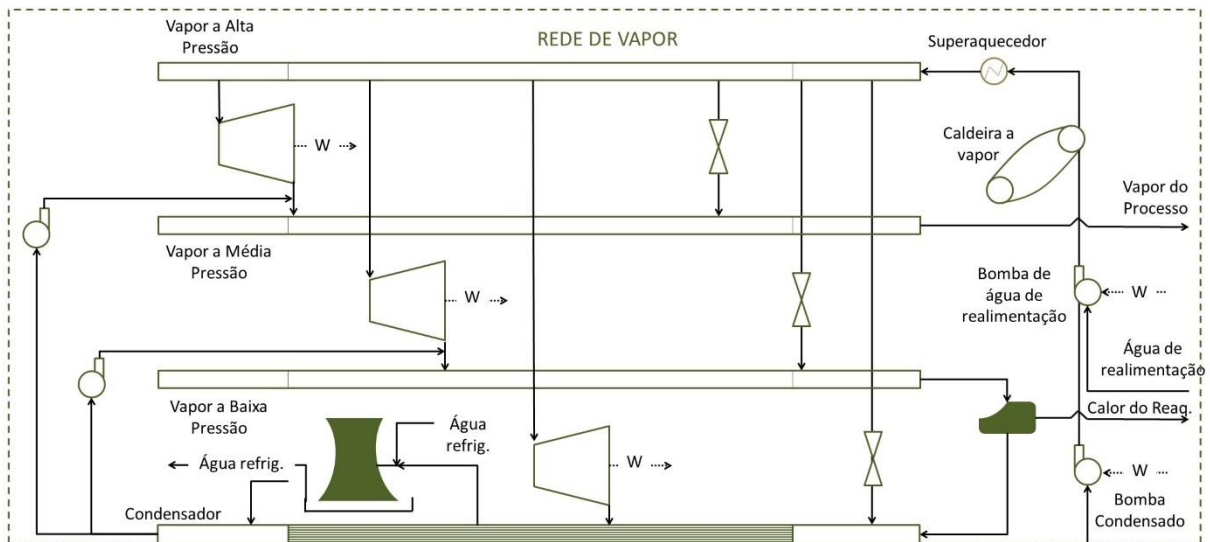
necessárias para a operação deste processo, o que demanda materiais que evitem perdas de calor para o ambiente, cujo custo pode ser elevado se comparado com os outros processos.

3.2.2. Planta de Utilidades

A planta de utilidades tem como principal função suprir as demandas energéticas dos equipamentos utilizados na planta de produção de amônia. As plantas convencionais são consideradas autossuficientes no que diz respeito aos requerimentos de vapor e potência, uma vez que não é necessária nenhuma outra forma de combustível além do gás natural queimado no forno para atender ao primeiro reformador (FLÓREZ-ORREGO, 2018)

Essa planta é composta por diferentes níveis de pressão, que podem variar de (0,12 bar a 100 bar), sendo o vapor utilizado em compressores e bombas, além de ser utilizado no reaquecimento do sistema de recuperação de calor da purificação do *syngas* por meio químico e também como alimentação no primeiro reformador. Um esquema simplificado é apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Esquematização da planta de utilidades



Fonte: Flórez-Orrego (2018).

Para configurações alternativas, pode-se diminuir o consumo de gás natural nessa planta com o uso de eletricidade para suprir a potência de equipamentos utilizados na planta química, bem como se utilizar da gaseificação de bagaço para produzir o *syngas*, que poderia ser utilizado de forma análoga ao gás natural, conforme descrito e estudado por Flórez-Orrego (2018).

3.2.3. Plantas Alternativas

Tendo em vista a diminuição de uso de recursos não-renováveis, além da consequente redução em emissões de gases de efeito estufa, diversas alternativas de planta para a produção de amônia têm sido relatadas na literatura. Michalsky et al., (2012) realizaram um estudo utilizando a energia solar e um reagente termoquímico a base de molibdênio, encontrando valores de eficiência energética na faixa de 23 a 30%. Michalsky e Pfromm, (2011) pesquisaram sobre uma síntese termoquímica utilizando energia solar com o reagente a base de Cromo sob pressão atmosférica. Nesses processos, o N_2 passa por uma oxirredução endotérmica, formando um nitreto de metal. O nitrogênio fixado irá ser convertido em NH_3 por uma reação exotérmica de hidrólise a vapor (MICHALSKY et al., 2012).

Ainda em relação à produção de amônia sem o uso de combustíveis fósseis, Peng et al., (2018) fizeram uma revisão acerca de estudos relativos ao uso de plasma assistido na síntese de amônia sob baixas temperaturas e pressões. Os dois principais desafios dessa tecnologia são as técnicas para fixação de nitrogênio e as reações de fundo, sendo que a solução para esses problemas poderá ser encontrada com o estudo de catalisadores com forte atividade sinérgica de plasma e otimização de reatores para uma rápida separação de amônia após a sua síntese. Por fim, Morgan, Manwell e McGowan (2014) propuseram o uso de energia eólica e eletrólise alcalina para a geração de amônia como solução para uma ilha remota nos Estados Unidos (EUA), evitando a importação de recursos não-renováveis, sendo também necessária uma mudança no conceito de equipamentos, uma vez que a amônia seria armazenada e utilizada por um longo período como combustível alternativo.

Já outros autores seguiram por uma rota de transição entre os combustíveis fósseis e os renováveis, utilizando fontes como a eletricidade e biomassa para diminuir o uso de não-renováveis, com efeitos positivos para a sustentabilidade do processo. Jeremiáš et al. (2014) estudaram a geração de amônia a partir de diferentes tipos de carvão e biomassa de madeira, encontrando taxas de conversão de nitrogênio em amônia para os carvões na faixa de 52 a 83%, enquanto que para a madeira este valor ficou entre 43 e 57%.

Andersson e Lundgren. (2014) utilizaram uma indústria de papel e celulose já existente para modelar a gaseificação de biomassa gerada por esta indústria, realizando uma análise tecno-econômica e encontrando um aumento de 10% na eficiência energética de toda a planta integrada em comparação com o sistema convencional de amônia e a planta de papel e celulose em paralelo.

Gilbert et al. (2014) fizeram análises econômica e de redução de emissão de gases de efeito estufa para gaseificação de biomassa e encontrou economia de 65% em emissões e taxa interna de retorno na faixa de 9,8%, variando de 0,1% a 18%, evidenciando certa instabilidade e risco para o investimento nessa tecnologia devido à volatilidade dos preços da amônia e ao fato de não existirem muitas plantas construídas com essa tecnologia previamente.

Arora et al. (2017) fizeram uma análise considerando gaseificação de biomassa de três tipos diferentes, de acordo com a localidade (Madeira de eucaliptos – Austrália; Palha advinda de resíduos de esgoto – Índia; Bagaço de cana-de-açúcar – Brasil) e encontraram que o processo utilizando bagaço é o mais ambientalmente sustentável dos três, sendo que, do ponto de vista econômico, o baixo valor da biomassa no Brasil (20 USD/t_{bagaço}) é uma vantagem comparado com os outros países estudados (100 USD/t_{biomassa} na Austrália e 30 USD/t_{biomassa} na Índia). Os custos de capital encontrados por Arora et al. (2017) variam de 127,66 a 237,09 USD/t_{NH₃}, enquanto que os custos totais variam de 670-1390 USD/t_{NH₃}, sendo o custo no Brasil possuindo um valor intermediário em relação aos países comparados. Vale destacar que este estudo apresenta uma baixa produtividade de amônia (120 t_{NH₃}/dia).

Flórez-Orrego (2018) estudou a geração de amônia utilizando a gaseificação de bagaço, onde foi realizada uma modelagem de plantas que poderiam utilizar somente biomassa, sendo o gás de síntese produzido no gaseificador a fonte energética do sistema de utilidades, bem como gás natural ou eletricidade no sistema de utilidades. Assim, a eficiência exergética racional variou de 43% a 48% para os casos alternativos, sendo que a exergia destruída ficou na faixa de 38% a 47% concentrada no gaseificador. A produção de amônia utilizada variou de 918,45 a 1119,22 t_{NH₃}/dia, sendo essa variação referente ao uso de *syngas* na planta de utilidades, o que diminuiu a produção de amônia. Ainda de acordo com Flórez-Orrego (2018), foram verificadas emissões negativas de CO₂, sendo o caso com uso de apenas biomassa atingindo o valor de -2,276 t_{CO₂}/t_{NH₃}.

A Tabela 3 mostra um quadro com estudos relacionados à geração de amônia a partir de gaseificação de biomassa.

Tabela 3 - Comparação de produção de amônia na literatura por meios alternativos utilizando biomassa.

Estudo	Biomassa	Capacidade (tNH ₃ /dia)	País	Custo de Produção de Amônia (USD/tNH ₃)	Emissões de gases de Efeito Estufa (tCO ₂ /tNH ₃)
Ahlgren et al. (2008)	Palha de salgueiro	310	Suécia	–	0.70 0.55
Sarkar, Kumar e Sultana (2011)	Chips de madeira	2000 t/dia entrada de biomassa	Canadá	2060	0.006
Gilbert et al. (2014)	Madeira Redonda	1200	Polônia/Reino Unido	500	0.67
Andersson e Lundgren (2014)	Madeira	700	Suécia	750–1150	–
Tock, Maréchal e Perrenoud (2014)	Madeira	1187	Suíça	968	–1.79 (incluindo CCS)
Barrios et al. (2017)	Palmeira Africana – Rachis	98	Colômbia	508	–
Arora et al. (2017)	Madeira, Palha ou Bagaço de cana	120	Austrália, Índia e Brasil	670-1390	–
Flórez-Orrego (2018)	Bagaço	918,45 a 1119,22	Brasil	81,71 a 122,66	–1,687 a –2,276

Fonte: Adaptado de Arora et al. (2017).

A seguir, serão apresentados aspectos relacionados à gaseificação de biomassa, como as etapas do processo de gaseificação, e os tipos gaseificadores existentes.

3.2.3.1 O processo de gaseificação

O processo de gaseificação pode ser definido como um processo termoquímico no qual ocorre uma conversão de um composto orgânico sólido ou líquido para formar um gás (gás de síntese ou *syngas*) e uma fase sólida (char, poeiras e cinzas). O *syngas* irá conter em grande parte H₂, CO₂, CO e CH₄, mas também hidrocarbonetos leves, como etano e propano, bem como hidrocarbonetos pesados, como os tars. (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

A conversão da biomassa utilizando este processo pode ocorrer com suprimento energético interno ou externo, sendo que no primeiro caso, faz-se uso de um reformador autotérmico, que é mantido através de combustão parcial em seu interior, enquanto que no

segundo caso, denominado alotérmico, o calor é suprido por fonte externa (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

A gaseificação é composta de 4 etapas, sendo a primeira delas (Oxidação) com característica exotérmica, sendo esta a fornecedora de calor para as etapas subsequentes, que são endotérmicas. As etapas, suas reações e sua contribuição para o *syngas* são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Etapas e reações do processo de gaseificação de biomassa.

Etapa da Gaseificação	Reação	
Oxidação	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_{298K}^0 = -394 \text{ kJ/mol}$ (R.3.10)
	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	$\Delta H_{298K}^0 = -111 \text{ kJ/mol}$ (R.3.11)
	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H_{298K}^0 = -242 \text{ kJ/mol}$ (R.3.12)
Secagem	$Biomassa \text{ úmida} \rightarrow Biomassa \text{ seca} + H_2O$	(R.3.13)
Pirólise	$Biomassa \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O + tar + char$	(R.3.14)
Redução	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_{298K}^0 = 173 \text{ kJ/mol}$ (R.3.15)
	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H_{298K}^0 = 131 \text{ kJ/mol}$ (R.3.16)
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_{298K}^0 = -41 \text{ kJ/mol}$ (R.3.17)
	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H_{298K}^0 = -75 \text{ kJ/mol}$ (R.3.18)

Fonte: Molino, Chianese e Musmarra (2016).

Na etapa de secagem, a biomassa deve ser aquecida a valores próximos de 150 °C visando a redução de sua umidade, de acordo com Hamelinck et al (2004). Vale ressaltar que a biomassa, ao adentrar no gaseificador, já deve ter sido submetida a pré-tratamentos que visem reduzir a sua umidade, que, no geral, não pode ser maior que 25-30% em peso (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

Na pirólise, ocorre uma decomposição termoquímica da biomassa, com a formação de partículas sólidas, denominadas char, além de uma fase líquida denominada tar e uma mistura de gases. A formação de char e tar varia de acordo com a tecnologia utilizada para gaseificação, sendo que o primeiro possui elevado teor de carbono e poder calorífico (na faixa de 25-30 MJ/kg), enquanto que o segundo é formado de substâncias orgânicas complexas, como por exemplo ciclos aromáticos (fenol, benzeno, naftaleno, etc.) e pode influenciar a qualidade do *syngas*, sendo um dos desafios técnicos do processo de gaseificação a sua remoção ou conversão (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

A última etapa de gaseificação é a redução, sendo a temperatura na qual ocorre esta etapa um dos principais parâmetros do processo, uma vez que exerce influência direta na formação de tar, conversão de char e no poder calorífico inferior (PCI) do *syngas*. De acordo

com Molino, Chianese e Musmarra (2016), sob temperaturas elevadas (na faixa dos 900-1000 °C), a formação de tars é reduzida e eleva-se a conversão de char. Entretanto, há um comprometimento no PCI do *syngas*, sendo este reduzido se comparado com conversões sob temperaturas mais baixas (na faixa dos 700-800 °C).

3.2.3.2 Tecnologias de gaseificação

As tecnologias de gaseificação são referentes ao tipo de gaseificador que será empregado. De acordo com Molino, Chianese e Musmarra (2016), os gaseificadores diferem quanto: ao modo de contato entre o combustível de alimentação e o agente gaseificante; o modo e taxa de transferência de calor e o tempo de residência do combustível de alimentação na zona de reação. Quanto ao modo de contato entre o agente gaseificante e o combustível de alimentação (biomassa), os fluxos podem ser em contracorrente, co-corrente ou fluxo cruzado, enquanto que o calor transferido pode ser advindo de fonte externa ao reator ou diretamente no reator utilizando agente de combustão. Por fim, o tempo de residência, que está relacionado ao tempo no qual se dá o processo de gaseificação, pode demorar horas ou minutos a depender do tipo de gaseificador (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

Molino, Chianese e Musmarra (2016) listaram como os principais reatores como sendo de:

- Fluxo arrastado
- Leito fixo (pode ser ainda “*updraft*” ou “*downdraft*”, sendo que o primeiro o fluxo de *syngas* deve sair na parte de cima do gaseificador, enquanto que no *downdraft* o *syngas* deve sair na parte de baixo).
- Leito fluidizado (que pode ser de leito borbulhante ou circulante)
- Forno rotativo
- Plasma

Molino, Chianese e Musmarra (2016) ainda elencaram vantagens e desvantagens para cada um dos tipos de gaseificadores citados anteriormente, os quais são mostrados de forma resumida na Tabela 5. Ainda segundo os autores, a síntese dos problemas relacionados à tecnologia de gaseificação pode ser verificada em três parâmetros: material de alimentação (que inclui tamanho de partículas e umidade); qualidade do *syngas* (relacionado à quantidade de contaminantes nos produtos, como o tar) e estado de desenvolvimento tecnológico (que irá

influenciar o controle de parâmetros, como temperatura ao longo do gaseificador, além dos custos de investimento e manutenção de equipamentos).

Tabela 5 - Comparação entre tipos de tecnologias de gaseificação.

Tipo de reator	Vantagens	Desvantagens
Fluxo arrastado	<ul style="list-style-type: none"> • Flexibilidade de combustíveis • Baixo tempo de residência • Bom controle de parâmetros • Sem problemas para alta escala • Baixa concentração de tar no <i>syngas</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevados custos e manutenções • Baixa vida útil de componentes • Necessita sistema de recuperação de calor para elevar eficiência • Necessita etapas de preparação de biomassa (redução de partículas sólidas e baixa umidade)
Leito fixo <i>updraft</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Boa eficiência térmica • Aceita diferentes materiais sob elevada umidade • Construção simples 	<ul style="list-style-type: none"> • Materiais devem ter propriedades homogêneas • Elevada concentração de tar no <i>syngas</i> • Dificuldade de controle de parâmetros e de alta escala
Leito fixo <i>downdraft</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Construção simples • Elevada confiabilidade tecnológica • Baixa produção de tar 	<ul style="list-style-type: none"> • Demanda baixa umidade e tamanho uniforme de sólidos • Baixo coeficiente de transferência de calor • Dificuldade de controle de parâmetros e de alta escala
Leito fluidizado borbulhante	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo nível de tar no <i>syngas</i> • Bom controle de parâmetros • Bom potencial par elevação de escala 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevados investimento e manutenção • Perda de carbono nas cinzas • Pré-tratamento necessário com materiais heterogêneos
Leito fluidizado circulante	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa produção de tar • Baixo tempo de residência • Bom potencial para elevação de escala • Elevadas taxas de conversão 	<ul style="list-style-type: none"> • Perda de carbono nas cinzas • Requer parâmetros finos de preparação de biomassa • Necessidade de materiais especiais • Tecnologia complexa e com problemas de segurança
Forno rotativo	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada conversão • Baixa sensibilidade quanto à composição, umidade e tamanho do combustível de alimentação • Simplicidade de construção • Baixo investimento 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade de inicia-lo e de controlar parâmetros • Elevado consumo de refratários • Elevada formação de poeiras e tar • Elevados custos de manutenção • Problemas para elevação de escala
Plasma	<ul style="list-style-type: none"> • Tempos de reação curtos • Maior qualidade do <i>syngas</i> comparado com as outras tecnologias • Produção de resíduos não-lixiviáveis e que podem ser usados na construção civil • Sem problemas para elevação de escala 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de refratário • Presença de nanopartículas no <i>syngas</i> • Presença de partes móveis e dificuldade de manutenção • Troca frequente de eletrodos • Problemas de segurança e incrustação nos dutos • Elevados custos operacionais

Fonte: Adaptado de Molino, Chianese e Musmarra (2016).

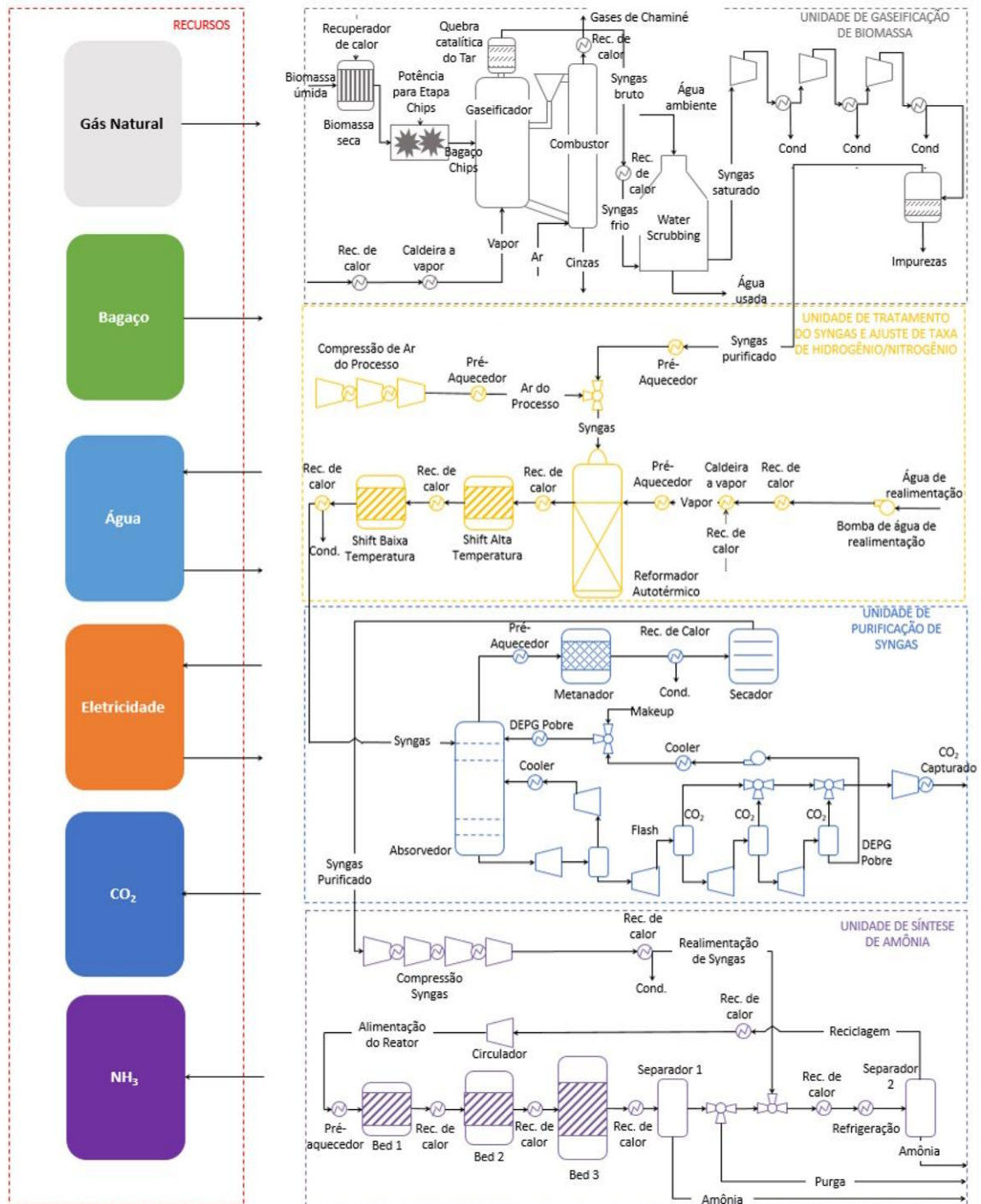
3.2.3.3 Gaseificação de bagaço para produção de amônia

A gaseificação de diversos tipos de biomassa para produção de amônia tem sido amplamente estudada por diversos autores, conforme pode-se observar no início do tópico 3.2.3 e também pela Tabela 3. Assim, Arora et al (2017) e Flórez-Orrego (2018) propuseram o estudo de processos envolvendo a conversão de bagaço de cana para a produção de amônia.

Arora et al (2017) utilizaram um modelo de gaseificador de leito fluidizado duplo, o qual desacoplou as etapas de pirólise, gaseificação e combustão no gaseificador, sendo ainda avaliados os usos de reformador autotérmico, reforma a vapor de metano, com o metano advindo do *syngas* obtido da etapa de gaseificação, e reforma por CO₂. O método para remoção de CO₂ utilizado foi o PSA e o gás de purga advindo do *loop* de síntese de amônia foi reutilizado no processo. Para o suprimento de energia térmica nas reformas a vapor de metano e por CO₂, Arora et al (2017) relataram a necessidade de combustão de combustível externo. A capacidade de produção das plantas foi limitada a 120 t_{NH3}/dia, o que é um valor considerado baixo na literatura, uma vez que para produção em alta escala são comumente utilizados valores na faixa de 1000 t_{NH3}/dia.

Flórez-Orrego (2018) detalhou aspectos do pré-tratamento necessário para a biomassa, como a secagem do bagaço de 50% para 10% de umidade, além de sua transformação em chips antes de alimentar o gaseificador. A secagem costuma ser realizada em secadores rotativos que consomem energia mecânica da planta de utilidades (BASU, 2010) enquanto que a transformação do bagaço em *chips* consome de 1 a 3% da energia contida na biomassa (baseado no PCI) (ANDERSSON; LUNDGREN, 2014). O gaseificador apresentado é indireto e desenvolvido pelo Batelle Columbus Laboratory, operando sob pressão atmosférica e consistindo de duas torres, sendo uma para a gaseificação e outra para a combustão, evitando a diluição de nitrogênio no *syngas*. Vapor na razão 0,75 vapor/biomassa é empregado no gaseificador (FLÓREZ-ORREGO, 2018). Em seguida, o *syngas* é resfriado até 400°C, lavado com água e comprimido até 35 bar, com a consequente remoção de impurezas. Após essas primeiras etapas, que estão contidas na unidade de gaseificação de biomassa, o *syngas* resultante deve ser purificado de compostos de metano e dióxido de carbono. Para tanto, utiliza-se um reformador auto térmico e um processo de reação de shift. Daí em diante, segue-se com a produção de amônia por processos semelhantes à planta convencional. Uma esquematização da planta de Flórez-Orrego (2018) é apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Esquema de planta alternativa com gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Flórez-Orrego et al. (2017).

3.3. ANÁLISE EXERGÉTICA

3.3.1. Introdução

A exergia é uma propriedade considerada como um padrão universal para medir a qualidade de um processo utilizando parâmetros do ambiente como estado de referência. Assim, uma análise dita em base exergética irá medir as irreversibilidades do sistema ou volume de controle, ou seja, a capacidade de degradação da energia, tendo como base a 2ª Lei da Termodinâmica.

A definição de exergia coincide com o conceito de trabalho máximo, ou seja, aquele que pode ser obtido quando os processos de um volume de controle são reversíveis e quando o calor rejeitado do volume de controle puder ser obtido de um motor de Carnot operando entre uma temperatura de entrada (T_e) e uma temperatura de saída (T_s), sob uma temperatura ambiente T_0 . (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

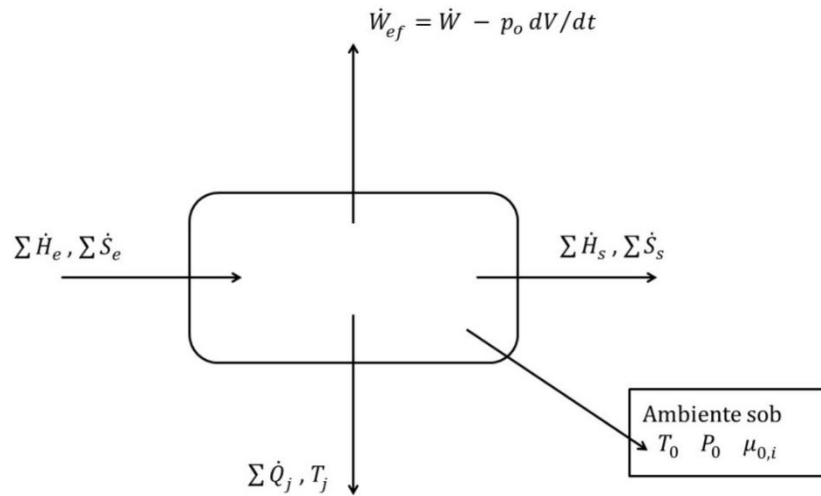
Assim, para o caso em que todos os processos dentro de um volume de controle sejam reversíveis, o volume de controle interage apenas com o meio ambiente, sendo que a vazão mássica de saída deste encontra-se em equilíbrio com o ambiente. Aqui define-se o trabalho máximo reversível como sendo a exergia específica de um fluxo na entrada de um volume de controle, mostrado na Equação 3.1 (OLIVEIRA JUNIOR, 2013):

$$b = [h_e - h_0 - T_0(s_e - s_0)] \quad (3.1)$$

3.3.2. Balanço exergético, componentes da exergia e eficiência exergética

O balanço exergético para o volume de controle mostrado na Figura 12 é dado pela Equação 3.2, que é considerada a lei da degradação de energia, pois permite quantificar a redução da capacidade de gerar trabalho para um dado processo devido às suas irreversibilidades. Pode-se perceber, ainda, que a Equação 3.2 é uma combinação entre os balanços de energia e entropia (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

Figura 12 - Volume de controle com diversas entradas e saídas, trabalho efetivo e transferência de calor.



Fonte: Oliveira Junior (2013).

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}(E + P_0V - T_0S) &= \frac{dB}{dt} \\
 &= \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{ef} + \sum_e \dot{m}_e (h_e - T_0s_e) - \sum_s \dot{m}_s (h_s - T_0s_s) \\
 &\quad - T_0\dot{S}_{ger}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Na Equação 3.2 cada termo tem o seguinte significado:

- $\frac{d}{dt}(E + P_0V - T_0S) = \frac{dB}{dt}$: taxa de variação de exergia no volume de controle;
- $\sum_e \dot{m}_e (h_e - T_0s_e) - \sum_s \dot{m}_s (h_s - T_0s_s)$: variação do fluxo de exergia entre saídas e entradas do volume de controle;
- \dot{W}_{ef} : potência efetiva (trabalho útil) recebida ou realizada pelo volume de controle.
- $\dot{B}_{dest} = T_0\dot{S}_{ger}$: taxa de exergia destruída ou taxa de irreversibilidade, que representa a taxa de trabalho disponível destruído devido aos processos irreversíveis que ocorrem no interior do volume de controle.

Dessa forma, percebe-se que a capacidade de realizar trabalho não é conservativa, sendo reduzida ao longo dos processos conforme ocorrem processos irreversíveis no volume de controle. Dentre estes processos podem ser citados: expansão não-resistida, mistura,

transferência de calor e reações químicas (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

No cálculo da exergia, são utilizadas quatro componentes: potencial, cinética, física e química. Trabalho e calor também possuem valores associados à exergia, sendo o valor do primeiro a própria exergia e o último uma medida equivalente do máximo trabalho que poderia ser obtido utilizando o ambiente como reservatório térmico (KOTAS, 1995).

Assim, desprezando-se outros efeitos, como reações nucleares, eletromagnetismo e tensões superficiais, a exergia de um fluxo de massa pode ser descrita conforme a Equação 3.3:

$$b = b_{cin} + b_{pot} + b_{ph} + b_{ch} \quad (3.3)$$

As Equações de 3.4-3.7 representam as equações das exergias cinética, potencial, física e química (por unidade de massa), respectivamente:

$$b_{cin} = \frac{v^2}{2} \quad (3.4)$$

$$b_{pot} = gz \quad (3.5)$$

$$b_{ph} = h - h^* - T_0(s - s^*) \quad (3.6)$$

$$\bar{b}_{ch} = \bar{h}^* - T_0\bar{s}^* - \sum_{i=1}^n \mu_{0,i}x_i \quad (3.7)$$

Nas equações, “ v ” representa a velocidade, “ g ” a gravidade, “ z ” a elevação, “ h ” a entalpia, “ T_0 ” a temperatura ambiente, “ s ” a entropia, “ $\mu_{0,i}$ ” o potencial químico da espécie “ i ” e “ x_i ” a fração molar ou mássica da substância “ i ” (KOTAS, 1995; OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

As exergias cinética e potencial tem o valor igual à de suas respectivas energias, pois tratam-se de formas de conversão reversíveis em trabalho. A exergia física é equivalente ao máximo trabalho que pode ser realizado quando o sistema ou um fluxo passa de um determinado estado termodinâmico para outro de referência (indicado por *), onde há equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente. A exergia química tem relação com o máximo trabalho que pode ser realizado quando o sistema ou um fluxo mássico é levado de seu estado de referência até o seu “estado morto”, onde há um equilíbrio termodinâmico completo, ou seja, há equilíbrio mecânico, térmico e químico (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

Para o cálculo da exergia química contida no bagaço, podem ser aplicadas relações empíricas baseadas em sua composição química. A Equação 3.8 representa uma estimativa do Poder Calorífico Superior (PCS), considerando as frações mássicas dos elementos C, H, S, O e N. (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005).

$$PCS = 0,349C + 1,1783H + 0,105S - 0,1034O - 0,01051N \quad (3.8)$$

A Equação 3.9 fornece um cálculo do valor do Poder Calorífico Inferior (PCI), sendo H a fração mássica de hidrogênio em base seca, M o teor de umidade e h_v o calor latente de vaporização (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005):

$$PCI = PCS - h_v \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad (3.9)$$

Na Equação 3.10, calcula-se a exergia química contida no bagaço, sendo β uma constante numérica que pode ser encontrada utilizando a Equação 3.11, onde H/C, O/C e N/C representam as taxas atômicas no combustível (MICHAÏLOS; PARKER; WEBB, 2016).

$$b_{ch,bagaço} = \beta * PCI_{bagaço} \quad (3.10)$$

$$\beta = \frac{1,044 + 0,0160 \frac{H}{C} - 0,03439 \frac{O}{C} * (1 + 0,0531 \frac{H}{C}) + 0,0493 \frac{N}{C}}{1 - 0,4124 \frac{O}{C}} \quad (3.11)$$

O ambiente definido como referência neste estudo será o proposto por Szargut, Morris e Steward (1988), com a temperatura de referência no valor de 298,15 K e a pressão de referência de 101,325 kPa (1 atm). As quantidades de exergia potencial e cinética não serão consideradas para este estudo.

Em relação à eficiência exergética, OLIVEIRA JUNIOR (2013) ressalta que, na literatura, existem diversas maneiras de se quantificar a eficiência exergética.

Kotas (1995) definiu como “Eficiência Racional” a razão entre o somatório das exergias úteis que saem do processo/equipamento pelo das que entram neste, conforme mostrado na Equação 3.12:

$$\eta_b = \frac{\sum \dot{B}_{saída,útil}}{\sum \dot{B}_{entrada}} \quad (3.12)$$

Szargut, Morris e Steward (1988) também apresentou uma definição semelhante, denominada “grau de perfeição”, conforme mostrado na Equação 3.13:

$$\eta_P = \frac{\Sigma \dot{B}_{produtos}}{\Sigma \dot{B}_{entrada}} \quad (3.13)$$

3.4. ANÁLISE EXERGEOCONÔMICA

3.4.1. Introdução

A análise exérgica é uma ferramenta útil na análise de sistemas térmicos para encontrar irreversibilidades em processos e equipamentos. Entretanto, de acordo com Lozano e Valero (1993), essas informações são insuficientes devido a três fatores:

- Nem todas as irreversibilidades podem ser evitadas, ou seja, o limite técnico de irreversibilidades evitadas será menor que o teórico devido a decisões de operação, manutenção, etc.
- A redução de exergia atingida em processos diferentes de uma mesma instalação não são equivalentes segundo Kotas (1995), e a mesma diminuição de irreversibilidades em dois componentes diferentes de planta leva a diferentes variações no consumo total de energia.
- As possibilidades de redução só podem ser especificadas através de um estudo detalhado dos mecanismos fundamentais de geração de entropia (BEJAN, 1982).

Assim, a teoria do custo exérgico foi desenvolvida visando a determinação de custos dos produtos e irreversibilidades geradas na conversão de energia nos processos a partir da aplicação de critérios de partição, que são funções da exergia contida em cada fluxo de energia no processo estudado. Este tipo de análise envolvendo a análise exérgica e a econômica é denominada “termoeconômica” e envolve custos monetários. Para a análise que envolve custos exérgicos, dá-se o nome de “exergoeconômica” (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

De acordo com Tsatsaronis (1993), as etapas da análise termoeconômica englobam:

- Análises econômica e exérgica detalhadas dos componentes e do total de energia do sistema;
- Custo exérgico;
- Avaliação exergoeconômica de cada componente e do sistema total.

Em relação à modelagem, simulação e otimização, pode-se chegar a dois tipos de equacionamentos: o balanço de custos para cada equipamento ou processo e o critério de partição com base exergética (OLIVEIRA JUNIOR, 2013). Ambos serão especificados nas seções seguintes.

3.4.2. Balanço de Custos

O balanço de custos considerando regime permanente pode ser descrito pela Equação 3.14, de acordo com o volume de controle X mostrado na Figura 13:

$$\sum_{SAÍDA,i}(\dot{B}_i^s c_i^s) = \sum_{ENTRADA,i}(\dot{B}_i^e c_i^e) + \dot{Z}_X \quad (3.14)$$

Sendo:

\dot{B}_i^s – Exergia do i-ésimo produto;

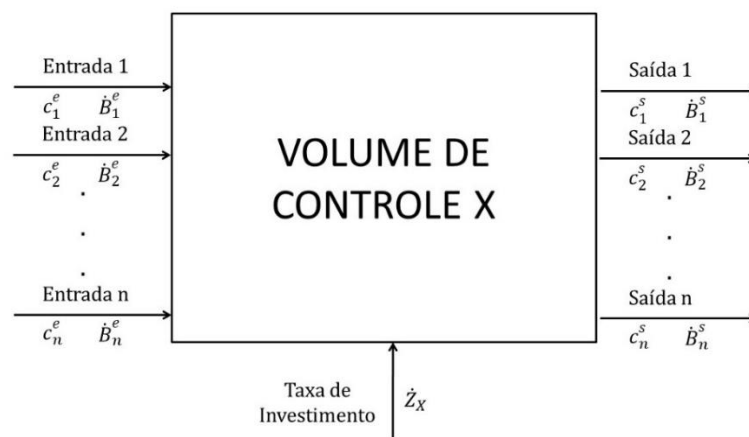
\dot{B}_i^e – Exergia do i-ésimo insumo;

c_i^s – Custo exergético unitário do i-ésimo produto;

c_i^e – Custo exergético unitário do i-ésimo insumo;

\dot{Z}_X – Taxa de investimento.

Figura 13 - Balanço de custos para o volume de controle genérico X.



Fonte: Oliveira Junior (2013).

A taxa de investimento são as despesas relacionadas ao equipamento, principalmente devido ao custo capital, operacional e de manutenção (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

Por fim, deve-se entender o tipo de problema que está sendo analisado com relação à quantidade de produtos. Quando se obtém apenas 1 produto no processo, o balanço de custo determina o valor do custo unitário médio, mostrado na Equação 3.15:

$$c_i^s = \frac{\text{Custo de produção Total}}{\dot{B}_i \text{ do produto}} \quad (3.15)$$

Em problemas do tipo multiprodutos, há um obstáculo quanto a determinação de custos exergéticos unitários de diferentes espécies, uma vez que só há uma equação para dois ou mais produtos. Assim, Kotas (1995) inclui como opções os critérios de partição, que são baseados em:

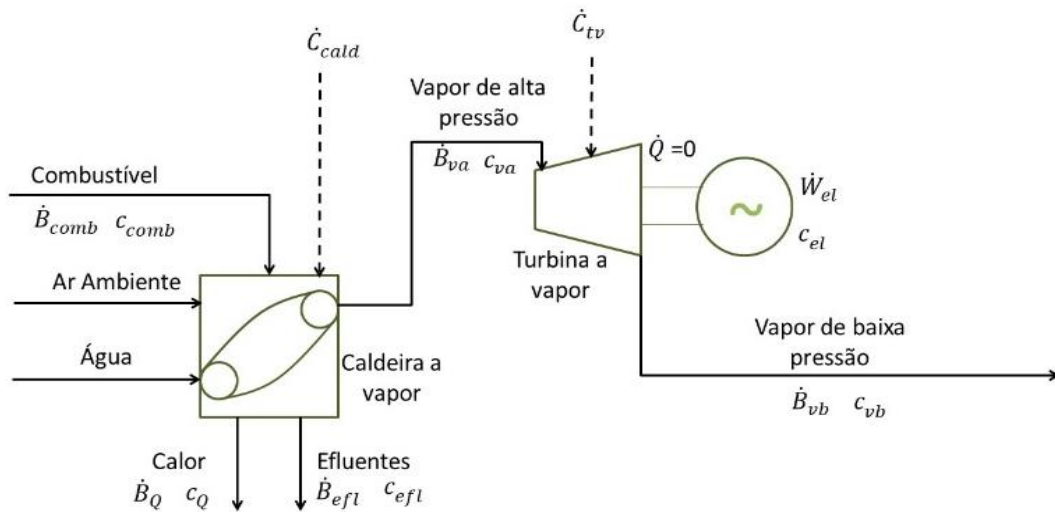
- Uso exclusivo dos produtos para a planta analisada;
- Venda dos produtos no mercado;
- Um produto é considerado produto primário do processo;
- Um produto é considerado como subproduto do processo.

3.4.3. Critérios de partição com base exergética

Nos problemas multiprodutos submetidos à análise termoeconômica, pode-se utilizar tanto o método da igualdade quanto o da extração para encontrar os custos exergéticos unitários dos produtos.

Considerando a planta de cogeração da Figura 14 como exemplo, pode-se depreender que nela estão contidos dois produtos: eletricidade e vapor de baixa pressão.

Figura 14 - Sistema de Cogeração simples para exemplificar os critérios de partição.



Fonte: Oliveira Junior (2013).

Primeiramente, chega-se ao balanço de custos exergeticos para a caldeira e para a turbina, mostrados pelas equações 3.16 e 3.17:

$$\dot{B}_{va}c_{va} + \dot{B}_{efl}c_{efl} + \dot{B}_Q c_Q = \dot{B}_{comb}c_{comb} + \dot{B}_{ar}c_{ar} + \dot{B}_{\acute{a}gua}c_{\acute{a}gua} + \dot{C}_{cald} \quad (3.16)$$

$$\dot{B}_{vb}c_{vb} + \dot{W}_{el} c_{el} = \dot{B}_{va}c_{va} + \dot{C}_{tv} \quad (3.17)$$

O objetivo é determinar os custos dos diversos produtos obtidos deste ciclo. Todas as exergias e o trabalho são valores conhecidos, assim como os custos exergeticos específicos das entradas (água, efluentes e combustível). \dot{C}_{cald} e \dot{C}_{tv} representam custos relacionados à operação, aquisição e manutenção dos equipamentos.

Em relação aos produtos obtidos, serão considerados vapor de alta e baixa pressão, bem como a eletricidade. Outros fluxos serão considerados como residuais. Portanto, deverão ter o seu custo exergetico unitário definido como zero, conforme mostrado na Equação 3.18:

$$c_{efl} = c_Q = 0 \quad (3.18)$$

Este último caso vale para o calor residual e os efluentes, ambos saindo da caldeira.

Nota-se que é necessária mais uma equação para encontrar os custos restantes (c_{va} , c_{vb} , c_{el}). Neste ponto deve-se aplicar um critério de partição visando obter uma terceira relação que possibilite a solução do problema com três variáveis.

3.4.3.1. Método da igualdade

No método da igualdade, consideram-se todos os custos dos produtos como sendo iguais, ou seja, há uma distribuição dos custos com o mesmo nível de prioridade para todos os produtos (KOTAS, 1995). Assim, o objetivo é apenas o de suprir a demanda exergética do equipamento ou processo, o que conseqüentemente leva a um mesmo custo exergético médio (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

Com isso, observa-se na Figura 15 que o vapor de baixa pressão e a eletricidade saem da turbina a vapor, e estes devem suprir a demanda exergética da planta. Utilizando o método da igualdade, chega-se à relação 3.19:

$$c_{el} = c_{vb} \quad (3.19)$$

Aplicando a igualdade 3.19 em 3.17, chega-se na relação 3.20:

$$c_{el} = c_{vb} = c_{va} \left(\frac{\dot{B}_{va}}{\dot{B}_{vb} + \dot{W}_{el}} \right) + \frac{c_{tv}}{(\dot{B}_{vb} + \dot{W}_{el})} \quad (3.20)$$

Por fim, de acordo com a Equação 3.12, pode-se chegar à relação de eficiência exergética para a turbina a vapor na Equação 3.21 OLIVEIRA JUNIOR, 2013):

$$\eta_{b,tv} = \frac{\dot{B}_{vb} + \dot{W}_{el}}{\dot{B}_{va}} \quad (3.21)$$

3.4.3.2. Método da extração

Para este método, um determinado equipamento ou processo tem apenas uma função e seu produto irá ser sensível à custos de operação, aquisição e manutenção. Portanto, seu usuário final irá arcar com o gasto de exergia e também com os custos citados anteriormente (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

Retornando à modelagem da Figura 14, pode-se dizer que o produto da turbina a vapor é a eletricidade, sendo o custo exergético do vapor resultante após este equipamento permanecendo inalterado. Assim, o método da extração irá fornecer a Equação 3.22:

$$c_{va} = c_{vb} \quad (3.22)$$

Aplicando 3.22 em 3.17, chega-se em 3.23, que fornece um valor para o custo exergético da eletricidade:

$$c_{el} = c_{va} \left(\frac{\dot{B}_{va} + \dot{B}_{vb}}{\dot{W}_{el}} \right) + \frac{c_{tv}}{\dot{W}_{el}} \quad (3.23)$$

Uma diferença importante entre esses métodos está na maneira como se define a eficiência exergética para a turbina a vapor: no método da extração, apenas eletricidade será o produto da turbina, ao contrário do método da igualdade, que considerava ambos o vapor de baixa pressão e a eletricidade como produtos. Assim, a relação de eficiência exergética para a turbina no método da extração é dada pela Equação 3.24 (OLIVEIRA JUNIOR, 2013):

$$\eta_{b,tv} = \frac{\dot{W}_{el}}{\dot{B}_{va} - \dot{B}_{vb}} \quad (3.24)$$

Por fim, é importante fazer uma ressalva quanto a igualdade mostrada em 3.22. Apesar de custos exergéticos iguais, os custos em base mássica dos vapores de alta e baixa pressão são diferentes e dependem da exergia contida em cada um desses fluxos. Isso pode ser mostrado pelas equações de 3.25 e 3.26 (OLIVEIRA JUNIOR, 2013):

$$(c_{va})_m = \dot{B}_{va} c_{va} \quad (3.25)$$

$$(c_{vb})_m = \dot{B}_{vb} c_{va} \quad (3.26)$$

Sabendo que a exergia do vapor de alta pressão é maior que o de baixa pressão, chega-se a 3.27:

$$(c_{va})_m > (c_{vb})_m \quad (3.27)$$

3.5. TRANSPORTE DE BIOMASSA

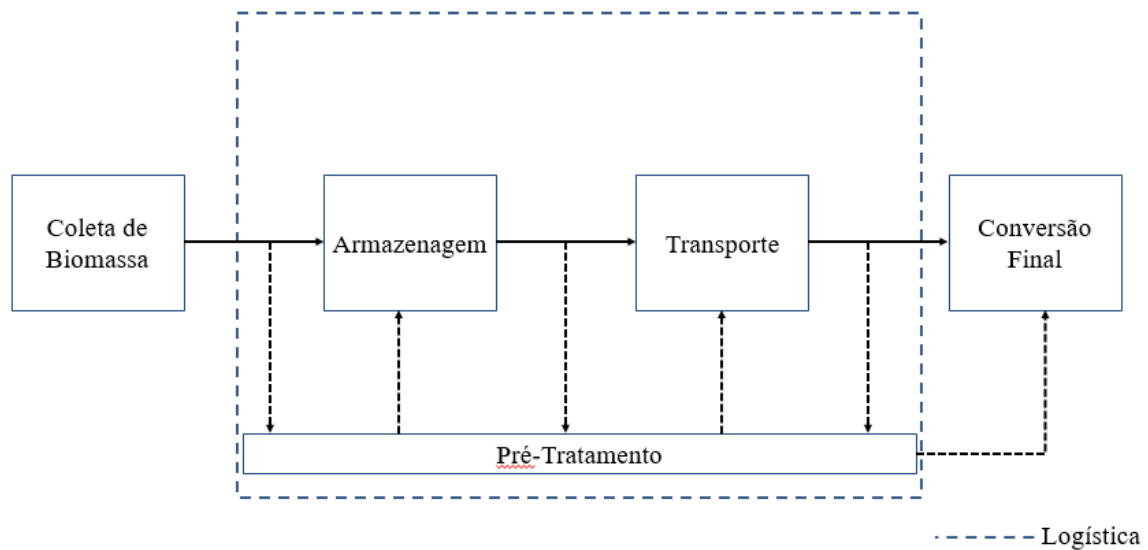
As plantas de produção de energia ou biocombustíveis a partir de fontes de biomassa podem ser potencializadas com o aumento de disponibilidade deste combustível alternativo. Entretanto, para que essa quantidade se eleve, é necessário que se estude o processo de transporte da fonte alternativa de energia para a biorrefinaria.

O desafio em relação à cadeia de suprimentos da biomassa está, de acordo com Toka, Iakavou e Vlachos (2010), com os custos de transporte e com a complexidade de operações logísticas, decorrentes do elevado volume da biomassa e também de sua dispersa localização geográfica. Além disso, outros fatores como a sazonalidade, imprevisibilidade relacionada às condições climáticas, diferentes capacidades de acordo com a localidade, bem como a imprevisibilidade da demanda acabam por trazer uma maior complexidade à essa cadeia de transporte, se comparada com o transporte de fontes não-renováveis, por exemplo gás natural, que é realizado por tubulações de longas distâncias (TOKA; IAKAVOU; VLACHOS, 2010).

De acordo com Toka, Iakavou e Vlachos (2010), as etapas da cadeia de suprimentos da biomassa podem ser divididas, conforme mostrado na Figura 15, em 4 etapas:

- Coleta de biomassa e pré-tratamento
- Armazenagem (pode ser em um ou vários locais distribuídos)
- Transporte (utilizando um ou diversos modais de transporte)
- Conversão Final

Figura 15 – Etapas associadas à cadeia de suprimentos de biomassa.



Fonte: Adaptado de Toka, Iakavou e Vlachos (2010).

Além do desenvolvimento do ciclo e dos processos relacionados à cadeia de suprimentos da biomassa, é essencial e crítico para o projeto, a definição da localização da biorrefinaria e dos centros de armazenagem de biomassa (AKSOY ET AL., 2010). Ademais, a garantia de fornecimento de biomassa por meio de contratos de longo-termo, inclusive estabelecendo massa crítica de demanda se faz necessário devido ao alto investimento para operacionalizar uma biorrefinaria (TOKA; IAKAVOU; VLACHOS, 2010). Saadati e Hosseininezhad (2019) ainda enfatizam que decisões bem elaboradas nos planos estratégicos (ou de longo-prazo) e táticos (ou de médio-prazo) são essenciais para uma diminuição intensa dos custos totais atrelados às biorrefinarias.

Em relação ao modo de transporte, Suurs (2002) destaca que diversos tipos de modais podem ser utilizados de acordo com o país e especificidades relacionadas à geografia e infraestrutura, bem como o transporte pode ainda ser realizado com um tipo específico de pré-processamento na biomassa (por exemplo transformando-a em chips, toras, fardos e pellets). Suurs (2002) ainda relata que o transporte de biomassa com elevada densidade energética (toras e pellets) é amplamente favorável, principalmente no que diz respeito ao consumo energético. Já Hamelinck, Suurs e Faaij (2005) também ressaltam a importância de não se restringir o transporte de apenas uma fonte de biomassa, mas de várias fontes, o que pode diminuir o custo capital compartilhado de transporte de ambas as fontes de biomassa.

Um aspecto fundamental a ser considerado e que está diretamente relacionado com os custos de transporte de biomassa é a definição do raio de transporte da biomassa, ou seja, até

qual distância é viável o estabelecimento de uma cadeia logística para buscar quantidades variáveis de biomassa ao longo de uma região geográfica visando alimentar uma biorrefinaria cuja localidade já está definida. O objetivo em relação a este parâmetro é avaliar a relação entre o custo de transporte de biomassa com o seu potencial calorífico, uma vez que se sabe que quanto maior a distância de transporte, maiores serão os seus custos. Neste sentido, Hamelinck, Suurs e Faaij (2005) recomendam que as distâncias sejam menores que 100 km. Já Suurs (2002) analisa os custos de transporte por caminhão considerando a biomassa de madeira com cerca de 45% de umidade, para as distâncias de 50 km e 200 km e encontra uma relação entre o volume de biomassa transportada com a distância para influência no custo econômico, sendo que a redução de umidade não possui efeito significativo no custo econômico do transporte. Também para biomassas provenientes da madeira, Selkimäki et al. (2010) citam que o transporte via caminhões está limitado a uma distância máxima, por exemplo 300 km, devido ao seu baixo valor comercial, em um cenário envolvendo Suécia e Finlândia. Jäppinen, Korpinen e Ranta (2011) também utilizam raios na faixa de 45-55 km considerando biomassa florestal na Finlândia. Jäppinen et al. (2011) também citam que, na maior parte dos casos, distâncias de transporte menores que 100 km utilizam caminhões como meio de transporte, o que pode ocasionar em custos de transporte mais elevados.

Em relação ao cenário brasileiro, há um desafio quanto ao estabelecimento de cadeias de suprimentos de biomassa devido principalmente às suas extensões territoriais, disponibilidade e diversidade de condições de vias, ferrovias, aquavias e aerovias. O estado de São Paulo, todavia, é tido como um dos estados de melhor disponibilidade e conservação de vias, principalmente ferroviárias e rodoviárias, sendo que grande parte da produção agrícola, que se concentra no interior do país (região Centro-Oeste e Oeste do estado de São Paulo) é escoada até o porto de Santos para exportação, sendo este porto o 2º maior da América Latina em 2019 de acordo com Lloyd's List (2020). Com isso, Junqueira e Watanabe (2017) citam uma análise de transporte de bagaço de cana residual de até 250 km em apresentação relacionada ao Projeto SUCRE ("*Sugarcane Renewable Electricity*", em inglês), enquanto Dantas Filho (2009) relata distâncias de até 20 km de transporte de cana do campo para usinas sucroalcooleiras.

O transporte terrestre também tem gerado grandes preocupações com relação às emissões de poluentes, especialmente aqueles relacionados com o efeito estufa, como o CO₂ (CANCELLI; DIAS, 2014). Assim, conhecer o quanto uma frota veicular emite de poluentes possui relevância quanto ao estabelecimento de novas políticas públicas e programas de

controle da poluição e qualidade do ar, além da verificação da sustentabilidade de processos e projetos.

Assim, Cancelli e Dias (2014) propuseram a Equação 3.28 para o cálculo das emissões de poluentes:

$$E_i = F_{r,j} \left(\frac{F_{e,j}}{1000} \right) L \quad (3.28)$$

Sendo:

E_i : Quantidade total de poluente “i” emitido, em kg;

$F_{r,j}$: Número total de veículos da categoria “j” que circulam na via de interesse durante um período “t”;

$F_{e,j}$: Fator de emissão do poluente “i”, em g/km;

1000: Fator de conversão de g para kg;

L: Comprimento total da via.

Os fatores de emissão são obtidos por meio de tabelas padronizadas de acordo com a categoria de veículos, combustível, ano de fabricação e poluentes emitidos (CANCELLI; DIAS, 2014). Com isso, pode-se calcular não apenas emissões relacionadas ao CO₂, mas também a gases do tipo SO_x, NO_x, material particulado, hidrocarbonetos, metano, amônia, entre outros, conforme pode ser visto em dados divulgados por órgãos e agências ambientais, como em COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (2018).

3.6. ANÁLISE ECONÔMICA

Essa seção tem o objetivo de elucidar e revisar as metodologias e indicadores utilizados para avaliar do ponto de vista econômico a viabilidade de um projeto. A análise econômica de um projeto de planta química ou biorrefinaria envolve a estimativa de diversos parâmetros de entrada e saída de recursos financeiros, que englobam custo e instalação de equipamentos, mão-de-obra, instrumentação, instalações físicas e elétricas, tubulações, manutenção e operação (O&M), pesquisa e desenvolvimento (P&D), aquisição de matéria-prima, receitas advindas da venda dos produtos primários e secundários, dentre outros (GARRET, 1989). Assim, a análise

econômica é baseada em estimativas que busquem reproduzir ou obter valores próximos da realidade, o que auxilia na tomada de decisões sobre a viabilidade de um investimento.

Após realizadas as estimativas de custos e receitas citadas anteriormente, é necessário que sejam utilizados indicadores ou métricas que possibilitem a estimativa de atratividade de investimento no projeto. Serão apresentadas a seguir os conceitos e metodologias relacionadas ao cálculo do valor presente líquido (VPL), retorno de investimento (ROI), taxa interna de retorno (TIR) e taxa interna de retorno modificada (TIRM).

3.6.1. Valor Presente Líquido (VPL)

O valor presente líquido é aquele em que, dada uma taxa de juros “*i*” e um período determinado de tempo “*n*”, irá mostrar a diferença entre o valor presente nas entradas de caixa e o valor presente nas saídas de caixa, conforme mostrado na Equação 3.29 (ASSAF NETO, 1992):

$$VPL = \sum_{j=1}^n \frac{R_j - C_j}{(1 + i)^j} - I \quad (3.29)$$

Em que:

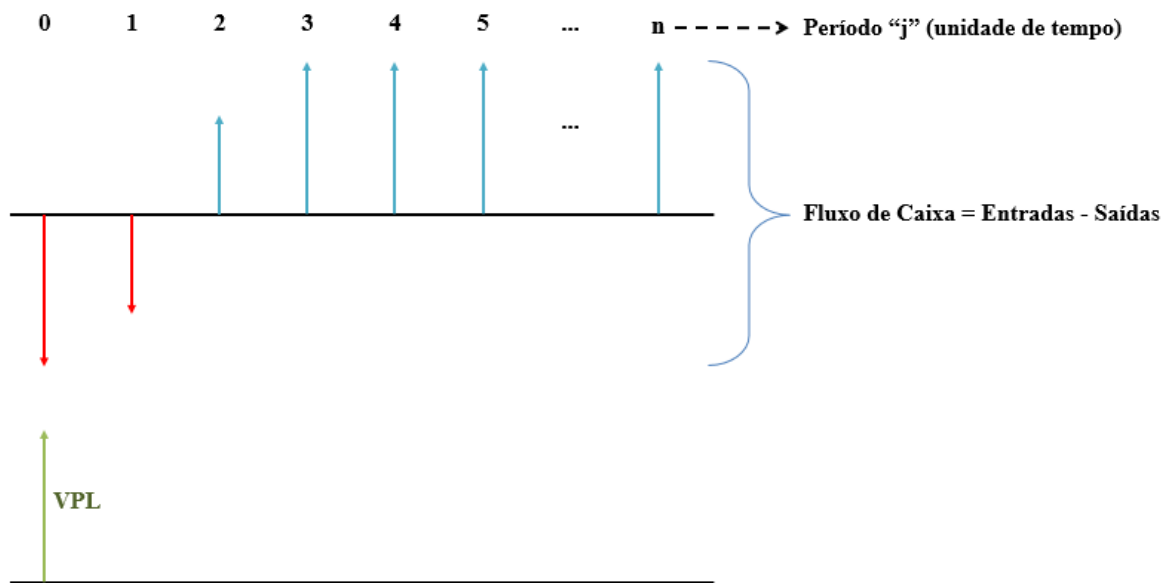
R_j – Receitas ou entradas no período “*j*”;

C_j – Custos ou saídas no período “*j*”;

I – Investimento inicial do projeto.

Dessa forma, todos os valores obtidos em caixa em períodos distintos são levados ao presente, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Visualização do conceito de VPL.



Fonte: Próprio autor.

Para que o projeto seja considerado atrativo de acordo com a métrica do VPL, este deve possuir valor maior ou igual a zero, o que significa que o retorno será superior à taxa de juros considerada ou à taxa mínima de atratividade (TMA), cujo valor é o mínimo retorno de capital aceitável para que um projeto seja implementado (OLIVEIRA, 2008).

3.6.2. Retorno de Investimento (ROI)

O retorno de investimento é um indicador que relaciona o quanto uma empresa ganhou e perdeu através da razão entre as entradas (receitas) e saídas (custos) pelas saídas, conforme mostrado na Equação 3.30:

$$ROI = \frac{\text{Entradas} - \text{Saídas}}{\text{Saídas}} \quad (3.30)$$

Com isso, será obtido um valor percentual, que, caso seja positivo, possui elevada probabilidade de indicar que um projeto é viável. Este parâmetro é versátil e simples de ser utilizado, principalmente investimentos que devem ser comparados e escolhidos dentre várias opções. Uma de suas principais limitações reside na não consideração do tempo no investimento, como ocorre no VPL e na taxa interna de retorno (TIR) ou na TIRM, sendo

necessário o seu emprego aliado ao menos a uma das métricas citadas anteriormente (FERNANDO, 2021).

3.6.3. Taxa Interna de Retorno (TIR) e Taxa Interna de Retorno Modificada (TIRM)

A taxa interna de retorno pode ser descrita como uma taxa de remuneração de capital, a qual é obtida quando o VPL é nulo. Se este valor for superior à TMA, é considerado economicamente viável, uma vez que a taxa de remuneração é maior que o mínimo esperado pelo investidor (OLIVEIRA, 2008). Assim, igualando-se a Equação 3.29 a zero, obtém-se a Equação 3.31, que deve ser resolvida para obter o valor da TIR:

$$I = \sum_{j=1}^n \frac{R_j - C_j}{(1 + TIR)^j} \quad (3.31)$$

Apesar de útil na comparação e escolha dentre diversas opções de investimentos, a TIR apresenta como limitação, segundo Oliveira (2008), o fato de não levar em consideração a não-uniformidade de um fluxo de caixa, podendo apresentar diversos sinais positivos ou negativos ao longo do projeto. Outra limitação consiste na utilização de apenas uma taxa média, que será aplicada igualmente nos valores de caixa tanto para reinvestimento sobre os lucros obtidos quanto para novas captações e recursos.

Assim, a TIRM busca resolver este último ponto levantado com a consideração de duas taxas distintas, sendo uma chamada de taxa de atratividade ou reinvestimento, relacionada aos reinvestimentos de capital, e a outra de taxa de financiamento, relacionada às captações de recursos ao longo do projeto (BARBIERI; ÁLVARES; MACHLINE, 2007). Com isso, os valores de caixa positivos são levados para o futuro (“n-j” unidades de tempo) sob a taxa de reinvestimento “ i_r ”, enquanto que os valores negativos são trazidos para o valor presente (“j” unidades de tempo) sob a taxa de financiamento “ i_f ”. Com isso, a TIRM pode ser calculada pela Equação 3.32 (OLIVEIRA, 2008):

$$TIRM = \left[\frac{\sum_{j=0}^n R_j (1 + i_r)^{n-j}}{\sum_{j=0}^n |C_j| / (1 + i_f)^j} \right]^{1/n} - 1 \quad (3.32)$$

3.6.4. Análise Incremental

A análise incremental é uma ferramenta que pode ser utilizada na tomada de decisão de projetos e que visa determinar o verdadeiro custo entre as alternativas através da comparação de uma com a outra (BANTON, 2020).

Com isso, a análise incremental se baseia em obter os custos de oportunidade, que são definidos como sendo a subtração entre o retorno financeiro a ser obtido pela proposta analisada e o retorno de um cenário esperado ou considerado como modelo (FERNANDO, 2020). O custo de oportunidade pode ser calculado de acordo com a Equação 3.33:

$$\text{Custo de oportunidade} = RPA - RPE \quad (3.33)$$

Sendo:

RPA – Retorno da proposta analisada/cenário alternativo

RPE – Retorno da proposta esperada/cenário-base

Dessa forma, a análise incremental consiste em realizar um levantamento dos custos fixos e variáveis dos projetos e das receitas obtidas, sendo obtido assim os lucros líquidos das alternativas. Após a subtração desses lucros líquidos, percebe-se que as receitas e custos que são comuns a ambos os cenários acabam se anulando. Assim, são definidos os conceitos de custos incrementais e receitas incrementais, ou seja, essa análise permite avaliar quais são os custos e receitas relevantes no projeto e identificar as suas variações de um projeto para outro. A não-relevância, neste caso, significa entender que determinados custos ou receitas estarão presentes em ambos os cenários a serem comparados e, se estiverem em quantidades iguais, irão se anular na Equação 3.33.

Portanto, um valor positivo na Equação 3.33 indica que pode ser viável realizar a escolha do projeto alternativo analisado em relação ao projeto modelo, enquanto que um valor negativo indica que o cenário modelo se mostra mais vantajoso que o cenário com projeto alternativo.

4. DESCRIÇÃO DE SISTEMAS E MODELAGEM

Neste capítulo são mostradas as esquematizações referentes aos volumes de controle analisados, suas considerações, bem como parâmetros e valores utilizados como entrada de

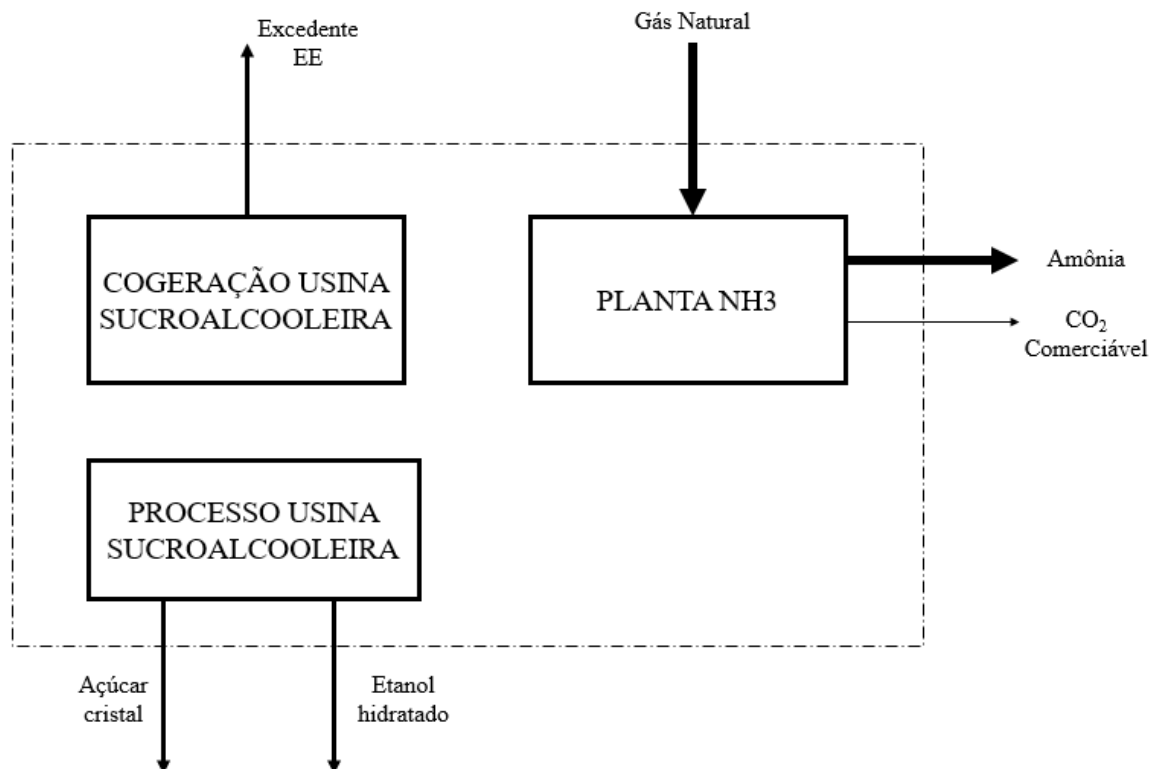
simulações e cálculos. Inicialmente são descritos os processos relacionados à indústria alcooleira e suas configurações de cogeração (item 4.1), seguido da etapa de transporte de bagaço residual da indústria sucroalcooleira para a planta de síntese de amônia (item 4.2). Em seguida, detalhes referentes à planta de amônia (item 4.3) são mostrados, finalizando o capítulo com as considerações sobre a análise econômica (item 4.4) e sobre as emissões de CO₂ (item 4.5).

4.1. USINA SUCROALCOOLEIRA E CONFIGURAÇÕES DE COGERAÇÃO

O primeiro passo para se analisar os sistemas de cogeração das usinas sucroalcooleiras foi realizar um levantamento sobre as localizações geográficas das usinas no estado de São Paulo e, adicionalmente, obter dados confiáveis relacionados à taxa de moagem anual para cada usina. Assim, foi utilizado um levantamento de dados realizado por cidade por Research Centre for Gas Innovation e Grupo de Pesquisa em Bioenergia (2019), referentes ao ano-safra 2018-19 em conjunto com PROCANA (2016), que contém dados sobre a localidade das usinas. Assim, tendo em vista a uniformização e visando diminuir diferenças de tamanho, de tipos de mix de produtos e de números de usinas por cidade, foi adotada a consideração de uma “usina média” para cada localidade, ou seja, a moagem anual por cidade utilizada com base em Research Centre for Gas Innovation e Grupo de Pesquisa em Bioenergia (2019) foi dividida pelo total de usinas na cidade, sendo este número aferido através de PROCANA (2016). Além disso, adotou-se que todas as usinas médias produzem açúcar cristal e etanol, sendo, portanto, usinas do tipo anexas. Com isso foi possível classificar as usinas médias em 10 grupos, de acordo com sua capacidade de moagem.

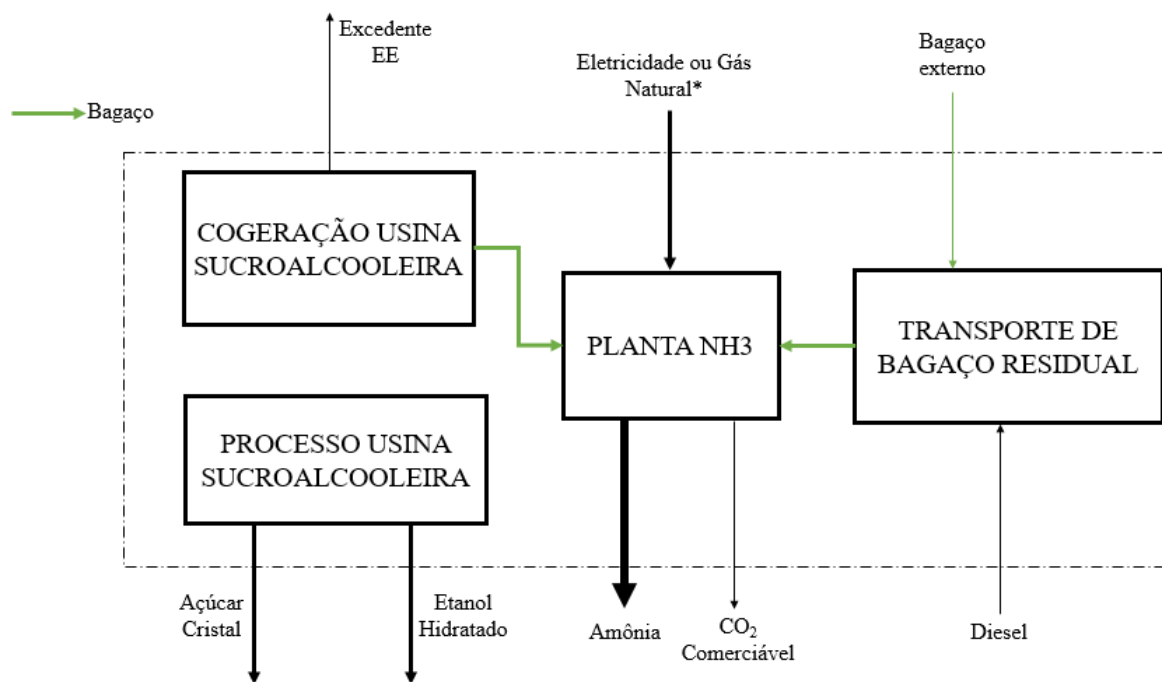
Após essa classificação, foram considerados dois cenários principais, cujo objetivo final é avaliar a produção de amônia utilizando uma rota convencional comparada a uma rota alternativa, que são mostradas nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17 – Diagrama representativo para produção de amônia por meio da rota convencional.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18 – Diagrama representativo para produção de amônia por meio da rota alternativa.



Fonte: Próprio autor.

Nota: *Quando aplicável.

Na rota convencional, no que se refere à usina sucroalcooleira, assume-se que não há necessidade de se produzir bagaço residual para outros fins senão a produção de eletricidade excedente para a rede brasileira, enquanto que na rota alternativa, entende-se que, após atendidas as demandas térmicas e elétricas do processo produtivo de açúcar e etanol, há sobra de bagaço residual que, em vez de ser utilizado para a geração de excedente de eletricidade, poderia ser utilizado na produção de insumos de maior valor no mercado, como a amônia, por meio da gaseificação de biomassa após uma etapa de transporte de bagaço de outras usinas no estado, visando elevar a produção de amônia.

Dessa forma, baseado em ciclos estudados por Pellegrini (2009), Guerra et al. (2014), Flórez-Orrego et al. (2015b), foi proposto a utilização de 2 tipos de configurações, sendo a mostrada na Figura 19 para o cenário convencional e a mostrada na Figura 20 para o cenário alternativo. Foram realizadas 10 simulações, cada uma referente a cada faixa de moagem de acordo com a Figura 16, por meio do módulo “Steam Pro”, contido no software Thermoflow Inc. (2020), versão 29, cuja licença é comercial e obtida pelo laboratório LETE, da Escola Politécnica da USP.

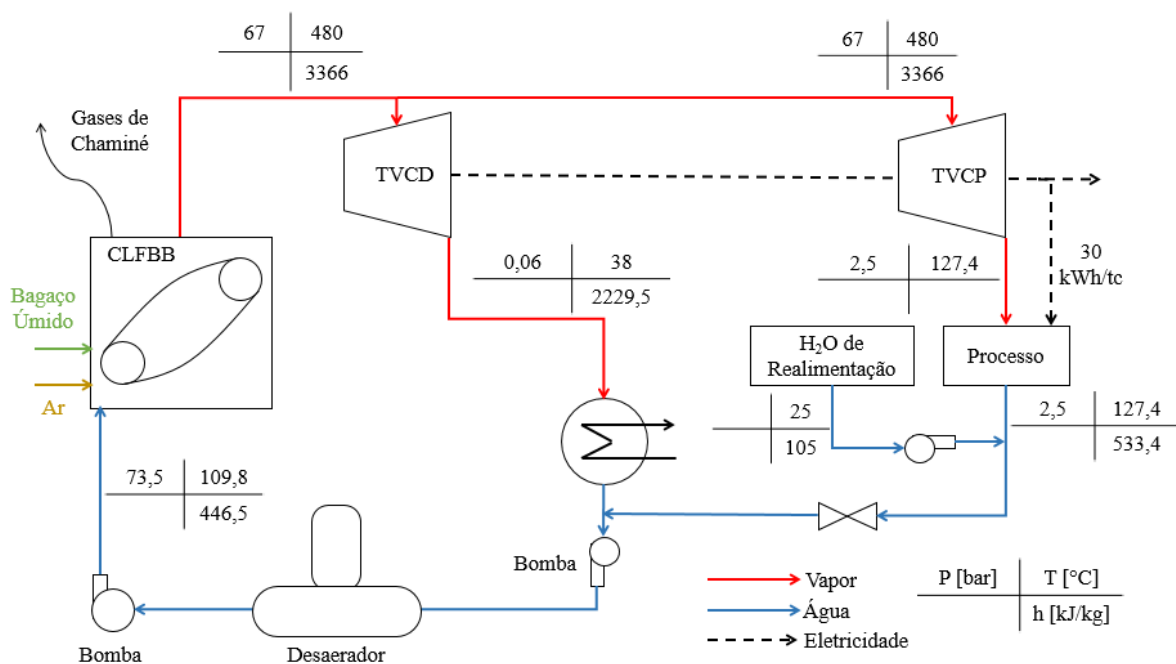
Na Figura 19, uma turbina de condensação (TVCD) é utilizada em paralelo com uma turbina de contrapressão (TVCP), com a intenção de maximizar a produção de excedente de eletricidade. O vapor superaquecido a ser expandido nas turbinas é gerado por uma caldeira de leito fluidizado borbulhante para biomassa (CLFBB) a 67 bar/480 °C, sendo esta alimentada com bagaço a 50% de umidade em massa. Para os processos de geração de etanol e açúcar, foi considerado que há integração térmica conforme mostrado por Pellegrini (2009), sendo, portanto, consideradas as demandas térmica e elétrica de 392 kg_{vapor}/tc e 30 kWh/tc, respectivamente. Assim, há o consumo integral de bagaço visando a geração de excedente de eletricidade, sem a intenção de deixar bagaço residual, o que faz com que a produção de amônia neste cenário ocorra a partir de métodos tradicionais, com o emprego de gás natural como combustível.

No cenário considerado na Figura 20, a principal diferença em relação ao da Figura 19 é o uso de apenas turbina de contrapressão, com a produção mínima de eletricidade excedente e o foco em atender apenas as demandas térmicas e elétricas, o que resultará em bagaço de cana residual para a gaseificação na produção de amônia. As condições de vapor superaquecidos são as mesmas do cenário convencional.

Assim, o cálculo do bagaço residual foi baseado no estudo de Flórez-Orrego et al. (2015b), o qual estabeleceu uma relação entre o bagaço total (antes de ser cogerado; foi parâmetro de entrada nas simulações) a 50% de umidade em massa e o total de cana processada

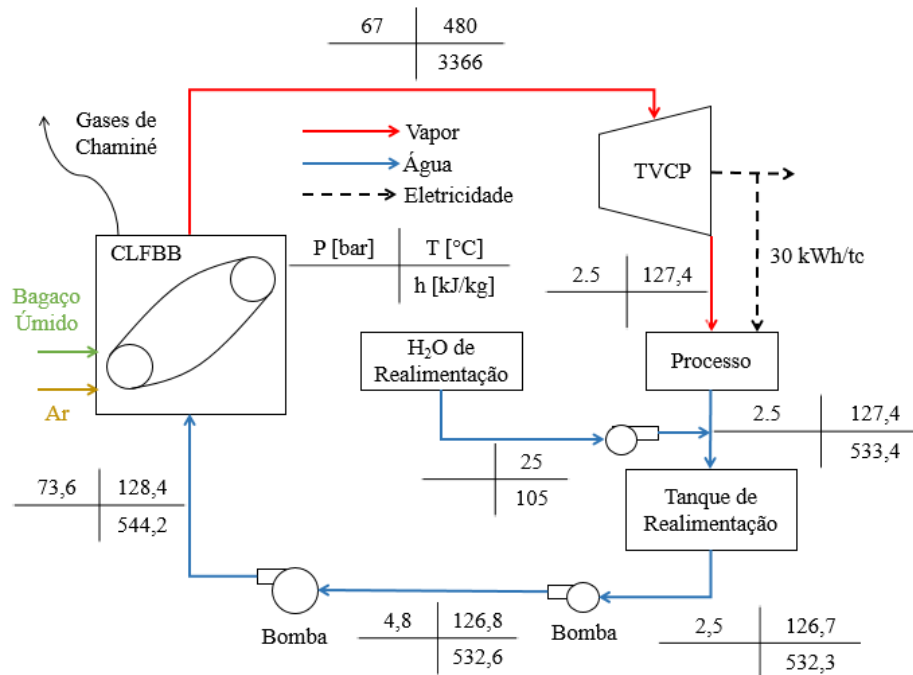
como sendo de 28,0%. Assim, a porcentagem de bagaço residual (não utilizado na cogeração) foi um parâmetro fundamental a ser obtido por meio das simulações da configuração da Figura 20, sendo que no cenário da Figura 19, foi definido que não haveria bagaço residual para ser utilizado na produção de amônia. O equacionamento sobre as etapas de cálculo do bagaço considerado na entrada da usina sucroalcooleira, bem como o montante que é denominado residual e, por conseguinte, deve ser enviado para a planta de amônia, está descrito no Apêndice B, item B.1.

Figura 19 – Ciclo de cogeração utilizado pela usina sucroalcooleira no cenário convencional.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20 – Ciclo de cogeração utilizado pela usina sucroalcooleira nos cenários alternativos.



Fonte: Próprio autor.

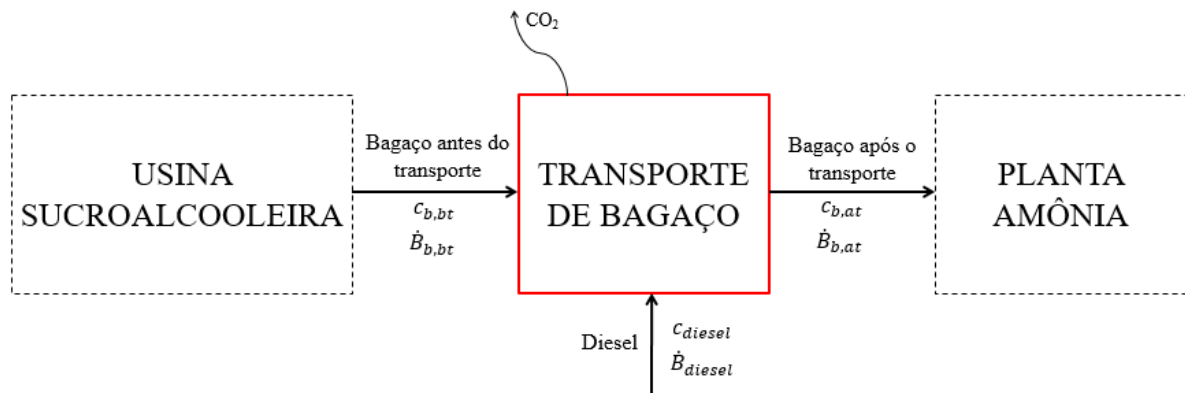
Por fim, foi possível também calcular a eficiência exérgica racional da cogeração para cada usina sucroalcooleira média considerada nas simulações, conforme a Equação 4.1. O bagaço residual na saída não foi considerado na Equação 4.1 pois considera-se que ele não será utilizado na cogeração, sendo levado diretamente para a etapa de transporte.

$$\eta_{ex,cogeração} = \frac{\dot{B}_Q + \dot{W}}{\dot{B}_{b,e}} \quad (4.1)$$

4.2. TRANSPORTE DE BAGAÇO RESIDUAL

O transporte de bagaço residual deve ocorrer nos cenários alternativos, onde se pressupõe que este resíduo está disponível em diversas usinas médias ao longo do estado. Assim, visando elevar o potencial de produção de amônia, é necessário realizar o transporte de bagaço residual advindo de outras usinas sucroalcooleiras para a planta de amônia. A esquematização desta etapa é mostrada na Figura 21.

Figura 21 – Volume de controle relacionado à etapa de transporte de bagaço em cenários alternativos destacado em vermelho.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente definiu-se o tipo de caminhão a ser utilizado, sendo adotado o máximo valor de carga de 45t, resultando em um peso bruto total (PBT) de 57t. Este valor é próximo aos valores reportados por Dantas Filho (2009) para o transporte de cana em São Paulo.

Em seguida, realizou-se o levantamento de dados geográficos das cidades onde estavam localizadas as usinas médias por meio da ferramenta Google Maps, sendo possível catalogar os dados de latitudes e longitudes correspondentes a cada cidade. Com isso, foi utilizada a Equação de Haversine (Equação 4.2), que calcula a distância entre dois pontos na superfície de uma esfera considerando as latitudes e longitudes de ambos os locais (SANCHES, 2012):

$$d = 2R \arcsen \sqrt{\sin^2 \left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right) + \cos(\phi_1) \cos(\phi_2) \sin^2 \left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{2} \right)} \quad (4.2)$$

Sendo “d” a distância entre dois pontos na superfície da esfera, em quilômetros; “R” o raio de curvatura da Terra, que neste modelo será considerada esférica e de raio constante e igual a 6.371 km; “ ϕ_2, ϕ_1 ” e “ ψ_2, ψ_1 ” as latitudes e longitudes dos pontos 2 e 1 em graus, respectivamente (SANCHES, 2012).

Em relação à análise exergoeconômica, o parâmetro a ser obtido nesta etapa é a elevação do custo exergético unitário relacionado ao transporte de bagaço. Dessa forma, foi necessário considerar o volume de controle destacado na Figura 21, sendo o balanço exergoeconômico utilizado conforme a Equação 4.3:

$$c_{b,bt} \dot{B}_{b,bt} + c_{diesel} \dot{B}_{diesel} = c_{b,at} \dot{B}_{b,at} \quad (4.3)$$

Sendo “b” referente a bagaço, “bt” significando “antes do transporte” (“*before transportation*”) e “at” referente a “após o transporte” (“*after transportation*”). Como a exergia útil da biomassa transporta é a mesma antes e após o transporte ($B_{b,at} \equiv B_{b,bt}$) a Equação 4.3 pode ser reescrita conforme a Equação 4.4, ao se dividir ambos os lados por “ $B_{b,at}$ ”:

$$C_{b,bt} + C_{diesel} \frac{\dot{B}_{diesel}}{\dot{B}_{b,at}} = C_{b,at} \quad (4.4)$$

A razão ($B_d/B_{b,at}$) é definida por Flórez-Orrego et al. (2015b) como sendo o consumo específico de exergia, denotado por “ r_c ”, cuja formulação é mostrada na Equação 4.5 e contém parâmetros relacionados ao caminhão (capacidade, consumo específico, número de viagens e de caminhões), ao combustíveis utilizado (diesel) e transportado (bagaço) e também à distância da i -ésima usina média em relação à planta de amônia proposta:

$$r_c = \sum_{i=2}^n \frac{\frac{b_{ch}^{diesel} * SC_{diesel} * D_i * N_i^{viagens}}{b_{bagaço}^{ch}}}{C_{caminhão} * N_i^{caminhões}} \quad (4.5)$$

onde:

b_{ch}^{diesel} – Exergia química do diesel (MJ_{diesel}/m^3_{diesel});

$b_{ch}^{bagaço}$ – Exergia química do bagaço ($MJ_{bagaço}/t_{bagaço}$);

SC_{diesel} – Consumo específico do caminhão à diesel (m^3_{diesel}/km);

D_i – Distância da i -ésima usina média à planta de amônia (km);

$N_i^{viagens}$ – Número de viagens necessárias para transporte de matéria da i -ésima cidade por ano;

$C_{caminhão}$ – Carga transportada no caminhão ($t_{bagaço}$);

$N_i^{caminhões}$ – Número de caminhões necessários para transporte de matéria da i -ésima cidade por ano;

A relação entre número de caminhões e número de viagens utilizada foi de 1:2, ou seja, cada caminhão deveria realizar uma viagem de ida e outra de volta. A carga transportada foi considerada como sendo $45 t_{bagaço}$, as exergias químicas do diesel e do bagaço, bem como os

valores de custo exergético unitário adotados foram os utilizados conforme mostrado na Tabela 6. Para o consumo específico de diesel, foi utilizado o valor de 29 L_{diesel}/100 km rodados, conforme mostrado por Novo (2016). Um detalhamento maior sobre o procedimento utilizado é descrito no Apêndice B, item B.2.

Por último, a composição do bagaço adotada foi de: 46.7% C; 44.95% O; 6.02% H; 0.17% N e 0.02% S, com 50% de umidade (FLÓREZ-ORREGO; MARÉCHAL; OLIVEIRA JUNIOR, 2019). O cálculo de sua exergia química foi baseado nas correlações mostradas nas Equações 3.8-3.11.

Tabela 6 – Dados utilizados para o cálculo do consumo específico, no que se refere ao diesel e ao bagaço úmido.

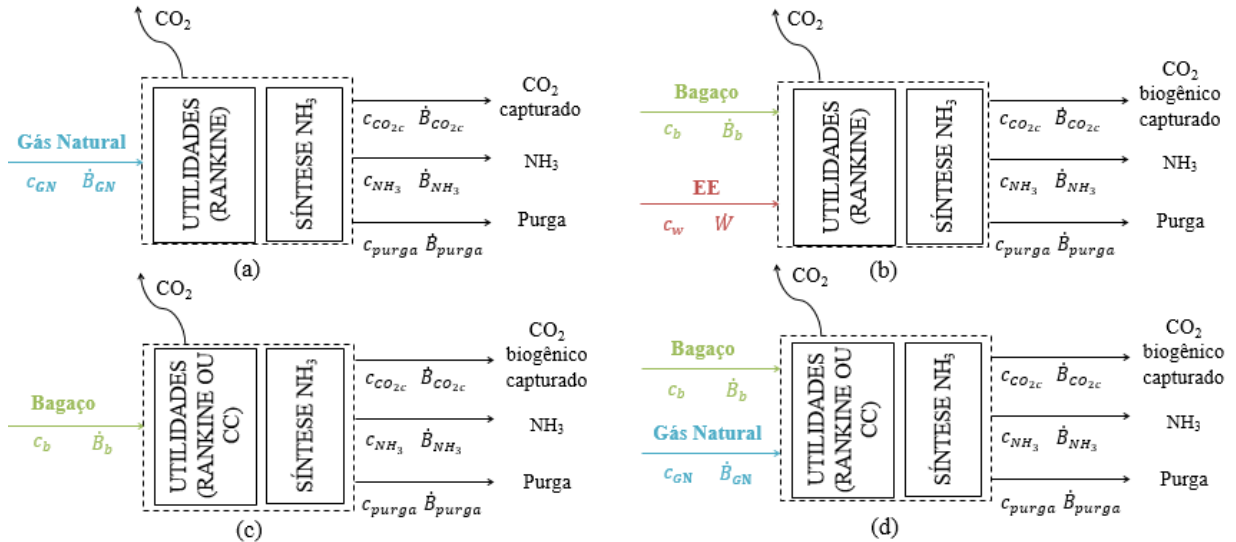
b_{ch}^{diesel} (MJ _{diesel} /kg _{diesel}) ^a	44,85
c_{diesel} (kJ/kJ) ^b	1,0308
$b_{ch}^{bagaço}$ (MJ _{bagaço} /kg _{bagaço})	19,14
$c_{b,bt}$ (kJ/kJ) ^b	1,1610
Massa Específica do diesel (kg/L) ^a	0,852

Fontes: ^aFlórez-Orrego, Silva e Oliveira Jr (2015c); ^bFlórez-Orrego et al. (2015b)

4.3. CONFIGURAÇÕES DE PLANTA DE AMÔNIA

Em relação às plantas de amônia, são consideradas 6 tipos de configurações, sendo uma relacionada à rota convencional e cinco relacionadas à rota alternativa. O volume de controle considerado é mostrado na Figura 22a-d, baseado nas configurações estudadas por Flórez-Orrego (2018). O cenário convencional é mostrado na Figura 22a, que utiliza reforma a vapor de metano considerando apenas gás natural como combustível tanto na planta de utilidades quanto para a planta de síntese, sendo o ciclo utilizado na utilidades o Rankine. Nas Figuras 22b-d, o cenário alternativo mostrado envolve a gaseificação de bagaço residual de cana advindo da etapa de transporte de bagaço, sendo variado o tipo de ciclo de utilidades e/ou o combustível utilizado na planta de utilidades: em (b), considera-se eletricidade com ciclo Rankine; em (c), parte do *syngas* produzido no gaseificador é utilizado em ciclo Rankine ou Combinado, sendo essa configuração dotada apenas de bagaço de cana e combustível derivado deste; em (d), gás natural é utilizado na planta de utilidades sob ciclo Rankine ou Combinado.

Figura 22 – Cenários para a produção de amônia e tipos de ciclos na planta de utilidades possíveis de acordo com os recursos de entrada disponíveis: (a) convencional; (b) bagaço e eletricidade; (c) apenas bagaço; (d) bagaço e gás natural.



Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, o cálculo do custo exergético unitário dos produtos pode ser realizado utilizando o critério de partição da igualdade, o qual iguala o custo exergético unitário dos produtos secundários (CO_2 capturado e gás de purga) com o do produto primário (amônia). Com isso, para cada cenário apresentado na Figura 22, pode-se utilizar o equacionamento apresentado nas Equações 4.6-4.9, mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Equacionamento do custo exergético unitário dos produtos de acordo com o combustível no gaseificado e na planta de utilidades

Gaseificador	Utilidades	Fig. 22	Custo exergético unitário dos produtos	Eq.
Gás Natural	Gás Natural	22a	$\frac{c_{GN}\dot{B}_{GN}}{\dot{B}_{NH_3} + \dot{B}_{CO_{2c}} + \dot{B}_{purga}}$	(4.6)
Bagaço	Eletricidade	22b	$\frac{c_b\dot{B}_b + c_w\dot{W}}{\dot{B}_{NH_3} + \dot{B}_{CO_{2c}} + \dot{B}_{purga}}$	(4.7)
Bagaço	Syngas (Derivado de bagaço)	22c	$\frac{c_b\dot{B}_b}{\dot{B}_{NH_3} + \dot{B}_{CO_{2c}} + \dot{B}_{purga}}$	(4.8)
Bagaço	Gás Natural	22d	$\frac{c_b\dot{B}_b + c_{GN}\dot{B}_{GN}}{\dot{B}_{NH_3} + \dot{B}_{CO_{2c}} + \dot{B}_{purga}}$	(4.9)

Fonte: Próprio autor.

Os valores utilizados como entradas para os custos exergéticos unitários, bem como as exergias químicas, são mostrados na Tabela 8. Em relação à massa de bagaço que entra no gaseificador comparada com a massa de amônia que é produzida pelo processo de síntese, foi utilizado o valor de 2,8 (FLÓREZ-ORREGO, 2018) sendo este valor de importância para a estimativa de amônia produzida a partir do potencial de bagaço estimado como sendo residual da usina sucroalcooleira. Para o cálculo da exergia do gás de purga, foi considerado um valor de 11,71% da exergia contida na amônia (FLÓREZ-ORREGO, 2018). Os valores de exergias para cada entrada e saída das equações 4.6-4.9 foram baseadas em extrapolações dos dados de simulações de Flórez-Orrego (2018), tendo por base a quantidade de amônia produzida calculada no presente trabalho, de acordo com a disponibilidade de bagaço residual.

Tabela 8 – Dados utilizados para o cálculo do consumo específico, no que se refere ao gás natural, eletricidade, CO₂ e amônia.

$b_{ch}^{NH_3}$ (kJ/kg) ^a	19.876,47
$b_{ch}^{CO_2}$ (kJ/kg) ^b	451,59
c_{NG} (kJ/kJ) ^c	1,1167
c_W (kJ/kJ) ^b	1,7956

Fonte: ^aSzargut, Morris e Steward (1988); ^bFlórez-Orrego (2015b); ^cFlórez-Orrego (2014).

Por fim, pode-se calcular a eficiência exergética racional de acordo com a Equação 4.10 como sendo a razão entre as exergias dos produtos obtidos na planta de síntese de amônia e a soma das exergias dos combustíveis utilizados para alimentar o gaseificador ou o processo de SMR e a planta de utilidades.

$$\eta_{ex,planta\ NH_3} = \frac{\dot{B}_{NH_3} + \dot{B}_{CO_2c} + \dot{B}_{purga}}{\dot{B}_{alimentação} + \dot{B}_{utilidades}} \quad (4.10)$$

4.4. ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica realizada neste trabalho consiste de 2 partes: na primeira, ocorre a realização da análise incremental e na segunda, um fluxo de caixa de projeto é montado visando obter os valores de VPL, ROI e TIRM.

Os parâmetros comuns às duas análises e referentes aos combustíveis são mostrados na Tabela 9. Outros parâmetros que foram utilizados nas duas análises são referentes aos valores de custo capital (CAPEX) e O&M, sendo para o cenário convencional um CAPEX de 160 USD/t_{NH3} e O&M 30 USD/t_{NH3}, enquanto que nos cenários alternativos tanto o CAPEX quanto

O&M foi de 300 USD/t_{NH3}. Esses valores têm como base os apresentados nas seções 3.2.1 e 3.2.3 deste trabalho. Já para o sistema de cogeração da usina sucroalcooleira, foram utilizados valores de O&M conforme adotados por NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (2020), que divide os custos de cogeração em fixos e variáveis, cujos valores são 123 USD/kW.ano e 5 USD/MWh, respectivamente. Vale lembrar que custos capitais relacionados à indústria sucroalcooleira não são considerados pois há a consideração de que a planta de amônia será introduzida próxima de uma sucroalcooleira existente. Em relação aos custos de processos na usina sucroalcooleira, os valores utilizados para açúcar cristal e etanol hidratado foram 0,34 USD/kg_{açúcar} (CHENG et al., 2019) e 0,257 USD/m³ (1,377 BRL/m³) de etanol (CASTRO, 2020). Para os casos em que há transporte de bagaço, o valor do frete utilizado foi condizente com a Resolução nº 5.842 da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT), que considera o valor de frete de 0,41 USD/km (2,19 BRL/km) (AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES, 2019).

Tabela 9 – Valores referentes aos combustíveis utilizados.

Gás natural (USD/GJ)	Eletricidade (USD/kWh)	NH₃ (USD/kWh)	CO₂ comercial (USD/kWh)	Bagaço (USD/t_{bagaço})	Diesel (USD/L)
9,7 ^a	0,123 ^a	0,1117 ^a	0,0096 ^a	20 ^b	0,7103 ^c

Fonte: ^aFlórez-Orrego (2018); ^bFlórez-Orrego (2019); ^cAGÊNCIA NACIONAL DO

PETRÓLEO (2020).

Nota: Cotações das moedas de 17 jul. 2020: 1 USD = 5,35 BRL; 1 EUR = 6,12 BRL; 1 EUR = 1,14 USD.

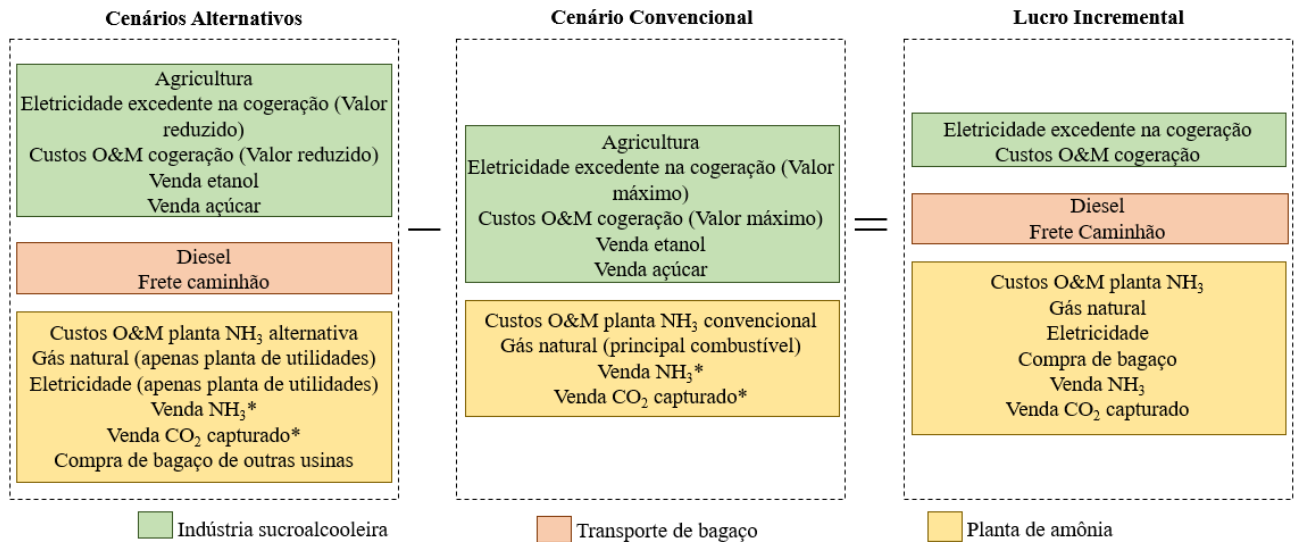
A seguir, serão detalhadas as considerações de cada uma das análises realizadas.

4.4.1. Análise Incremental

A análise incremental foi utilizada com o intuito de minimizar o número de custos e receitas a serem levantados, uma vez que estes seriam iguais tanto para o cenário convencional quanto para os cenários alternativos. Com isso, buscou-se avaliar a diferença que a etapa de transportes e de produção de amônia nos cenários alternativos teriam sobre o cenário convencional. Em relação à usina sucroalcooleira, apenas as diferenças em relação à eletricidade produzida na cogeração são consideradas, uma vez que toda a etapa de agricultura, produção e venda de açúcar e etanol é comum aos dois cenários. Uma esquematização do

cálculo dos custos de oportunidades, chamados aqui de lucros incrementais, é mostrada na Figura 23, de acordo com as considerações utilizadas.

Figura 23 – Esquematização de parâmetros considerados para a análise incremental.



* Valores de amônia e CO₂ produzidos variam de acordo com os insumos utilizados (bagaço, gás natural e eletricidade), o tipo de ciclo na planta de utilidades (Rankine ou Ciclo Combinado) e o tipo de processo na produção de Syngas (SMR ou Gaseificação).

Fonte: Próprio autor.

4.4.2. Análise de Fluxo de Caixa

A análise de fluxo de caixa foi realizada visando obter uma descrição dos gastos considerados na análise incremental levando em consideração a passagem do tempo, em base anual. Dessa forma, foi possível obter indicadores normalmente utilizados na literatura e na tomada de decisões de projetos, como o VPL, ROI e a TIRM.

Há algumas considerações adicionais a serem consideradas no fluxo de caixa. Primeiramente, os custos e investimentos relacionados à agricultura da cana não foram consideradas, sendo considerado como volume de controle apenas as etapas a partir da indústria de processos de transformação de cana em etanol e açúcar, a cogeração da usina sucroalcooleira, a etapa de transporte de bagaço (se aplicável) e a planta de amônia. Foram considerados também impostos cobrados sobre receita bruta de vendas dos principais produtos referentes ao valor de 2020 (açúcar considerado 100% cristal – ICMS: 7% e PIS/Cofins: 9,25% (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, [2020]); etanol hidratado – ICMS: 12% e PIS/Cofins: 24,47 USD/m³ (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA

APLICADA, [2020]); amônia, CO₂ capturado e eletricidade cogerada, sendo estes três últimos com isenção de impostos), além do imposto de renda sobre pessoa jurídica de 25%. Outros parâmetros considerados nessa análise são mostrados na Tabela 10.

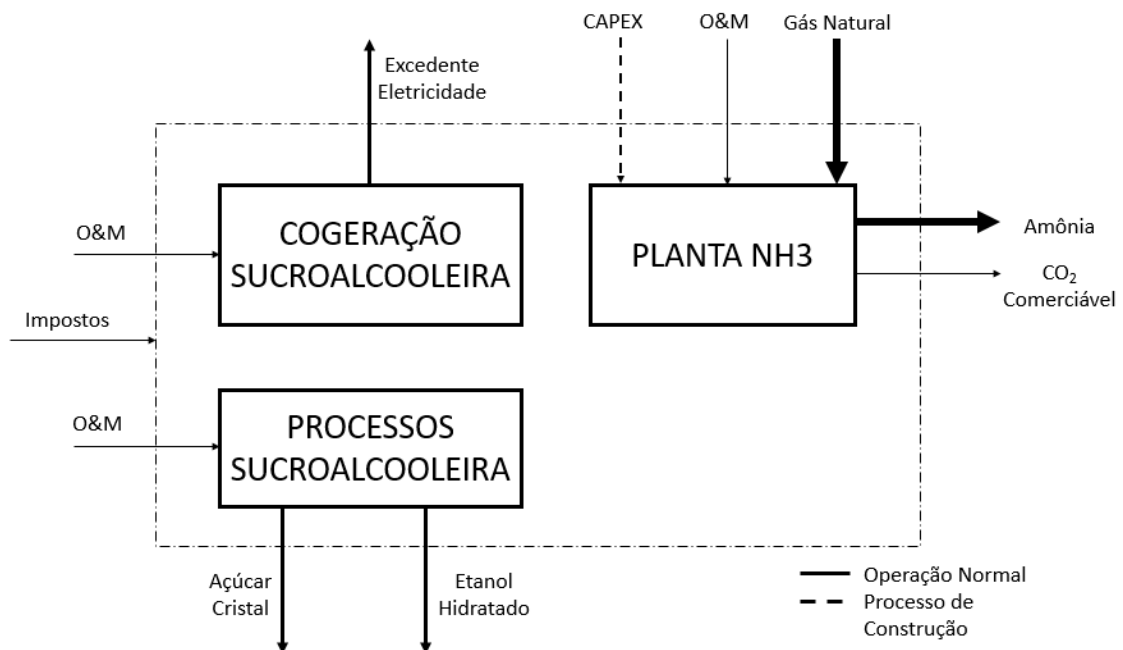
Tabela 10 – Parâmetros econômicos adotados para os cenários analisados.

Parâmetro	Detalhe	Valor	Unidade
Dias de operação	Planta convencional de amônia ^a	340	dias
	Plantas de amônia alternativas e planta de açúcar e etanol	200	dias
Fator de carga	Planta de amônia – 1º ano de operação	50	%
	Planta de amônia, cogeração e processos sucroalcooleira – outros anos	90	%
Taxa de juros		8	%
Capital de giro ^b		15	% do CAPEX
Tempo de construção da planta de amônia ^c		4	anos
Descomissionamento da planta de amônia		5	% do CAPEX

Fontes: ^aMaung (2012); ^bPaixão (2018); ^cEmpresa de Pesquisa Energética (2019).

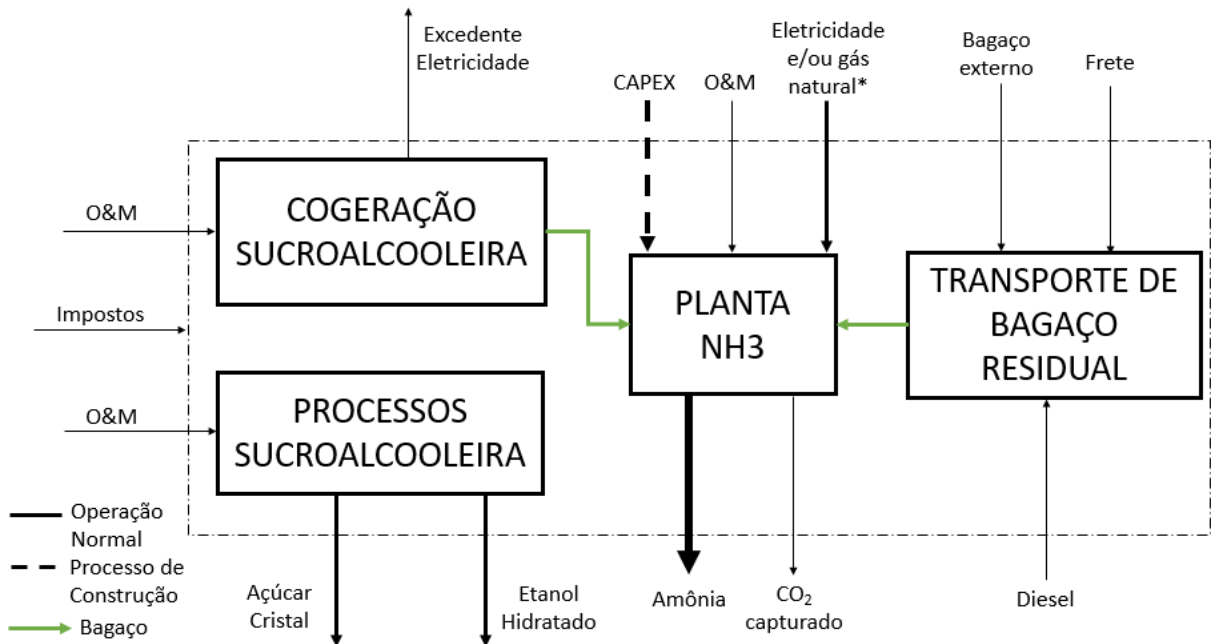
A esquematização de entradas e saídas para a análise de fluxo de caixa é mostrada nas Figuras 24 e 25 para os cenários convencional e alternativos, respectivamente.

Figura 24 – Volume de controle considerado para a análise econômica do cenário convencional.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25 – Volume de controle considerado para a análise econômica dos cenários alternativos.



Fonte: Próprio autor.

Nota: *quando aplicável.

4.5. ANÁLISE DE EMISSÕES DE CO₂

Uma análise referente às emissões de CO₂ foi realizada em todas as subetapas deste trabalho (usina sucroalcooleira, transporte de bagaço residual e planta de amônia). Essa análise possui caráter incremental, ou seja, buscou-se encontrar as emissões de cada etapa em toneladas de CO₂ por toneladas de amônia produzida e subtraí-las considerando o cenário convencional como referência.

As emissões foram divididas como sendo de dois tipos: emissões diretas, ou seja, aquelas em que o CO₂ é emitido através de combustão, e emissões indiretas, que são devido a conversões que ocorrem ao longo da cadeia de suprimentos do combustível. Para as emissões geradas pela planta de amônia, há ainda a distinção entre as emissões capturadas pela planta convencional e pelas plantas alternativas. Na primeira, o CO₂ é capturado do gás natural, portanto é uma emissão que naturalmente iria ocorrer caso não houvesse a etapa de captura de CO₂ por DEPG. Assim, o “CO₂ evitado” é aquele em que deve ser considerado tanto como emissão quanto como uma captura (FLÓREZ-ORREGO, 2018). Diferentemente das segundas, onde o CO₂ é considerado circular, ou seja, ele é recuperado do *syngas*, que foi produzido

utilizando o bagaço de cana, cuja planta absorveu o CO₂ da atmosfera. Neste caso, há uma captura de “CO₂ biogênico”, denominação que é fornecida por Flórez-Orrego (2018).

Dessa forma, com os dados obtidos de simulações via Thermoflow Inc. (2020), foi possível estimar as emissões geradas pela cogeração de bagaço na usina sucroalcooleira. Para a etapa de transporte de bagaço, foi utilizada a metodologia de Cancelli e Dias (2014), conforme mostrado na seção 3.5. Por fim, para as plantas de amônia, foram utilizados dados obtidos no trabalho de Flórez-Orrego (2018). Um resumo sobre as diferentes emissões que foram levantadas e as etapas consideradas é mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Resumo das emissões consideradas de acordo com as etapas consideradas neste trabalho para cada um dos cenários estudados.

	CENÁRIO CONVENCIONAL	CENÁRIOS ALTERNATIVOS
USINA SUCROALCOOLEIRA (COGERAÇÃO)	Emissões diretas da queima de bagaço na caldeira da cogeração	Emissões diretas da queima de bagaço na caldeira da cogeração (Emissões reduzidas)
TRANSPORTE DE BAGAÇO	Sem emissões de transporte (Etapa não ocorre)	Emissões diretas de diesel em caminhões Emissões indiretas de diesel (Cadeia de Suprimentos)
PLANTA DE AMÔNIA	Emissões diretas de gás natural no SMR e utilidades Emissões indiretas gás natural (Cadeia de suprimentos) Emissões evitadas	Emissões diretas (gás natural* e/ou derivados de bagaço) Emissões indiretas Eletricidade* (Cadeia de suprimentos) Emissões biogênicas evitadas

Fonte: Próprio autor.

Nota: *quando aplicável.

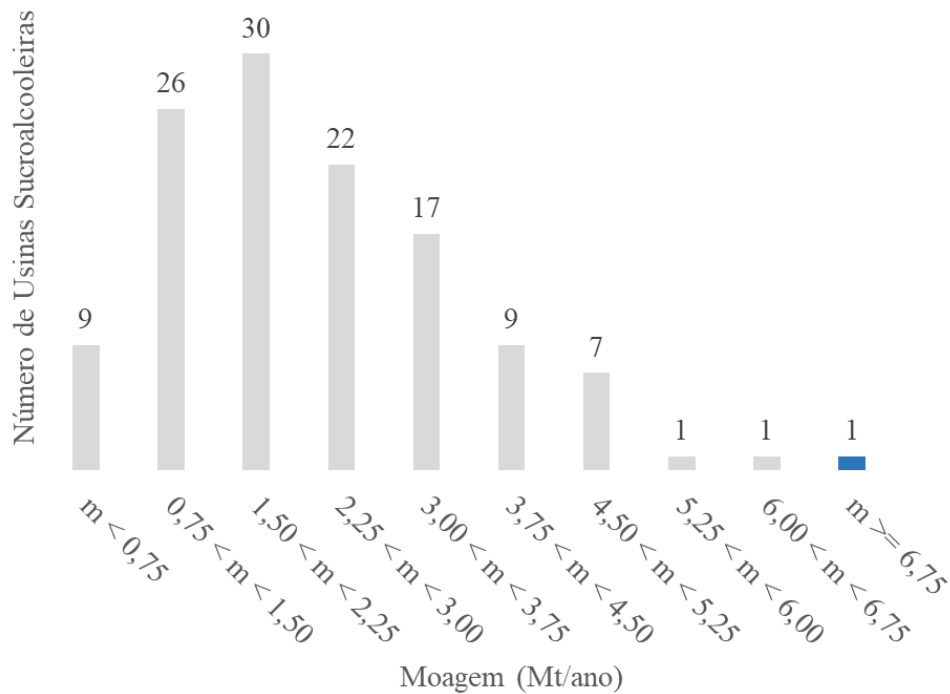
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos os principais resultados obtidos nas simulações das configurações de cogeração da usina sucroalcooleira, bem como dos cálculos realizados para a análise de transporte de bagaço para a planta de amônia, para os cenários descritos no capítulo 4. Serão também relatados os resultados das análises econômicas, tanto a incremental quanto a de fluxo de caixa, sendo apresentados os principais indicadores de tomada de decisão de projetos (VPL, ROI, TIRM), finalizando o capítulo com a análise referente às emissões de CO₂ por todas as etapas englobadas no trabalho.

5.1. COGERAÇÃO DA USINA SUCROALCOOLEIRA

Primeiramente, foram obtidos os dados de moagem de 123 cidades que possuíam uma ou mais usinas sucroalcooleiras no estado de SP (RESEARCH CENTRE FOR GAS INNOVATION E GRUPO DE PESQUISA EM BIOENERGIA, 2019), bem como a quantidade de usinas em cada cidade (PROCANA, 2016). Assim, dividiu-se o valor de moagem pelo número de usinas para serem obtidas as “usinas médias”, seguido da classificação em 10 diferentes faixas de moagem, conforme mostrado na Figura 27. A barra evidenciada em azul está relacionada à usina média de maior moagem, sendo utilizada como base para a instalação de uma planta de amônia próxima a esta unidade devido ao seu maior potencial de fornecimento de bagaço residual. Essa usina se localiza em Pradópolis, cidade que conta com apenas uma usina e possui moagem de 7,6 Mt/ano de acordo com os dados obtidos via Research Centre for Gas Innovation e Grupo de Pesquisa em Bioenergia (2019), sendo esta considerada a maior usina sucroalcooleira do mundo, com capacidade de moer até 10,0 Mt/ano (SÃO MARTINHO, 2020). Os dados de moagem do levantamento realizado por Research Centre for Gas Innovation e Grupo de Pesquisa em Bioenergia (2019) são mostrados no Apêndice.

Figura 27 – Número representativo de usinas sucroalcooleiras classificados de acordo com a capacidade de moagem no estado de São Paulo.

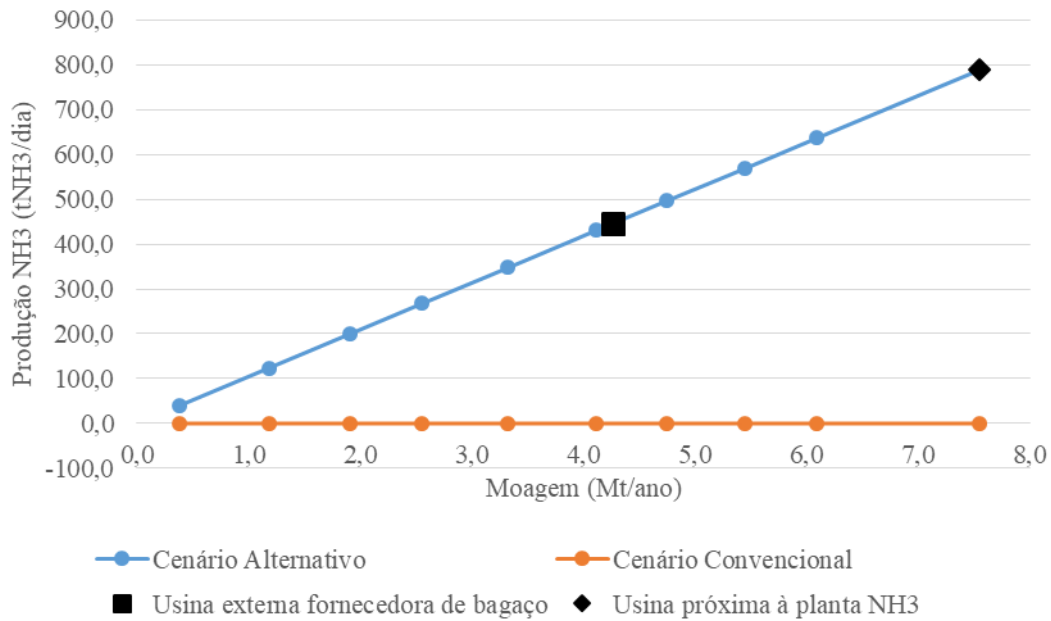


Fonte: Próprio autor.

Em seguida, para cada cidade na faixa considerada na Figura 27, foi obtido um valor médio de moagem, o qual foi utilizado para se estimar a quantidade de bagaço pelos processos de produção de açúcar e etanol a 50% de umidade, que deveria ser utilizado como combustível na cogeração.

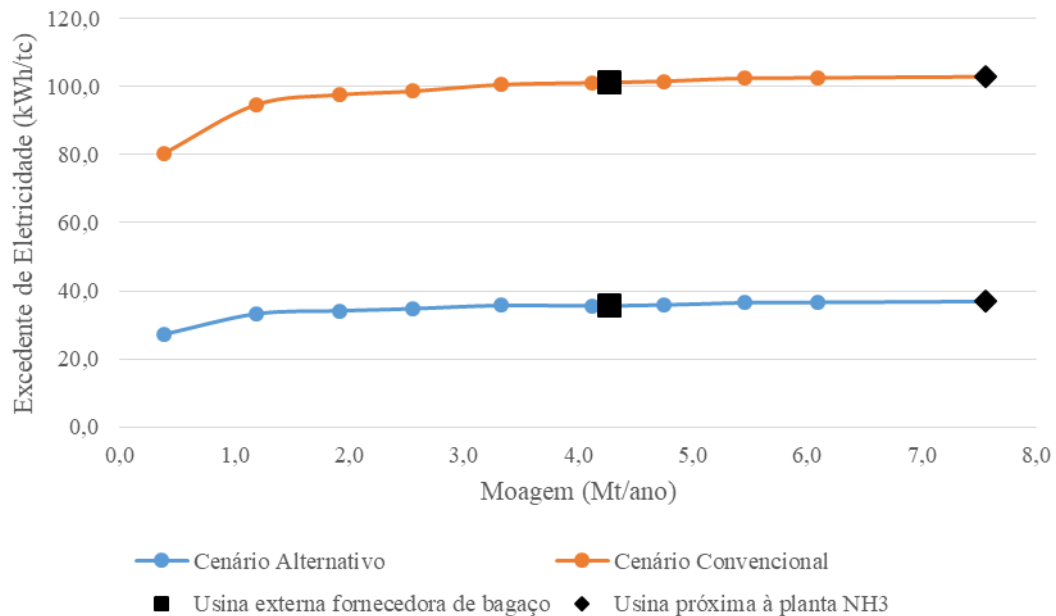
Assim, após a realização de 10 simulações para o cenário convencional de cogeração (Figura 19) e 10 para o cenário alternativo (Figura 20) com o uso do software Thermoflow Inc. (2020), puderam ser obtidos os valores para o potencial de amônia, excedente de eletricidade, quantidade de bagaço residual disponível, emissões de CO₂, eficiência exergética e irreversibilidade no processo. Tais dados são mostrados nas Figuras 28-32. Os pontos em destaque de cor preta são referentes às usinas sucroalcooleiras envolvidas no trabalho, sendo a de maior moagem o local definido para ser estabelecida a planta de amônia na proximidade (Pradópolis) e a de menor moagem como sendo a fornecedora de bagaço adicional (Guariba)

Figura 28 – Potencial de produção de amônia a partir do bagaço residual de usinas sucroalcooleiras de acordo com a moagem.



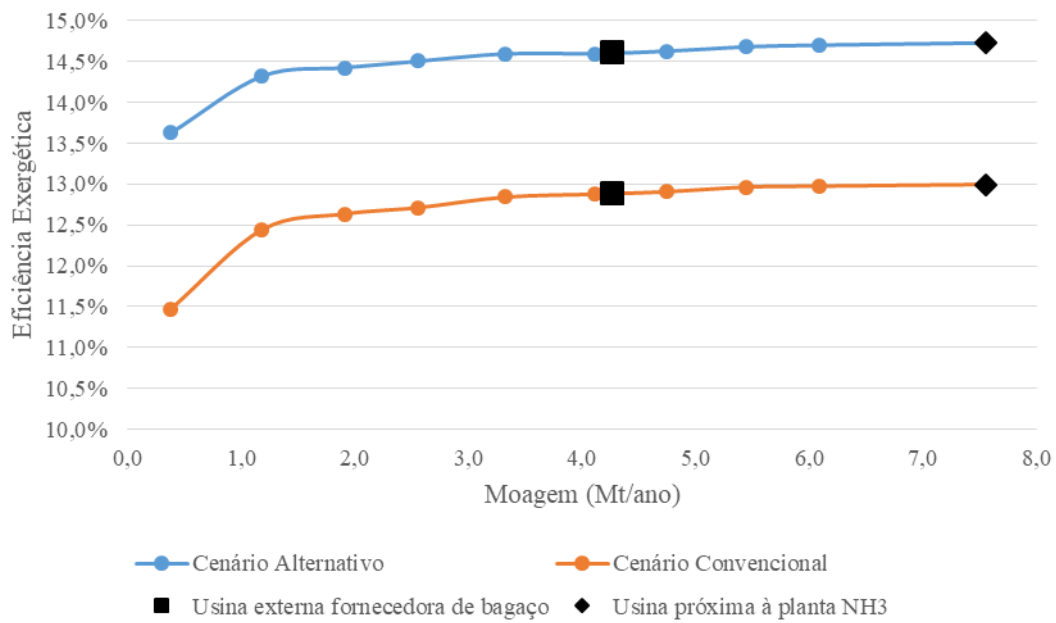
Fonte: Próprio autor.

Figura 29 – Excedente de eletricidade na cogeração da usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.



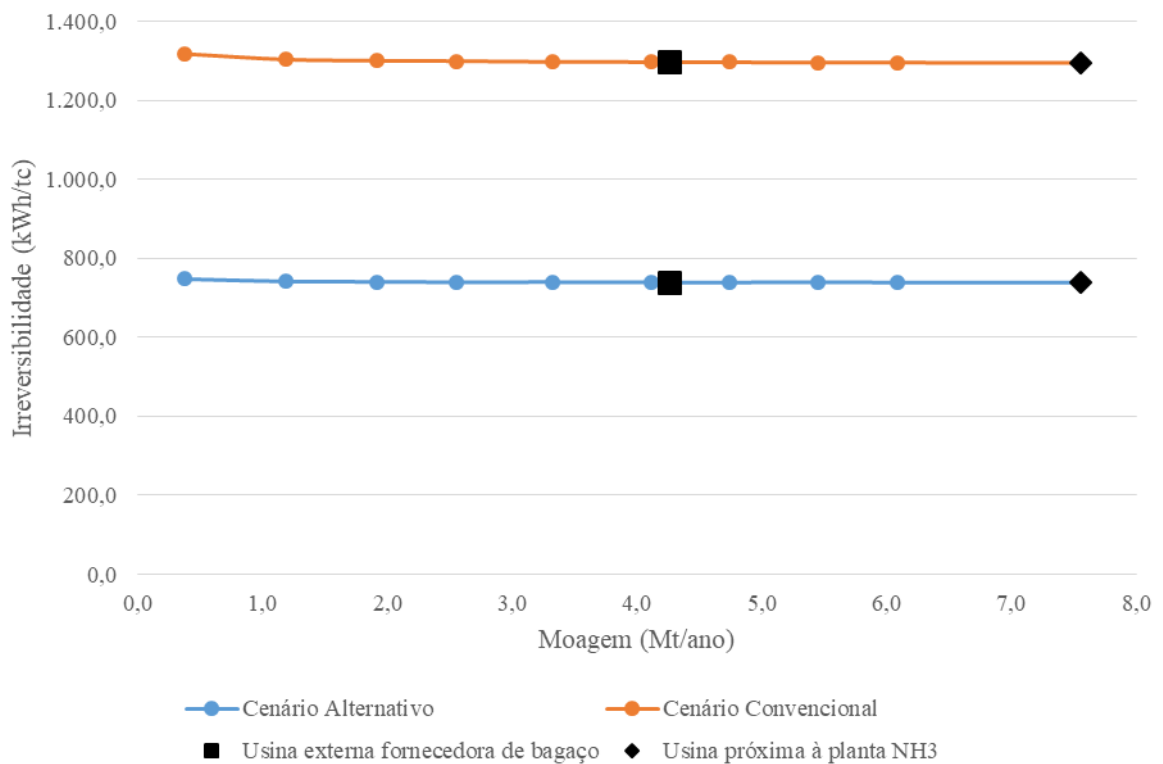
Fonte: Próprio autor.

Figura 30 – Eficiência exergética racional da cogeração na usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.



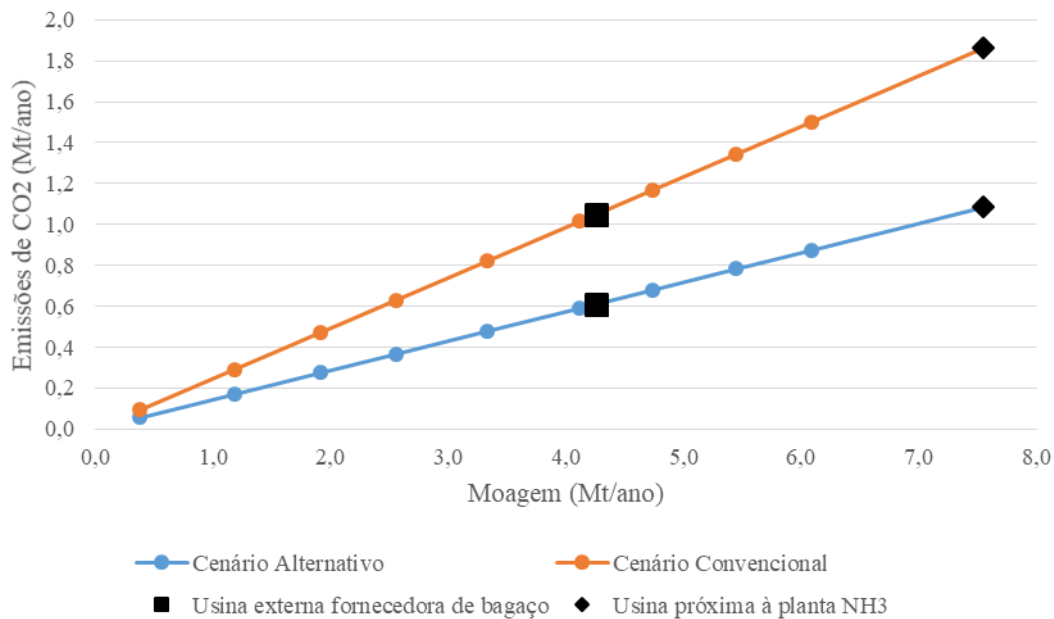
Fonte: Próprio autor.

Figura 31 – Irreversibilidade na cogeração da usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.



Fonte: Próprio autor.

Figura 32 – Emissões de CO₂ na cogeração da usina sucroalcooleira de acordo com a moagem.



Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 28, pode-se perceber que uma usina na faixa de 7,0 Mt/ano de cana moída pode ser capaz de alimentar uma planta alternativa de amônia de até 800,0 t_{NH₃}/dia. Entretanto, ao reservar bagaço residual para tal fim há uma queda na produção de bioeletricidade em cerca de 60,0%, conforme mostrado na Figura 29. Os valores obtidos para excedente de eletricidade são próximos aos verificados por Pellegrini (2009), onde os valores obtidos para configurações com integração térmica e turbinas de contrapressão são inferiores a 50 kWh/tc enquanto que para configurações com integração térmica e turbinas de condensação estão na faixa de 50-100 kWh/tc.

Em relação à eficiência exergética relacionada à cogeração da usina sucroalcooleira, percebe-se, de acordo com a Figura 30, que ao não se utilizar parte do bagaço, a eficiência se eleva de 11,5%-13,0% para 13,5%-14,8%, o que pode ser explicado devido à redução de uso de processos irreversíveis, como a combustão em caldeira. Isso fica evidente também na irreversibilidade, onde houve queda na faixa de 43,0%, conforme mostrado na Figura 31.

Além disso, quanto maior for o uso de bagaço nas caldeiras da cogeração na usina sucroalcooleira, maior será o CO₂ produzido pela sua queima. Isso fica evidente pela Figura 32, onde o aumento nas emissões de CO₂ pode chegar a cerca de 44,0% para o cenário convencional em comparação com o cenário alternativo.

Em relação à quantidade de bagaço residual, foi verificado que um valor correspondente a 11,7% do total de cana moída, ou ainda cerca de 42% do total de bagaço disponível para ser cogerao, é destinado à etapa de transporte para posterior uso na planta alternativa de amônia.

Por fim, foram realizadas estimativas quanto à produção de etanol e açúcar baseadas em extrapolação linear dos dados da usina de Flórez-Orrego (2015b), considerando um total de 4.800 horas de trabalho. Os resultados são mostrados na Tabela 11 e, para o caso de Pradópolis, serão utilizados como referência na análise econômica.

Tabela 11 – Produção de açúcar, etanol, porcentagem de bagaço residual e excedente de eletricidade para a usina próxima à planta de amônia (Pradópolis) e para a usina fornecedora de bagaço residual adicional (Guariba).

Cenário	Convencional	Alternativo
Alimentação	Cana	Cana
Ciclo Cogeração	TVCD + TVCP	TVCP
% Bagaço residual em relação à moagem	0%	11,7%
Produção de açúcar Pradópolis (t/dia)	2.446,5	2.446,5
Produção de etanol Pradópolis (m ³ /dia)	1.464,3	1.464,3
Excedente de EE Pradópolis (kWh/tc)	102,8	36,9
Produção de açúcar Guariba (t/dia)	1.380,4	1.380,4
Produção de etanol Guariba (m ³ /dia)	826,2	826,2
Excedente de EE Guariba (kWh/tc)	101,4	35,9

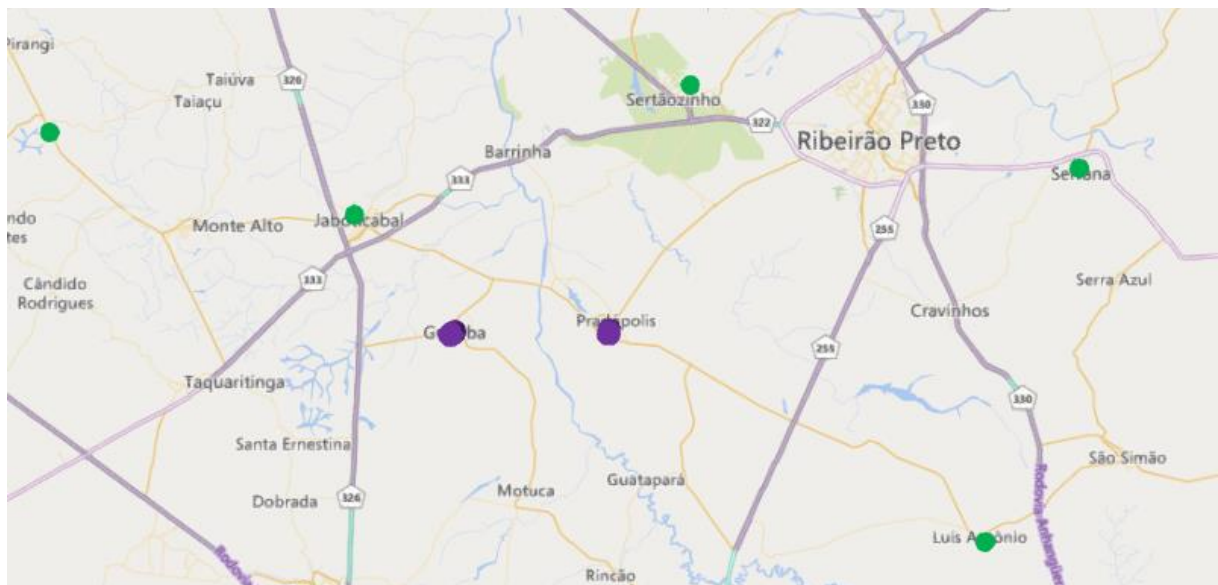
Fonte: Próprio autor.

5.2. TRANSPORTE DE BAGAÇO RESIDUAL

No cenário alternativo, a etapa de transporte de bagaço residual consiste em deslocar biomassa utilizando caminhões e a rede viária de São Paulo para a localidade da planta de amônia, definida como sendo em Pradópolis, conforme citado na seção 5.1. Assim, o potencial de amônia mostrado na Figura 28 pelos pontos em destaque escuro pode ser elevado com o objetivo de obter um produto de maior valor comercial.

Com isso, foi adotado um valor de 20 km como sendo o raio máximo de transporte de bagaço para a usina em Pradópolis, o que resultou no transporte de bagaço residual de uma usina adicional localizada em Guariba, elevando o potencial de produção de amônia de 800 t_{NH3}/dia para 1.235 t_{NH3}/dia, com o incremento no custo exergético unitário do bagaço ao transporte de bagaço sendo praticamente nulo (0,03% de incremento). Isso ocorre devido ao fato de não haver transformações químicas e físicas na biomassa, ou seja, a composição e umidade do bagaço que saem da usina sucroalcooleira são mantidas quando este entra na etapa de produção de amônia. Assim, a única transformação química se restringe à queima de diesel nos caminhões. As localidades consideradas são mostradas na Figura 33 em roxo enquanto outras usinas na região e que não foram consideradas são mostradas em verde.

Figura 33 – Mapa com as cidades consideradas como local da planta de amônia (Pradópolis) e fornecedora adicional de bagaço (Guariba) ambas em roxo, e outras usinas da região sob raios maiores que 20 km em verde.

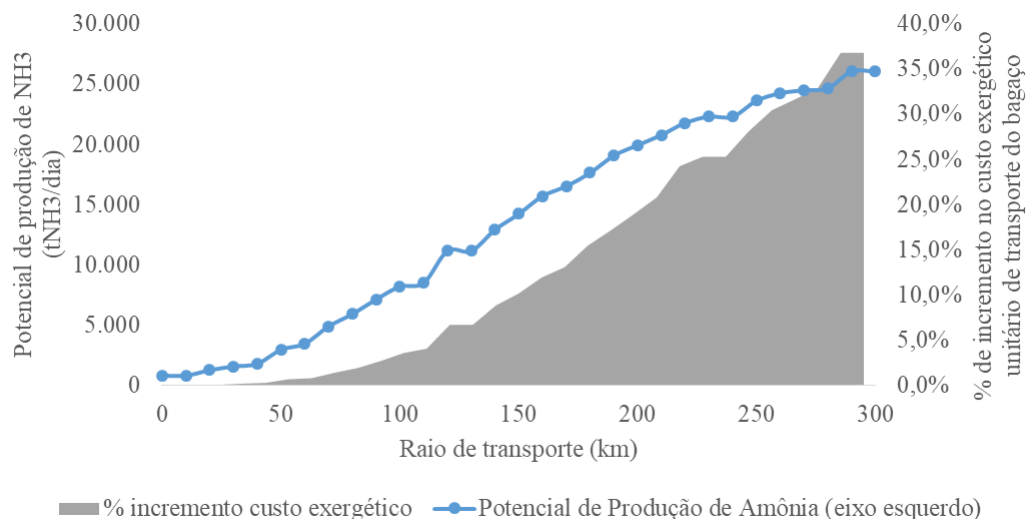


Fonte: Próprio autor.

Buscando ainda elucidar a questão sobre a influência do raio de transporte sobre o custo exergético unitário do bagaço e também sobre o potencial de amônia que poderia ser produzida por meio de gaseificação de bagaço, foi realizada uma elevação gradual do raio adotado até atingir os limites geográficos do estado, conforme mostrado na Figura 34. Assim, pode-se observar que para as distâncias propostas por Hamelinck, Suurs e Faaij (2005), da ordem de 100 km, o incremento no custo exergético unitário fica na faixa de 4%, com um potencial de produção de amônia sendo elevado em até 7 vezes o valor considerado neste trabalho com o

raio de 20 km. Os grandes incrementos podem ser observados a partir de 100 km de raio, sendo a faixa entre 100-200 km correspondente a um incremento de 15,4% no custo exerético unitário, enquanto que entre 200-300 km este incremento é de 17,9%. Para raios de 0-100 km, este incremento chega próximo de 4%. Um importante contraponto a ser levado em consideração é que apesar de este aumento de raio de transporte significar um maior potencial de produção de amônia, eleva-se também o número de empresas gestoras de usinas sucroalcooleiras, o que significa uma maior complexidade devido às particularidades e preferências que cada uma delas tem com relação ao uso do bagaço, podendo estar dispostas ou não a elevar a produtividade a partir de seus resíduos.

Figura 34 – Porcentagem de incremento do custo exerético unitário de transporte do bagaço em cinza (eixo direito) e potencial de produção de amônia (eixo esquerdo) de acordo com a variação do raio de transporte.



Fonte: Próprio autor.

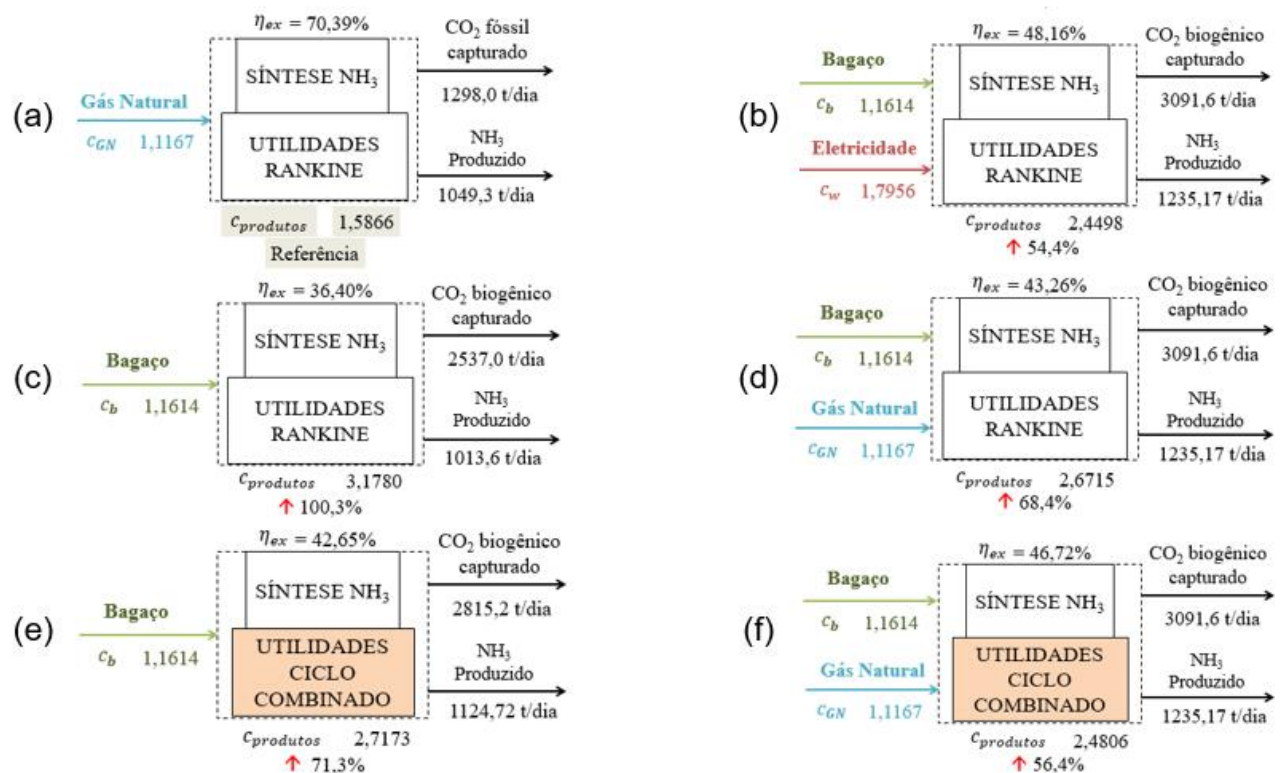
5.3. PRODUÇÃO DE AMÔNIA

Nos cenários alternativos, a etapa de produção de amônia ocorre após o transporte de bagaço analisado na seção anterior, que será agora gaseificado para gerar o *syngas*, sendo que também pode haver importação de gás natural ou eletricidade, para os casos aplicáveis de acordo com a configuração. No cenário convencional, há apenas a importação de gás natural, que será processado de acordo com o processo de reforma a vapor de metano.

Assim, os dados calculados para a produção de amônia tanto para o cenário convencional quanto para os cenários alternativos são mostrados na Figura 35. Com isso,

percebe-se que o custo exergético unitário dos produtos obtidos nos cenários alternativos é cerca de 55% maior que o do cenário convencional, se considerado o cenário alternativo de menor custo exergético, podendo chegar inclusive a dobrar o custo exergético unitário do cenário convencional para a configuração que utiliza ciclo Rankine e apenas bagaço. Isso pode ser explicado pela diferença ocasionada pelos processos relacionados ao pré-tratamento da biomassa e condicionamento do *syngas*, que demandam elevadas potências e que podem chegar a até um quarto do consumo total de potência da planta (FLÓREZ-ORREGO, 2018).

Figura 35 – Custo exergético unitário, eficiência exergética racional e taxas de produção de amônia e CO₂ para os cenários e configurações estudadas de acordo com os recursos de entrada e ciclo na planta de utilidades disponíveis: (a) gás natural + ciclo Rankine (b) bagaço e eletricidade + ciclo Rankine; (c) apenas bagaço + ciclo Rankine; (d) bagaço e gás natural + ciclo Rankine; (e) apenas bagaço + ciclo combinado; (f) bagaço e gás natural + ciclo combinado.



Fonte: Próprio autor.

Outro ponto a ser observado está relacionado ao tipo de ciclo de utilidades para os cenários alternativos. O uso de ciclo Rankine leva a um incremento de 7,7% e 16,9% entre os cenários que utilizam apenas bagaço e entre os que combinam gás natural com bagaço,

comparado com o respectivo cenário utilizando ciclo combinado. O menor custo exergético unitário dos cenários alternativos pode ser encontrado para a configuração que utiliza eletricidade importada da rede, o que pode ser explicado pelo fato de este insumo reduzir a destruição de exergia proporcionada por processos térmicos, como ocorre com os derivados de bagaço e gás natural.

A Figura 35 também apresenta considerações sobre a eficiência exergética racional, que, para o cenário convencional, chega a ser 22-34% maior do que os cenários alternativos. Isso ocorre também pela questão relacionada ao consumo exergético atrelado aos pré-tratamentos da biomassa e também devido à maturação da tecnologia de reforma a vapor de metano, que já está consolidada no mercado há anos, além de levar em consideração também o elevado poder calorífico do gás natural em comparação com os outros combustíveis utilizados.

Por fim, são também mostrados os valores de CO₂ que pode ser comercializado, incrementando as receitas da planta de amônia. Percebe-se que os valores para os cenários podem chegar a 2,4 vezes o valor do cenário convencional, ressaltando-se, ainda, que o CO₂ obtido no cenário alternativo advém da atmosfera, podendo ser considerado como uma depleção de carbono da atmosfera, enquanto que o CO₂ que advém do gás natural já iria ser naturalmente emitido, uma vez que é uma impureza do gás natural. A captura de CO₂ deve ser um parâmetro a ser analisado em futuras proposições de planta, uma vez que contribui na busca de cenários em que ocorram redução ou emissões negativas deste gás, e que num futuro poderão ser impulsionadas por medidas de estímulo à redução de emissões, como é o caso da taxaço de carbono.

5.4. ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica é dividida em duas partes: a análise de lucros incrementais e análise de fluxo de caixa. Todos os dados foram estimados considerando que a planta de amônia seria pertencente à empresa localizada em Pradópolis, ou seja, os valores de venda de excedente de eletricidade, açúcar e etanol hidratado produzidos na usina sucroalcooleira são referentes à usina de Pradópolis, bem como a compra de bagaço, neste caso, é um custo em ambas as análises.

Primeiramente, na análise de lucros incrementais ou custos de oportunidade, os resultados foram colocados em uma mesma unidade monetária e estão em função da produção de amônia, conforme mostrado na Tabela 12 e na Figura 36. Dela pode-se depreender que o único lucro incremental dos cenários alternativos que está abaixo do valor obtido no cenário

convencional é o referente à configuração que utiliza gás natural e ciclo Rankine na planta de utilidades. Os maiores valores para este lucro incremental podem ser obtidos para as configurações que utilizam o *syngas* como combustível de utilidades. Isso ocorre devido à grande influência exercida pelos preços de mercado do gás natural, enquanto que o único custo relacionado às configurações com *syngas* é o de aquisição do bagaço. Nesse aspecto, o custo para a aquisição de gás natural no cenário convencional é de 12 a 14 vezes maior (em USD/t_{NH3}) que o custo para adquirir bagaço de outra usina, o que evidencia uma oportunidade que o Brasil possui devido aos baixos preços de biomassa praticados no país e também já destacados em outros estudos, como em Arora et al. (2017).

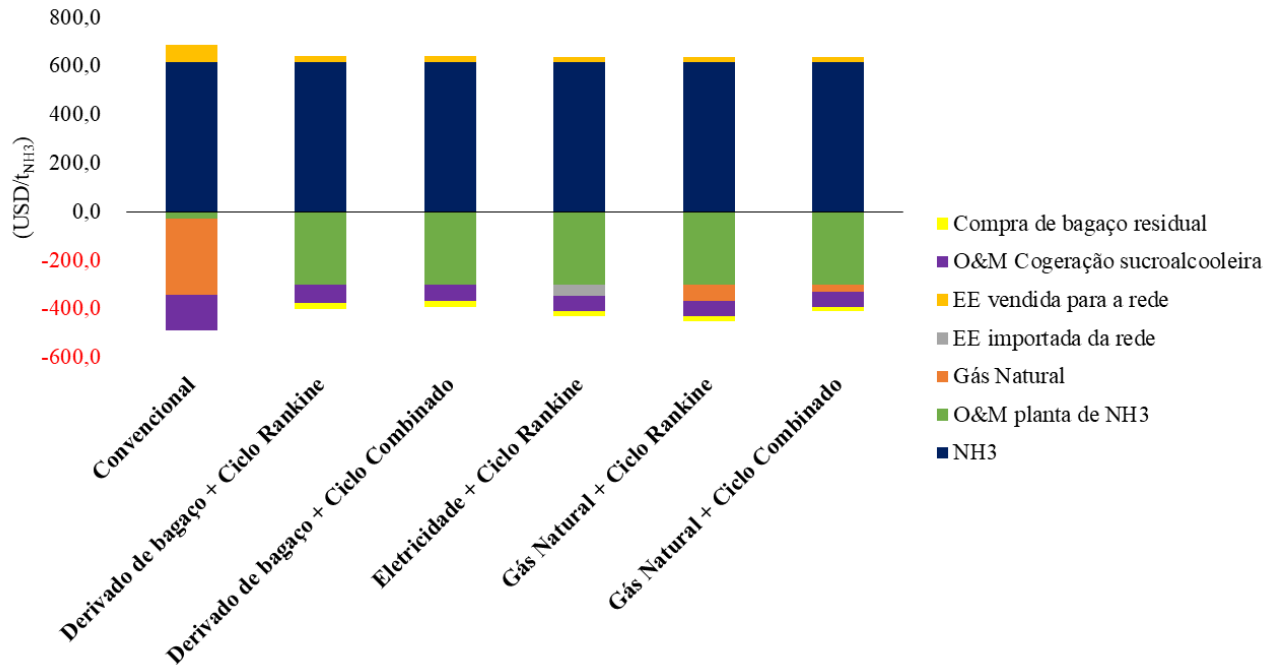
Tabela 12 – Parâmetros considerados na análise incremental para as configurações e cenários estudados. Valores em vermelho são negativos e indicam custos ou lucro incremental abaixo do cenário de referência.

Usina Sucroalcooleira	Ciclo Cogeração	TVCD + TVCP	TVCP	TVCP	TVCP	TVCP	TVCP
Configurações de Planta de NH₃	Combustível de Alimentação	Gás Natural	Bagaço	Bagaço	Bagaço	Bagaço	Bagaço
	Combustível de Utilidades	Gás Natural	<i>Syngas</i> Derivado de bagaço)	<i>Syngas</i> (Derivado de bagaço)	EE	Gás Natural	Gás Natural
	Ciclo de Utilidades	Rankine	Rankine	Combinado	Rankine	Rankine	Combinado
	NH ₃	616,83	616,83	616,83	616,83	616,83	616,83
	CO _{2capt}	1,49	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
	Gás Natural	-313,70	-	-	-	-66,93	-28,23
	EE importado da rede ^a	-	-	-	-48,22	-	-
	EE vendida para a rede ^b	69,15	25,67	23,13	21,07	21,07	21,07
Receitas e Custos (USD/t_{NH3})	Compra de bagaço externo	-	-24,62	-22,19	-20,20	-20,20	-20,20
	Custo de diesel	-	-1,01	-0,91	-0,83	-0,83	-0,83
	Frete do caminhão	-	-5,06	-4,56	-4,15	-4,15	-4,15
	O&M planta NH ₃	-30,00	-300,00	-300,00	-300,00	-300,00	-300,00
	O&M cogeração sucroalcooleira	-146,36	-76,29	-68,75	-62,60	-62,60	-62,60
	Lucro	197,41	238,54	246,57	204,90	186,19	224,89
	Lucro Incremental^c	Ref.	41,12	49,16	7,49	-11,22	27,48

Fonte: Próprio autor.

Notas: ^a Eletricidade importada da rede é utilizada como combustível na planta de utilidades para produção de amônia; ^b Eletricidade vendida para a rede corresponde ao excedente produzido pela usina sucroalcooleira; ^c Cenário Convencional é a referência.

Figura 36 – Custos e receitas em USD/ t_{NH_3} considerados na análise incremental. Os valores de receitas de CO₂ e custos relacionados ao transporte não são mostrados devido à baixa ordem de grandeza.



Fonte: Próprio autor.

O principal contraponto ao custo do gás natural foi o custo de O&M da planta de amônia, que, de acordo com a literatura, foi estimado com o cenário convencional sendo 10 vezes menor que os cenários alternativos. Também pode-se perceber que a eletricidade excedente nas usinas sucroalcooleiras e que é vendida para a rede nacional diminuiu em cerca de três vezes do cenário convencional para os alternativos ao passo que os custos com O&M da cogeração da usina sucroalcooleira reduziram-se praticamente pela metade. Em termos de valor absoluto, a redução na O&M da cogeração da usina sucroalcooleira varia entre 70-84 USD/ t_{NH_3} , enquanto que a perda de receita com bioeletricidade varia entre 44-48 USD/ t_{NH_3} , o que mostra que reduzir o uso de bagaço na cogeração torna a diminuição dos custos maior que a diminuição das receitas em relação à sucroalcooleira.

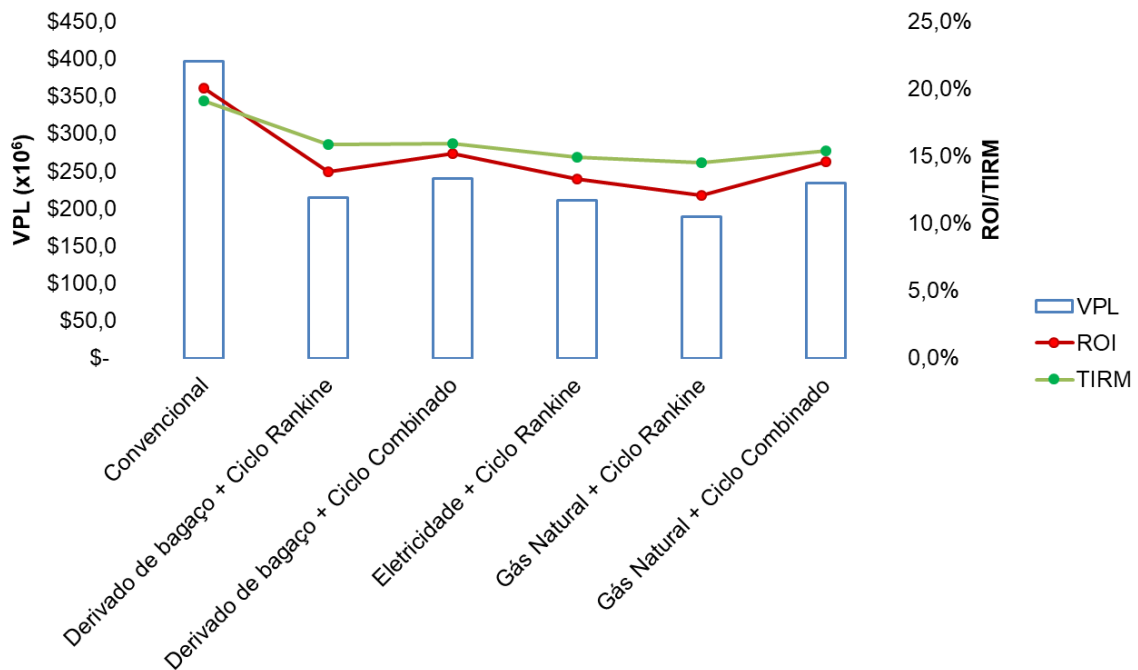
Por último em relação à análise incremental, percebe-se também que os valores referentes ao transporte de bagaço e à captura de CO₂ para comercialização possuem ordem de grandeza extremamente inferior aos custos de O&M, onde estão contidos os custos relacionados à etapa de captura de carbono. Assim, deve-se ter atenção com relação aos custos relacionados à manutenção de uma etapa de captura de carbono na indústria de amônia, que pode acabar encarecendo o processo sem que ocorra um retorno financeiro relevante, apesar do conseqüente

retorno em termos ambientais. Os custos de capital e descomissionamento não são considerados na análise incremental, uma vez que eles se referem a instantes específicos do projeto, ou seja, não ocorre de maneira contínua ao longo dos vários anos de projeto, como os demais parâmetros. Os valores relacionados à venda de etanol e açúcar não aparecem na análise incremental pois possuem valores iguais tanto para o cenário convencional quanto para os alternativos, não influenciando o lucro incremental.

Dessa forma, foi realizada também uma análise de fluxo de caixa de projeto com os parâmetros mostrados na seção 4.4.2, sendo que se buscou analisar a influência de deduções fiscais e taxas de juros ao longo do tempo de projeto. Também houve a consideração de um tempo de construção do projeto, bem como um início gradual de produção de amônia no primeiro ano de operação.

Com isso, os indicadores financeiros VPL, ROI e TIRM puderam ser obtidos e são mostrados para cada configuração na Figura 37. Assim, percebe-se que os VPLs para os cenários alternativos são de 39-53% menores que o VPL verificado para o cenário convencional, sendo que o maior VPL de cenário alternativo é o da configuração com uso de *syngas* como combustível na planta de utilidades, que está sob ciclo Combinado, com valor próximo também ao do VPL para a configuração com uso de gás natural e ciclo combinado na planta de utilidades. Dentre os parâmetros que influenciam diretamente a elevada diferença entre os VPLs convencional e alternativos, pode-se citar a limitação proporcionada pela sazonalidade do bagaço como sendo um dos principais. A sazonalidade, porém, limitou o funcionamento das plantas de amônia alternativas a 200 dias, enquanto que a convencional opera 340 dias no ano.

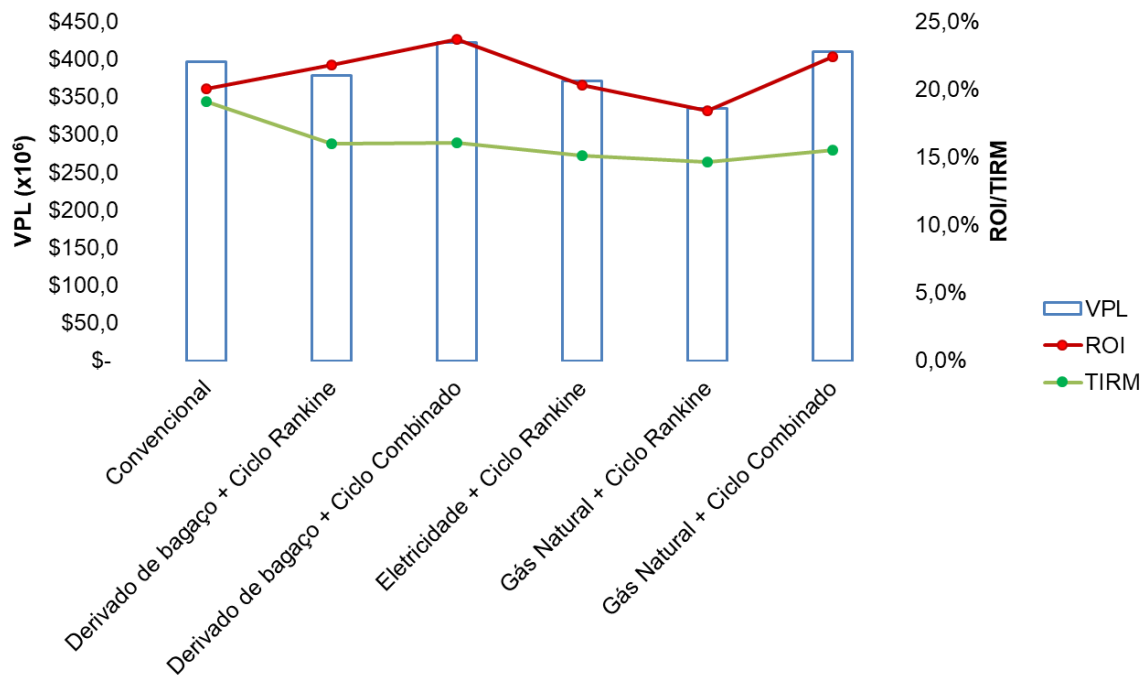
Figura 37 – Principais indicadores econômicos obtidos a partir do fluxo de caixa para cada configuração estudada, com planta de amônia alternativa operando por 200 dias.



Fonte: Próprio autor.

Se os dias de operação forem considerados iguais, apenas os VPLs dos cenários alternativos com ciclo combinado seriam equivalentes ou maiores (na faixa de 3-6%) que o do cenário convencional, conforme apresentado na Figura 38. Os cenários com ciclo Rankine apresentaram VPL inferior ao cenário convencional, sendo a queda mais expressiva relacionada à configuração com gás natural e ciclo Rankine na planta de utilidades. O elevado custo associado à aquisição de energia elétrica também influenciou negativamente este indicador, com VPL inferior em 6% ao cenário convencional. Essa diferença negativa em relação às configurações com ciclo Rankine ocorre devido à influência negativa que ciclos menos eficientes exercem quanto ao consumo de combustível fóssil ou quanto à produtividade de amônia. O cenário derivado de bagaço com ciclo Rankine não consome gás natural, entretanto possui a capacidade de produção de amônia mais baixa dentre os alternativos. Já as configurações com eletricidade e gás natural (Rankine) ainda são dependentes de quantidades de combustível que encarecem o processo.

Figura 38 – Principais indicadores econômicos obtidos a partir do fluxo de caixa para cada configuração estudada, com planta de amônia alternativa operando por 340 dias.



Fonte: Próprio autor.

Em relação ao ROI, percebe-se que ele é semelhante aos resultados da análise incremental, sendo influenciado principalmente pelos custos operacionais, investimentos de capital e uso de eletricidade e gás natural, sobretudo no cenário convencional quanto a este último parâmetro, sem que se considere a questão da taxa de juros. Este último ponto explica o fato de o ROI ser maior para diversas configurações alternativas em comparação com o cenário convencional na projeção com 340 dias de funcionamento para todas as plantas (Figura 38). Diferentemente do VPL, no qual os fluxos anuais de caixa sofrem desvalorização da taxa de juros ao serem levados para o presente, o ROI não considera essa desvalorização. Vale destacar novamente que o custo associado à compra de bagaço e seu transporte é equivalente a cerca de 10% do custo associado com a compra de gás natural no cenário convencional, em USD/ano. Essa redução significativa no custo do insumo para a planta de amônia é atrativa e deve ser considerada um motivador para estudos que visem diminuir custos capitais e de O&M associados às plantas alternativas.

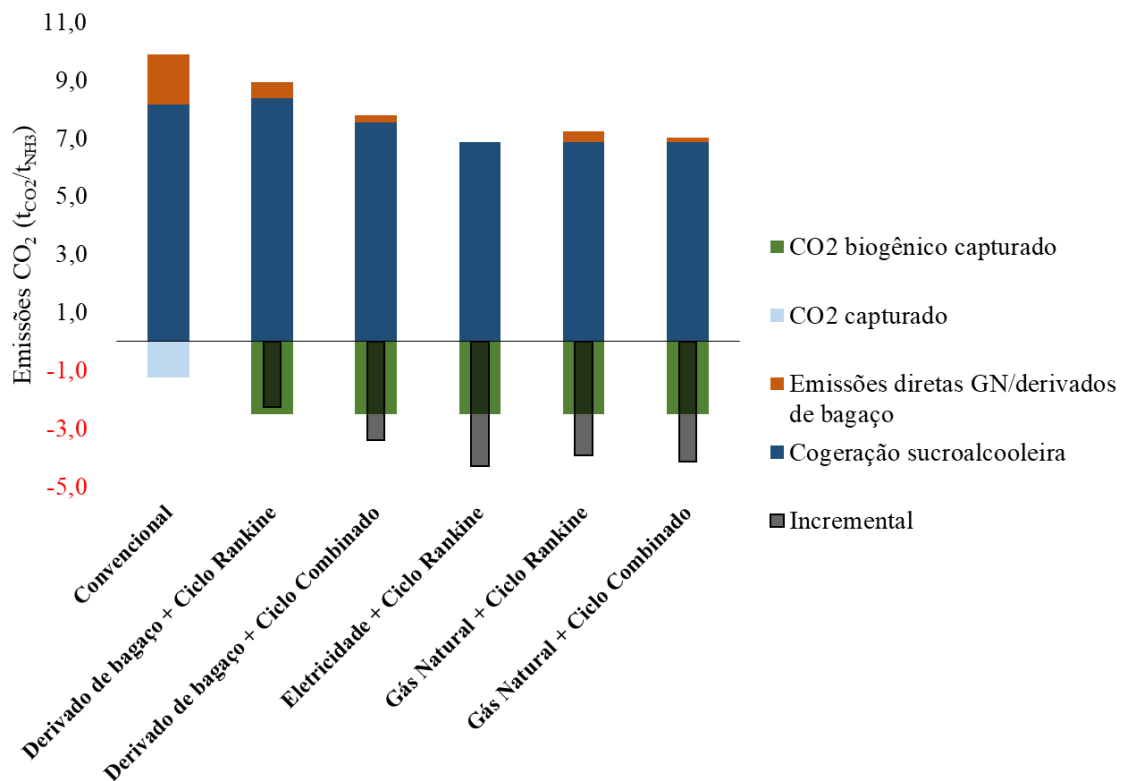
Por fim, a TIRM foi maior para o cenário convencional tanto na consideração de plantas alternativas operando em 200 dias quanto 340 dias. Como a TIRM considera uma taxa de financiamento sobre o valor negativo no ano inicial, referente ao investimento na planta de amônia, percebe-se, com este parâmetro, o quanto o custo capital associado à implementação

da planta de amônia interfere no indicador, independente de se elevarem a quantidade de dias de produção nos cenários alternativos. Assim, o maior valor de TIRM será verificado para o cenário com menor investimento inicial, que é o caso da planta convencional, mantidas todas as taxas de reinvestimento e financiamento iguais para todos os cenários.

5.5. ANÁLISE DAS EMISSÕES DE CO₂

A última análise que foi realizada neste trabalho consistiu no cálculo das emissões de CO₂ de maneira incremental, de forma a obter o balanço de emissões e capturas de CO₂ biogênico, sendo possível realizar a sua comparação com o cenário convencional. Os resultados são mostrados na Tabela 13 e uma representação gráfica é apresentada na Figura 39 para todas as etapas de cogeração da usina sucroalcooleira (tanto usina fornecedora de bagaço quanto usina próxima à planta de amônia são consideradas neste caso), transporte de bagaço e plantas de amônia.

Figura 39 – Emissões de CO₂ em tCO₂/tNH₃ considerados na análise incremental. Emissões menores que 0,1 tCO₂/tNH₃ não são mostradas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 – Emissões diretas e indiretas e evitadas de CO₂ relacionadas à cogeração das usinas sucroalcooleiras, ao transporte de bagaço e às plantas de amônia, em t_{CO2}/t_{NH3}.

Cogeração sucroalcooleira	Combustível	Bagaço	Bagaço	Bagaço	Bagaço	Bagaço	Bagaço
	Ciclo Cogeração	TVCD + TVCP	TVCP	TVCP	TVCP	TVCP	TVCP
	Emissões diretas	8,07	8,36	7,53	6,86	6,86	6,86
Transporte de bagaço	Emissões diretas diesel	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Emissões indiretas diesel	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Config. de planta de NH ₃ ⁽⁴⁾	Combustível de Utilidades	Gás Natural	Syngas (derivado de bagaço)	Syngas (derivado de bagaço)	EE	Gás Natural	Gás Natural
	Ciclo de Utilidades	Rankine	Rankine	Combinado	Rankine	Rankine	Combinado
	Emissões diretas GN/derivados de bagaço	1,71	0,57	0,26	0,00	0,37	0,16
	Emissões indiretas EE	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
	Emissões indiretas - GN	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
	CO ₂ capturado	-1,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Balanço de CO ₂	CO ₂ biogênico capturado	0,00	-2,50	-2,50	-2,50	-2,50	-2,50
	Produção de Amônia	0,51	-1,93	-2,24	-2,48	-2,10	-2,33
	Total Geral	8,58	6,43	5,29	4,38	4,76	4,53
	Incremental	Ref.	-2,15	-3,29	-4,20	-3,82	-4,05

Fonte: Próprio autor.

Assim, percebe-se que a maior depleção de CO₂ (valor mais negativo no balanço de CO₂ da planta de amônia) ocorre no cenário em que a planta de utilidades na etapa de produção de amônia é abastecida com eletricidade importada da rede. A configuração que utiliza gás natural como combustível na planta de utilidades e ciclo combinado também se mostra relevante, uma vez que seu valor é cerca de 4% menor que o cenário com eletricidade. As configurações que utilizam combustível derivado de bagaço foram penalizadas nessa análise devido a sua baixa produção de amônia, quando comparado com os outros cenários alternativos, sendo que suas emissões devido ao uso de *syngas* são também maiores que os outros cenários alternativos.

Em relação ao total geral de emissões, percebe-se que o cenário com eletricidade na planta de utilidades da produção de amônia reduz pela metade as emissões verificadas no cenário convencional. Também devem ser destacadas as emissões diretas oriundas do gás natural utilizado no cenário convencional, cujos valores são praticamente anulados quando comparados com a configuração com maior depleção.

Há de se mencionar que o valor negativo para o balanço incremental não significa que as emissões de CO₂ considerando todos os sistemas abordados no trabalho sejam negativas, uma vez que o principal processo de emissão ocorre nas usinas cogedoras da usina sucroalcooleira. Um ponto relevante com relação à essas emissões é que ao se enviar o bagaço para gaseificação na produção de amônia, este é deixado de ser utilizado na caldeira da cogeração na usina sucroalcooleira, o que pode representar uma redução nas emissões de até 2,0 MtCO₂/ano, o que significa uma redução de até 63% em relação ao cenário convencional, se consideradas as duas usinas sucroalcooleiras deste trabalho. Ao se considerar apenas a usina de Pradópolis, a redução nas emissões é de 1,3-1,6 MtCO₂/ano, o que corresponde a uma diminuição de até 75% nas emissões em relação ao cenário convencional.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho buscou avaliar do ponto de vista exergético, econômico e ambiental, a viabilidade de se produzir amônia, um insumo de importância para a indústria de fertilizantes, utilizando gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar, que seria fornecido a partir de usinas no estado de SP, que é o maior produtor de açúcar e etanol do Brasil e possui usinas com montantes de moagem entre os maiores do mundo. Além disso, foi também realizado um levantamento de dados disponíveis sobre a localização das usinas sucroalcooleiras e sua moagem, sendo estimados parâmetros de transporte de biomassa que buscaram elevar a disponibilidade de bagaço disponível para a planta de amônia, elevado assim a quantidade de amônia produzida.

Assim sendo, a análise exergética evidenciou que os custos exergéticos unitários dos produtos obtidos na planta de amônia são reduzidos em relação aos cenários alternativos quando se utiliza a configuração com importação de eletricidade da rede, o que ocorre principalmente devido à diminuição do uso de processos termoquímicos de conversão gás natural e/ou combustível derivado de bagaço (*syngas*) em ciclos Rankine ou Combinado. Todavia, em comparação com o cenário convencional, percebe-se ainda a grande diferença no custo exergético unitário para configurações alternativas, muito em função das etapas decorrentes do pré-tratamento da biomassa e condicionamento do *syngas*.

O transporte de bagaço não se mostrou de extrema relevância para a elevação do custo exergético unitário do bagaço para a distância considerada (20 km). Entretanto, para distâncias acima de 100 km, há um significativo aumento do custo exergético unitário relacionado a este transporte, que pode chegar a até 35% para distâncias que envolvam a quase totalidade do estado.

Para a análise econômica, verificou-se que o custo atrelado à eletricidade e ao gás natural são fatores negativos, sendo que os cenários mais favorecidos foram os independentes de fontes de energia convencionais, utilizando-se apenas a biomassa. Contudo, há de se ressaltar também a limitação imposta pelas fontes de biomassa atreladas ao bagaço de cana relacionadas à sazonalidade desta fonte energética, bem como aos elevados custos de capital e de O&M associados às configurações dos cenários alternativos.

No tocante às emissões de CO₂, notou-se que a queima de bagaço na cogeração da usina sucroalcooleira exerceu grande influência nos sistemas considerados e que as emissões podem ser reduzidas pela metade ao se evitar a queima de bagaço nas caldeiras para geração de eletricidade. Ao se considerar apenas a planta de amônia, podem ser verificadas emissões

negativas de CO₂ nos cenários alternativos, promovendo ainda a redução ou substituição do uso de fontes de combustíveis fósseis.

Os desafios dos estudos que envolvem a análise de combustíveis ou processos alternativos giram em torno da baixa competitividade das fontes alternativas em relação aos utilizados de forma convencional, seja por questões econômica ou por questões de *know-how*, tendo como contraponto o seu potencial de redução de emissões de gases de efeito estufa. Neste trabalho pode-se visualizar essa questão principalmente ao se observar os indicadores econômicos, uma vez que o VPL do cenário convencional foi praticamente o dobro do VPL dos cenários alternativos e a TIRM favoreceu o projeto de menor investimento inicial. Para se reduzir essa distância, são necessários novos estudos e trabalhos relacionados à diminuição de custos operacionais e tecnológicos associados aos cenários alternativos, principalmente no que se refere à tecnologia de gaseificação, bem como os processos que demandam elevado consumo energético, como é o caso das etapas de pré-tratamento de bagaço. Este trabalho considerou custos de O&M e CAPEX para plantas alternativas como sendo iguais, ou seja, estudos futuros também podem levar em consideração uma análise dos diferentes estágios tecnológicos de desenvolvimento de cada planta dos cenários alternativos estudados, o que poderia influenciar diretamente os parâmetros econômicos considerados. Há também a possibilidade de se estimar outras fontes de biomassa advindas da cana-de-açúcar para serem utilizadas nesses processos, uma vez que os dados de moagem estão disponíveis em anexo, como a vinhaça, que não foi abordada no escopo do trabalho. Outro ponto que merece atenção é o mercado de carbono e as possíveis taxações que possam vir a ocorrer futuramente no Brasil, podendo este fator ser uma iniciativa de alto valor para equiparar os parâmetros econômicos de cenários alternativos comparados com o convencional.

Por fim, estudos disruptivos relacionados à diminuição de emissões de gases de efeito estufa são fundamentais em um cenário onde se busca atingir as metas estabelecidas em acordos internacionais, como o Acordo de Paris, bem como resolver problemas locais, como é o caso do déficit fertilizantes nitrogenados no Brasil. A gaseificação de biomassa se mostra como uma rota promissora em países como o Brasil, com elevado potencial de disponibilidade de biomassa. Vale destacar ainda que este estudo teve por objetivo produzir a amônia para a indústria de fertilizantes, que está atrelada ao ramo alimentício e precisa de atenção tanto quanto o setor energético, visando, dessa forma, atender a um dos princípios básicos da vida humana: a alimentação.

REFERÊNCIAS⁸

AASBERG-PETERSEN, K.; DYBKJÆR, I.; OVESEN, C.V.; SCHJØDT, N.C.; SEHESTED, J.; THOMSEN, S.G. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 423-459, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510011000242#:~:text=of%20dimethyl%20ether.->

, Catalysts%20and%20catalytic%20processes%20are%20important%20in%20the%20production%20of, applied%20in%20industry%20for%20decades. Acesso em: 25 mar. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo: ABIQUIM, 2018. 205 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL. **Anuário Brasileiro de Tecnologia Brasileira em Nutrição Vegetal**. São Paulo: ABISOLO, 2017. 177 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL. **4º Anuário Brasileiro de Tecnologia em Nutrição Vegetal**. São Paulo: ABISOLO, 2018. 179 p.

AHLGREN, S.; BAKY, A.; BERNESSON, S.; NORDBERG, K.; NORÉN, O.; HANSSON, P.A. Ammonium nitrate fertiliser production based on biomass - environmental from a life cycle perspective. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8034-8041, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.041>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852408002630>. Acesso em: 23 mar. 2021.

AHLGREN, S.; BERNESSON, S.; NORDBERG, A.; HANSSON, P. A. Nitrogen fertiliser production based on biogas – energy input, environmental impact and land use. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 18, p. 7181-7184, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410006668>. Acesso em: 23 mar. 2021.

AKSOY, B.; CULLINAN, H.; WEBSTER, D.; GUE, K.; SUKUMARAN, S.; EDEN, M.; SAMMONS JR., N. Woody Biomass and Mill Waste Utilization Opportunities in Alabama: Transportation Cost Minimization, Optimum Facility Location, Economic Feasibility, and Impact. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 30, n. 4, p. 720 – 732, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.10501>. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ep.10501>. Acesso em: 26 mar. 2021.

ANDERSSON, J.; LUNDGREN, J. Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification. **Applied Energy**, v. 130, p. 484-490, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.029>. Disponível em:

⁸ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261914001652>. Acesso em: 24 mar. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). **Síntese mensal de comercialização de combustíveis – ref. Janeiro 2020**. Superintendência da Defesa da Concorrência, Estudos e Regulação Econômica (SDR): Agência Nacional do Petróleo (ANP). 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES (Brasil). **Resolução N° 5.842, de 23 de abril de 2019**. Disponível em: https://anttleis.datalegis.inf.br/action/UrlPublicasAction.php?acao=abrirAtoPublico&sgl_tipo=RES&num_ato=00005842&seq_ato=000&vlr_ano=2019&sgl_orgao=DG/ANTT/MI Acesso em: 5 mar. 2021.

ARORA, P.; HOADLEY, A. F.A.; MAHAJANI, S. M.; GANESH, A. Multi-objective optimization of biomass based ammonia production - Potential and perspective in different countries. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 363-374, 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.148>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617301634>. Acesso em: 24 mar. 2021.

ASSAF NETO, A. **Os métodos quantitativos de análise de investimentos**. Caderno de estudos No 6, São Paulo: FIECAFI, 1992, p. 1-16. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-92511992000300001>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-92511992000300001&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 26 mar. 2021.

BANTON, C. Incremental analysis. Investopedia, 2020. Disponível em: <https://www.investopedia.com/terms/i/incremental-analysis.asp#:~:text=Incremental%20analysis%20is%20a%20decision,sunk%20cost%20or%20past%20cost>. Acesso em: 14 mar. 2021.

BARBIERI, J. C.; ÁLVARES, A. C. T.; MACHLINE, C. Taxa interna de retorno: controvérsias e interpretações. **GEPROS: Gestão da Produção, Operação e Sistemas**. v. 5, p.131-142, 2007. Disponível em: https://pesquisa-eaesf.fgv.br/sites/gvpesquisa.fgv.br/files/arquivos/barbieri_-_taxa_interna_de_retorno_controversias_e_interpretacoes.pdf. Acesso em: 26 mar. 2021.

BARRIOS, E. J. L.; ZÚÑIGA, D. L. P.; MARQUEZ, E. B. B.; MARIN-BATISTA, J.; PUELLO, J.; SILVA, R. C. F. Technical and Economic Analysis for Production of Bioammonia from African Palm Rachis. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 691-696, 2017. DOI 10.3303/CET1757116. Disponível em: <https://www.cetjournal.it/index.php/cet/article/view/CET1757116>. Acesso em: 24 mar. 2021.

BARTELS, J. R. **A feasibility study of implementing an Ammonia Economy**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Iowa State University, Ames, Iowa, 2008.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design**. [S. l.]:Academic Press, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20099-7>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780123749888/biomass-gasification-and-pyrolysis#book-description>. Acesso em 25 mar. 2021.

BEJAN, A. **Entropy Generation Trough Heat and Fluid Flow**, New York: Wiley, 1982.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Gás para o Desenvolvimento**: Perspectivas da oferta e demanda no mercado de gás natural do Brasil. [S. l.]: BNDES, 2021.

BREMAUD, M.; FONGARLAND, P.; ANFRAY, J.; JALLAIS, S.; SCHWEICH, D.; KHODAKOV, A.Y. Influence of *syngas* composition on the transient behavior of a Fischer-Tropsch continuous slurry reactor. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 137-142, 2005. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.126>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586105005055>. Acesso em: 24 mar. 2021.

CALDEMA. **Lista de Fornecimentos Caldema**. [2020]. Disponível em: <https://www.caldema.com.br/admin/public/img/lista-de-fornecimentos-2020.pdf> Acesso: 24 mar. 2021.

CANCELLI, D. M.; DIAS, N. L. BRevê: uma metodologia objetiva de cálculo de emissões para a frota brasileira de veículos. **Eng. Sanit. Ambient**, p. 13-20, 2014. DOI: 10.1590/S1413-41522014019010000284.

CASTRO, N. M. DE, Etanol hidratado é negociado por valores abaixo do custo de produção. **Novacana**, [S. l.], 23 abr 2020. Disponível em: <https://www.novacana.com/n/etanol/mercado/precos/etanol-hidratado-negociado-valores-abaixo-custo-producao-230420#:~:text=O%20custo%20de%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de,em%20R%24%201.377%2Fm%C2%B3.&text=De%20acordo%20com%20o%20presidente,de%20quase%20R%24%209%20bilh%C3%B5es>. Acesso em: 26 mar. 2021.

CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Sustainability of sugarcane bioenergy – updated edition**. Brasília: Center for Strategic Studies and Management (CGEE), 2012. p. 360. ISBN 978-85-60755-47-9. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Camila-Ortolan-F-Oliveira/publication/280304138_Biofuel_Policies_in_Brazil_Experiences_and_Perspectives/inks/55b0b18c08ae32092e071c08/Biofuel-Policies-in-Brazil-Experiences-and-Perspectives.pdf. Acesso em: 24 mar. 2021.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Preços de produtos agrícolas**, [2020]. Disponível em: <https://cepea.esalq.usp.br/en>. Acesso: 26 mar. 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Fator de emissão 2018**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/page/2/?s=fator+de+emiss%C3%A3o>. Acesso: 16 mar. 03 2021.

CHENG, M. H.; HUANG, H.; DIEN, B.; SINGH, V. The Costs of Sugar Production from Different Feedstocks and Processing Technologies. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**: v. 13, n. 3, p. 723-739, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.1976>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/bbb.1976>. Acesso em: 26 mar. 2021.

CIFERNO, J.P.; FOUT, T.E.; JONES, A.P.; MURPHY, J.T. Capturing carbon from existing coal-fired power plants. **Chemical Engineering Progress**, v. 105, n. 4, p. 33-41, 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/279552696_Capturing_Carbon_from_Existing_Coal-Fired_Power_Plants. Acesso em: 25 mar. 2021.

CODA, B.; CIEPLIK, M. J.; DE WILD, P. J.; KIEL, J. H. Slagging behavior of wood ash under entrained-flow gasification conditions. **Energy Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3644-3652, 2007. DOI <https://doi.org/10.1021/ef700247t>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef700247t>. Acesso em: 24 mar. 2021.

COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO (Brasil). **Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar – Safra 2018-19 N.2: Segundo Levantamento**. 2. ed. Brasília: CONAB, 2018. v. 2 Disponível em: https://www.udop.com.br/download/estatistica/conab_levantamento_safras/22ago18_2_levantamento_safra_cana_2018a2019.pdf. Acesso em: 24 mar. 2021.

CORTEZ, L. A. B.; CRUZ, C. H. DE B.; SOUZA, G. M.; CANTARELLA, H.; SLUYS, M. VAN; FILHO, R. M. **Universidades e Empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro**. FAPESP: São Paulo, 2016. Disponível em: http://www.fapesp.br/eventos/2016/11/proalcool/05_Apresentacao.pdf, Acesso em 24 mar. 2021.

DANTAS FILHO, P. L. **Análise de Custos na Geração de Energia com Bagaço de Cana-de-Açúcar: um Estudo de Caso em Quatro Usinas de São Paulo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Energia) – Escola Politécnica; Faculdade de Economia e Administração; Instituto de Eletrotécnica e Energia; Instituto de Física, São Paulo, 2009.

DAVE, A.; DAVE, M.; HUANG, Y.; REZVANI, S.; HEWITT, N. Process design for CO₂ absorption from *syngas* using physical solvent DMEPEG. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 49, p.436-448, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.03.015>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583616301207>. Acesso em: 25 mar. 2021.

DIAS, M. O. DE S.; MACIEL FILHO, R.; MANTELATTO, P. E.; CAVALETT, O.; ROSSELL, C. E. V.; BONOMI, A.; LEAL, M. R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v.15, p. 35-51, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2015.03.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464515000147>. Acesso em: 24 mar. 2021.

EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURERS' ASSOCIATION. Booklet No. 1 of 8: Production of Ammonia, *In*: EUROPEAN FERTILIZER MANUFACTURERS' ASSOCIATION. **Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry**. Bruxelas: EFMA, 2000.

ENSINAS, A. V.; MODESTO, M.; NEBRA, S. A.; SERRA, L. Reduction of irreversibility generation in sugar and ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 34, p. 680-688, 2009. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.001>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544208001424>. Acesso em: 24 mar. 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Análise da Eficiência Energética em Segmentos Industriais Selecionados**: Apresentação dos principais resultados do projeto. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/Apresenta%C3%A7%C3%A3o%20TR17%20SiteEPE.pdf> Acesso em: 23 mar. 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Competitividade do Gás Natural**: Estudo de Caso na Indústria de Fertilizantes Nitrogenados – Informe Técnico. [S. l.], 2019. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-01-19%20-%20GN_Fertilizantes.pdf. Acesso em: 23 mar. 2021.

FERNANDO, J. Opportunity Cost. Investopedia, 2020. Disponível em: <https://www.investopedia.com/terms/o/opportunitycost.asp>. Acesso em: 14 mar. 2021.

FERNANDO, J., Return of Investment (ROI). Investopedia, 2021. Disponível em: <https://www.investopedia.com/terms/r/returnoninvestment.asp>. Acesso em 11 mar. 2021.

FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L.; FERRARA, M.; NEPOMUCENO, A.; MOLINARI, H.; BON, E. Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65-76, 2010. DOI <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9008-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-010-9008-8#citeas>. Acesso em: 24 mar. 2021.

FLÓREZ-ORREGO, D. A. **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 (Mestrado em Engenharia Mecânica: Energia e Fluidos). 2014 – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

FLÓREZ-ORREGO, D. A.; OLIVEIRA JUNIOR., S. On the Allocation of the Exergy Costs and CO₂ Emission Cost for an Integrated *Syngas* and Ammonia Production Plant. In 28th INTERNATIONAL CONFERENCE ON EFFICIENCY, COST, OPTIMIZATION, SIMULATION AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF ENERGY SYSTEMS, 2015a, **Proceedings [...]**. Pau, 2015a.

FLÓREZ-ORREGO, D. A.; SILVA, J. A. M. DA; VELÁSQUEZ, H.; OLIVEIRA JUNIOR, S. DE. Renewable and non-renewable exergy costs and CO₂ emissions in the production of fuels for Brazilian transportation sector. **Energy**, v. 88, p. 18-36, 2015b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.031>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421500612X>. Acesso em: 24 mar. 2021.

FLÓREZ-ORREGO, D.; SILVA, J. A. M.; OLIVEIRA JR, S. DE. Exergy and environmental comparison of the end use of vehicle fuels - The Brazilian case. **Energy Conversion and Management**, 2015c. v. 100, p. 220-231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.074>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890415004380>. Acesso em: 26 mar. 2021.

FLÓREZ-ORREGO, D.; SHARMA, S.; OLIVEIRA JUNIOR, S.; MARECHAL, F. Combined Exergy Analysis and Energy Integration for Design Optimization of Nitrogen Fertilizer Plants. *In: 30TH INTERNATIONAL CONFERENCE OF EFFICIENCY, COST, OPTIMIZATION, SIMULATION AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF ENERGY SYSTEMS, 2017, Proceedings [...]*. San Diego, 2017.

FLÓREZ-ORREGO, D. A., **Process Synthesis and Optimization of Syngas and Ammonia Production in Nitrogen Fertilizers Complexes: Exergy, Energy Integration and CO2 Emissions Assessments**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

FLÓREZ-ORREGO, D.; MARÉCHAL, F.; OLIVEIRA JUNIOR, S. DE. Comparative exergy and economic assessment of fossil and biomass-based routes for ammonia production. **Energy Conversion and Management**, v. 194, p. 22–36, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.072>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890419305060>. Acesso em: 26 mar. 2021.

FRATTINI, D., CINTI, G., BIDINI, G., DESIDERI, U., CIOFFI, R., JANNELLI, E., A system approach in energy evaluation of different renewable energies sources integration in ammonia production plants. **Renewable Energy**, v. 99, p.472-482, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.040>. Acesso em: 23 mar. 2021.

GARRET, D. E. **Chemical engineering economics**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

GIDDEY, S.; BADWAL, S.P.S.; KULKARNI, A. Review of electrochemical ammonia production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14576-14594, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108004100#bib11>. Acesso em: 25 mar. 2021.

GILBERT, P.; THORNLEY, P.; ALEXANDER, S.; BRAMMER, J. Biomass gasification for ammonia production. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYGENERATION STRATEGIES. Host publication*. Viena: 2009.

GILBERT, P., THORNLEY, P. Energy and carbon balance of ammonia production from biomass gasification. *In: host publication*. Manchester: The University of Manchester, 2010. p. 9.

GILBERT, P.; ALEXANDER, S.; THORNLEY, P.; BRAMMER J. Assessing economically viable carbon reductions for the production of ammonia from biomass gasification. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 581-589, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652613006148>. Acesso em: 23 mar. 2021.

GOTTENS, L. Brasil importou US\$ 7,2 bilhões de fertilizantes em 2020. **Agrolink**. [S. l.], 27 jan. 2021. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/noticias/brasil-importou-us--7-2-bilhoes-de-fertilizantes-em-2020_445339.html. Acesso em: 23 mar. 2021.

GUERRA, J. P. M.; COLETA JR, J. R.; ARRUDA, L. C. M.; SILVA, G. A. KULAY, L. Comparative analysis of electricity cogeneration scenarios in sugarcane production by LCA. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 19, p. 814-825, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11367-014-0702-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11367-014-0702-9#citeas>. Acesso em: 24 mar. 2021.

GUO, W.; FENG, F.; SONG, G.; XIAO, J.; SHEN, L. Simulation and energy performance assessment of CO₂ removal from crude synthetic natural gas via physical absorption process. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 633-638, 2012. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60412-X](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60412-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100399531160412X>. Acesso em: 25 mar. 2021.

HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.; UIL, H. DEN; BOERRIGTER, H. Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. **Energy**, v. 29, n. 11, p. 1743-1771, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.01.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544204000027>. Acesso em: 25 mar. 2021.

HAMELINCK, C. N.; SUURS, R. A. A.; FAAIJ, A. P. C. International bioenergy transport costs and energy balance. **Biomass Bioenergy**, v. 29, n. 2, p. 114-134, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.04.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096195340500053X?via%3Dihub>. Acesso em: 26 mar. 2021.

HEALY, M.J. Argon production from ammonia-plant purge gas. **Gas Separation & Purification**, v. 6, n. 4, p. 191-196, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(92\)80021-A](https://doi.org/10.1016/0950-4214(92)80021-A). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095042149280021A>. Acesso em: 25 mar. 2021.

HERNANDEZ, M., TORERO, M., Fertilizer Market Situation: Market Structure, Consumption and Trade Patterns, and Pricing Behavior. **IFPRI Discussion Paper 01058**. [S. l.], jan. 2011.

HOCKING, M. B. Ammonia, Nitric Acid and their Derivatives. In: HOCKING, M. B. (editor) **Modern Chemical Technology and Emission Control**, 1st ed. Berlin: Springer-Verlag, 1985. DOI: [10.1007/978-3-642-69773-9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-69773-9). Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-642-69773-9.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2021.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108004100#bib11>. Acesso em: 25 mar. 2021.

HOU, K.; HUGHES, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni-Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**. v. 82, n. 1-3, p. 311-328, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00367-3). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894700003673>. Acesso em: 25 mar. 2021.

JÄPPINEN, E.; KORPINEN, O. J.; RANTA, T. Effects of Local Biomass Availability and Road Network Properties on the Greenhouse Gas Emissions of Biomass Supply Chain. 2011. **International Scholarly Research Notices**, v. 2011, 2011. DOI: <https://doi.org/10.5402/2011/189734>. Disponível em: <https://downloads.hindawi.com/archive/2011/189734.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2021.

JEREMIÁŠ, M.; POHOŘELÝ, M.; BODE, P.; SKOBLIA, S.; BEŇO, Z.; SVOBODA, K. Ammonia yield from gasification of biomass and coal in fluidized bed reactor. **Fuel**, v. 117, part. B, p. 917-925. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113009502#:~:text=1.1.,types%20of%20coal%20and%20biomass&text=In%20wood%20gasification%2C%20the%20NH,significantly%20lower%20NH3%20yield>. Acesso em: 25 mar. 2021.

JUNQUEIRA, T.; WATANABE, M. 2017. **Viabilidade econômica e ambiental: Usina 1**. Disponível em: http://pages.cnpem.br/sucre/wp-content/uploads/sites/62/2017/12/9-Tassia_CTBE.pdf. Acesso em: 07/07/2020.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. Flórida: Krieger Publishing Company, 1995.

LLOYD'S LIST. **One Hundred Ports 2020**. [S.l.]: Informa. 2020.

LOZANO, M. A.; VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**. v. 18, n. 9, p. 939-960, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(93\)90006-Y](https://doi.org/10.1016/0360-5442(93)90006-Y). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036054429390006Y>. Acesso em: 25 mar. 2021.

MA, L.; ZHU, Y.; CHEN, H.; DING, Y. An environment friendly energy recovery technology: Municipal solid waste gasification. In: THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON MEASURING TECHNOLOGY AND MECHATRONICS AUTOMATION. **Proceedings** [...]. Shanghai: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. 2011. p. 407-409. DOI: [doi: 10.1109/ICMTMA.2011.103](https://doi.org/10.1109/ICMTMA.2011.103). Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=5720806>. Acesso em: 24 mar. 2021.

MACEDO I. C.; SEABRA J. E. A.; SILVA J. E. A. R. Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass Bioenergy**, v. 32, n. 7, p. 582-595, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.12.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953407002310>. Acesso em 24 mar. 2021.

MAHINPEY, N.; GOMEZ, A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 14-31, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.03.037>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250916301440?via%3Dihub>. Acesso em: 24 mar. 2021.

MANENTE, A., MARINO, C. O PL do gás e a restauração da competitividade da indústria brasileira. **Notícias ABIQUIM**. [S. l.] 25 ago. 2020. Disponível em: <https://abiquim.org.br/comunicacao/noticia/9080>. Acesso em: 23/03/2021.

MAUNG, T., RIPPLINGER, D., MCKEE, G., SAXOWSKY, D., Economics of Using Flared vs. Conventional Natural Gas to Produce Nitrogen Fertilizer: A Feasibility Analysis. **Agribusiness and Applied Economics**, Dakota do Norte, v. 699. 2012.

MELLO, L. C. DE. **Estudo do processo de absorção de CO₂ em solução de aminas empregando-se coluna recheada**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2013 – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MICHAÏLOS, S.; PARKER, D.; WEBB C. A multicriteria comparison of utilizing sugar cane bagasse for methanol to gasoline and butanol production. **Biomass Bioenergy**, v. 95, p. 436–448, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.06.019>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953416302215>. Acesso em: 25 mar. 2021.

MICHALSKY, R.; PFROMM, P. H. Chromium as reactant for solar thermochemical synthesis of ammonia from steam, nitrogen, and biomass at atmospheric pressure. **Solar Energy**, v. 85, n. 11, p. 2642-2654, 2011. DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.08.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X11002775>. Acesso em: 23 mar. 2021.

MICHALSKY, R.; PARMAN, B. J.; AMANOR-BOADU, V.; PFROMM, P. H. Solar thermochemical production of ammonia from water, air and sunlight: Thermodynamic and economic analyses. **Energy**, v. 42, n. 1, p. 251-260, 2012. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.062>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544212002654>. Acesso em: 24 mar. 2021.

MODESTO, M.; AOKI, A. C.; LODI, A.; PINA, E. A. Assessment of the Potential to Increase Electricity Generation from Sugarcane Straw in Brazilian Sugarcane Cogeneration Plants. **Chemical Engineering Transactions**, v. 50, p. 193-198, 2016. DOI: 10.3303/CET1650033. Disponível em: <https://www.aidic.it/cet/16/50/033.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2021.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: the state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**. v. 25, n. 1, p. 10-25, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095495615001102#:~:text=The%20biomass%20gasification%20process%20consists,power%20generation%20or%20biofuel%20production>. Acesso em: 25 mar. 2021.

MORGAN, E.; MANWELL, J.; MCGOWAN, J. Wind-powered ammonia fuel production for remote islands: A case study. **Renewable Energy**, v.72, p. 51-61, 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.06.034>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148114003747>. Acesso em: 24 mar. 2021.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. **Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants – Volume 2: Coal to Synthetic Natural Gas and Ammonia**. [S. l.]: NETL, 2011. Disponível em: https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/SNGAmmonia_FR_20110706.pdf. Acesso em: 25 mar. 2021.

NOVO, A. L. A., **Perspectivas para o consumo de combustível no transporte de carga no Brasil**: Uma comparação entre os efeitos estrutura e intensidade no uso final de energia do setor. Dissertação (Mestrado em Planejamento Estratégico) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. **2020 Annual Technology Baseline**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory. 2020.

OLIVEIRA, M. H. da F. **A avaliação econômico-financeira de investimentos sob condição de incerteza**: uma comparação entre o método de Monte Carlo e o VPL fuzzy. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008. DOI:10.11606/D.18.2008.tde-03122009-090723. Acesso em: 11 mar. 2021.

OLIVEIRA JUNIOR, S. **Exergy. Production, Cost and Renewability**. Londres: Springer-Verlag, 2013.

OLSSON, H. **Advanced Process Integration Aspects of Tubular Reactors**. 2013. Dissertação (Mestrado em Inovação e Sustentabilidade na Engenharia Química) – Departamento de Energia e Meio-ambiente, Chalmers University of Technology, Gotenborg, 2013.

PAIXÃO, V. P. **Análise retro-tecno-econômica de uma planta de produção de amônia baseada na gaseificação de resíduo sólido urbano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A.V.; MODESTO, M.; NEBRA, S. A. Extraction process in the ethanol production from sugarcane – a comparison of milling and diffusion. **Chemical Engineering Transactions**, v. 39, p. 1519–1524, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3303/CET1439254>. Disponível em: <https://www.aidic.it/cet/14/39/254.pdf>. Acesso em 24 mar. 2021.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236104003072#:~:text=of%20these%20fuels,-,There%20exists%20a%20variety%20of%20correlations%20for%20predicting%20HHV,analysis%20of%20fuel%20%5B1%5D.&text=It%20is%20of%20the%20form,HHV%E2%89%A455.345%20MJ%2Fkg>. Acesso em: 25 mar. 2021.

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

PELLEGRINI L.F.; OLIVEIRA JUNIOR, S. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermo-economic and environmental analysis and optimization. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3704-3715, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.08.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421000438X>. Acesso em: 24 mar. 2021.

PENG, P.; CHEN, P.; SCHIAPPACASSE, C.; ZHOU, N.; ANDERSON, E.; CHEN, D.; LIU, J.; CHENG, Y.; HATZENBELLER, R.; ADDY, M.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; RUAN, R. A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p.597-609, 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.229>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617332195>. Acesso em: 24 mar. 2021.

PINA, E. A.; PALACIOS-BERECHE, R.; CHAVEZ-RODRIGUEZ, M. F.; ENSINAS, A. V.; MODESTO, M.; NEBRA, S. A. Reduction of process steam demand and water-usage through heat integration in sugar and ethanol production from sugarcane – Evaluation of different plant configurations. **Energy**, v. 138, p. 1263-1280, 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.054>.

PROCANA. **Anuário da Cana 2016: Brazilian sugar and ethanol guide**. Ribeirão Preto: ProCana; 2016.

RESEARCH CENTRE FOR GAS INNOVATION; GRUPO DE PESQUISA EM BIOENERGIA. **Biogás, Biometano e Potência Elétrica em São Paulo**. São Paulo. 2019. Disponível em <https://www.arcgis.com/apps/View/index.html?appid=280ffdedd6e74724903ff161803a1462&extent=-53.9090,-25.0137,-43.3621,-20.1000>. Acesso em: 24 mar. 2021.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N.P. **Gasification Technologies, A premier for Engineer and Scientists**. Boca Raton: Taylor & Francis Inc, 2005.

RODRIGUES, M. A.; MORAES, M. L. DE; BACHA, C. J. C. A expansão da cana-de-açúcar entre 1973 e 2007: uma análise espacial. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 50., 2012, Vitória. **Anais [...]**, Brasília, DF: Sober, 2012. 18 p. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/272291457_A_expansao_da_cana-de-acucar_entre_1973_e_2007_uma_analise_espacial. Acesso em: 24 mar. 2021.

SAADATI, M.; HOSSEININEZHAD, S. J. Designing a hub location model in a bagasse-based bioethanol supply chain network in Iran (case study: Iran sugar industry). **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 238-256, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953419300224?via%3Dihub>. Acesso em: 26 mar. 2021.

SANCHES, R. M. **Desenvolvimento de um sistema de planejamento de trajetória para veículos autônomos agrícolas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. 129 p.

SANTOS, M.P.S.; GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E. Dynamic study of the pressure swing adsorption process for biogas upgrading and its responses to feed disturbances. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 15, p. 5445-5454, 2013. DOI: 10.1021/ie303606v.

SÃO MARTINHO, 2020. **Negócios e Unidades**. Disponível em: <<https://www.saomartinho.com.br/show.aspx?idMateria=rk2CGXH5SOIFTobanx1b+g==>> Acesso: 17/03/21.

SARKAR, S.; KUMAR, A.; SULTANA, A. Biofuels and biochemicals production from forest biomass in Western Canada. **Energy**, v. 36, p. 6251-6262, 2011. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544211004725>. Acesso em: 24 mar. 2021.

SELKIMÄKI, M.; MOLA-YUDEGO, B.; RÖSER, D.; PRINZ, R.; SIKANEN, L. Present and future trends in pellet markets, raw materials, and supply logistics in Sweden and Finland. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 3068-75, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.009>. Disponível em: [sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110001565](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110001565). Acesso em: 26 mar. 2021.

SUURS, R. **Long distance bioenergy logistics - An assessment of costs and energy consumption for various biomass energy transport chains**. Universiteit Utrecht – Copernicus Institute, Utrecht 2002.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R. **Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes**. Berlin: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

THERMOFLOW INC. **Thermoflow software**. v. 29. [S. l.]: 2020.

TOCK, L.; MARÉCHAL, F.; PERRENOUD, M. Thermo-environmental evaluation of the ammonia production. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p. 356-362, 2014. DOI 10.1002/cjce.22126. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.22126>. Acesso em: 24 mar. 2021.

TOKA, A.; IAKAVOU, E.; VLACHOS, D. Biomass Supply Chain Management for Energy Polygeneration Systems. *In: 1ST OLYMPUS INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUPPLY CHAINS, 2010, Proceedings [...]*, Katerini, 2010.

TOWLES, A. **Um cavalheiro em Moscou**. Rio de Janeiro: Intrínseca, 2018. 464 p.

TSATSARONIS, G. Thermo-economic analysis and optimization of energy systems. Progress in **Energy and Combustion Science**. v. 19, n. 3, p. 227-257, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(93\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0360-1285(93)90016-8). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360128593900168>. Acesso em: 25 mar. 2021.

XU, X.; YANG, Y.; FALCON, L. P. A.; HAZEWINDEL, P.; WOOD, C. D. Carbon capture by DEA-infused hydrogels. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 88, p. 226-232, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.06.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583619301331#:~:text=The%20absorption%20capacity%20of%20the,the%20CO2%20capture%20industry>. Acesso em: 25 mar. 2021.

WIDGER, L. R.; SARMA, M.; KELSEY, R. A.; RISKO, C.; LIPPERT, C. A.; PARKIN, S.R.; LIU, K. Enhancing CO₂ absorption for post-combustion carbon capture via zincbased biomimetic catalysts in industrially relevant amine solutions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 85 p. 156–165, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.04.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583618305838>. Acesso em: 25 mar. 2021.

WU, B.; ZHANG, X.; XU, Y.; BAO, D.; ZHANG, S. Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 251-261, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.082>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615003224>. Acesso em: 25 mar. 2021.

YUN, S.; OYAMA, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1, p. 28-45, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811002353#bib0075>. Acesso em: 25 mar. 2021.

APÊNDICE A – LISTA DE CIDADES PRODUTORAS DE CANA E MOAGEM

Tabela 14 – Dados de moagem referentes ao ano safra 2018-2019 por cidade e nº de plantas por cidade até 2016.

(continua)

Cidade	Moagem (t/ano) ^a	Nº de plantas por cidade ^b
Adamantina	1.450.500,00	1
Américo Brasiliense	4.606.862,00	1
Andradina	3.034.384,00	1
Araçatuba	2.896.967,00	2
Araraquara	3.361.196,00	4
Araras	5.122.908,00	2
Ariranha	7.465.301,00	2
Avanhandava	1.419.600,00	1
Avaré	1.143.138,00	1
Bariri	1.831.225,00	1
Barra Bonita	6.087.448,00	1
Batatais	4.150.000,00	1
Bento de Abreu	1.112.753,00	1
Bocaína	2.025.899,00	1
Boituva	972.061,00	2
Borá	1.400.000,00	1
Brejo Alegre	2.595.671,00	1
Brotas	2.193.000,00	2
Buritama	1.010.726,00	1
Buritizal	2.818.427,00	1
Castilho	2.450.000,00	1
Catanduva	6.165.000,00	2
Cerqueira César	1.711.781,00	2
Cerquillo	1.400.000,00	1
Charqueada	206.463,00	1
Clementina	3.362.894,00	1
Colina	3.222.335,00	1
Colômbia	2.742.969,00	1
Cosmópolis	1.859.038,00	1
Descalvado	1.900.000,00	1
Dois Córregos	1.145.984,00	2
Dracena	1.247.773,00	1
Elias Fausto	1.403.904,00	1
Fernandópolis	2.018.537,00	1
General Salgado	1.092.468,00	1
Guaíra	12.554.206,00	3
Guaraci	1.712.207,00	1

(continuação)

Cidade	Moagem (t/ano)^a	Nº de plantas por cidade^b
Guariba	4.260.948,00	1
Iacanga	3.400.000,00	1
Ibaté	1.309.657,00	2
Igarapava	2.109.563,00	1
Ipaussu	2.587.933,00	1
Iracemópolis	2.860.000,00	1
Itaí	950.000,00	2
Itapetininga	1.889.374,00	1
Itapira	944.000,00	1
Itápolis	800.000,00	1
Jaboticabal	2.077.370,00	2
Jaú	1.872.920,00	2
José Bonifácio	2.879.983,00	1
Junqueirópolis	3.258.710,00	2
Leme	2.027.894,00	1
Lençóis Paulista	4.006.208,00	1
Lins	2.605.648,00	1
Lucélia	1.505.995,00	1
Luís Antônio	3.324.081,00	1
Macatuba	4.271.636,00	1
Manduri	255.434,00	1
Maracaí	2.284.621,00	1
Marapoama	1.816.206,00	1
Martinópolis	1.302.441,00	1
Mendonça	2.735.820,00	1
Meridiano	3.322.086,00	1
Mirandópolis	1.545.353,00	1
Mirante do Paranapanema	3.704.993,00	1
Mococa	2.000.000,00	1
Monções	1.435.792,00	1
Monte Aprazível	2.691.504,00	1
Morro Agudo	8.968.268,00	2
Narandiba	4.952.000,00	1
Nova Europa	4.511.352,00	1
Nova Independência	2.713.306,00	2
Novo Horizonte	6.579.974,00	2
Olímpia	4.960.160,00	1
Onda Verde	1.617.375,00	1
Orindiúva	4.711.617,00	1
Ourinhos	2.361.277,00	1

(continuação)

Cidade	Moagem (t/ano)^a	Nº de plantas por cidade^b
Ouroeste	2.094.533,00	1
Palestina	1.731.769,00	1
Palmital	132.413,00	1
Paraguaçu Paulista	5.649.458,00	2
Paraíso	2.200.000,00	1
Parapuã	1.350.000,00	1
Patrocínio Paulista	2.194.237,00	1
Pauliceia	2.253.063,00	1
Penápolis	1.952.602,00	1
Pereira Barreto	2.350.000,00	1
Piracicaba	3.716.271,00	1
Pirassununga	7.237.884,00	4
Pitangueiras	7.276.000,00	3
Planalto	3.758.848,00	1
Platina	229.068,00	1
Pontal	6.400.539,00	3
Pontes Gestal	2.096.422,00	1
Potirendaba	3.088.244,00	1
Pradópolis	7.551.686,00	1
Presidente Prudente	2.110.325,00	1
Promissão	3.845.796,00	1
Quatá	3.062.170,00	1
Queiroz	4.705.386,00	1
Rafard	2.200.000,00	1
Rio das Pedras	2.603.614,00	2
Sandovalina	2.232.250,00	1
Santa Albertina	2.423.248,00	1
Santa Bárbara d'Oeste	2.286.277,00	1
São João da Boa Vista	2.660.329,00	1
São Joaquim da Barra	5.449.000,00	1
São Manuel	3.695.014,00	1
Sebastianópolis do Sul	3.311.414,00	1
Serrana	4.738.640,00	1
Sertãozinho	11.597.431,00	6
Severínia	3.193.916,00	1
Sud Menucci	1.520.000,00	1
Suzanápolis	1.578.996,00	1
Tanabi	2.445.868,00	1

(conclusão)

Cidade	Moagem (t/ano)^a	Nº de plantas por cidade^b
Tapiratiba	397.628,00	1
Tarumã	4.774.587,00	2
Teodoro Sampaio	1.311.359,00	1
Tietê	940.000,00	1
Ubarana	1.130.901,00	1
Valparaíso	6.015.676,00	2
Vista Alegre do Alto	4.079.939,00	1

Fontes: ^aResearch Centre for Gas Innovation e Grupo de Pesquisa em Bioenergia (2019);

^bProcana (2016).

APÊNDICE B – ETAPAS E PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO DO POTENCIAL DE AMÔNIA E DO BAGAÇO DISPONÍVEL APÓS O TRANSPORTE DE BIOMASSA

Este apêndice tem o objetivo de elucidar e mostrar a sequência dos cálculos realizados em planilha de Excel acerca das estimativas de bagaço residual, transporte de bagaço residual e seu uso para produção de amônia.

B.1 – USINA SUCROALCOOLEIRA E POTENCIAL DE AMÔNIA

Primeiramente, os dados de moagem da cidade “i” foram divididos pelo número de usinas, ambos mostrados no Apêndice A, segundo a equação B.1 para a obtenção da moagem anual da “usina média” (UM) para cada cidade especificada:

$$Moagem_{UM, i} = \frac{Moagem_i}{N^{\circ} Usinas_i} \quad (B.1)$$

Em seguida, calculou-se a quantidade anual de bagaço total com umidade “ζ” em massa multiplicando-se a moagem obtida em B.1 por um valor “κ”, que é uma relação entre o bagaço residual obtido ao final de um processo de usina sucroalcooleira na literatura e o total de cana que entra neste processo, conforme mostrado na equação B.2.

$$Bagaço\ Total_{\zeta, UM, i} = \kappa * Moagem_{UM, i} \quad (B.2)$$

Com os resultados obtidos pela equação B.2, foi possível calcular a quantidade de bagaço que seria considerada residual nos cenários alternativos para cada cidade por meio da comparação com a quantidade de bagaço demandada pelo processo para suprir as demandas térmicas e de potência na simulação via Thermoflow Inc. (2020) por meio da equação B.3:

$$Bagaço\ Residual_{\zeta, UM, i} = Bagaço\ Total_{\zeta, UM, i} - Bagaço_{sim} \quad (B.3)$$

O excedente de potência na cogeração da usina sucroalcooleira foi obtido por meio da subtração entre o total de potência produzido pelas turbinas e a demanda de potência do processo, conforme mostrado na equação B.4:

$$Excedente\ de\ Potência_{UM, i} = Potência\ Total_{UM, i} - Demanda\ de\ Potência \quad (B.4)$$

Nos cenários alternativos, foi necessário estimar o quanto de amônia poderia ser produzido com o bagaço residual calculado na equação B.3, onde “ ε ” se refere a uma relação entre bagaço residual utilizado com entrada no processo de gaseificação e a amônia produzida por este processo, “ t ” refere-se à quantidade de dias que o bagaço está disponível no ano e “ ζ ” é a umidade do bagaço (variando de 0 a 1).

$$Estimativa\ de\ NH3_{UM, i} = \frac{(1 - \zeta) * Bagaço\ Residual_{\zeta, UM, i}}{\varepsilon * t} \quad (B.5)$$

B.2 – TRANSPORTE DE BAGAÇO RESIDUAL

Para o transporte de bagaço residual, foi desenvolvida uma calculadora utilizando planilhas de Excel, na qual entrava-se com a localidade onde seria definida a planta de amônia e o raio de transporte (RT) a ser utilizado.

Com isso, através da função “SE” do Excel, foi realizada uma comparação para ver se a distância (D_i) entre a cidade definida como local da planta de amônia possuía uma distância menor que RT, conforme mostrado na equação B.6, sendo “ i ” iniciando a partir de “2” uma vez que o índice “1” refere-se ao local da planta de amônia, onde não é necessário o transporte de bagaço residual uma vez que este já está no local da planta.

$$Bagaço\ Residual\ Disponível_{Total} = \sum_{i=2}^{Total_{UM}} \begin{cases} RT > D_i \rightarrow Bagaço\ Residual_{\zeta, UM, i} \\ RT < D_i \rightarrow 0 \end{cases} \quad (B.6)$$

O número de caminhões a ser utilizados foi calculado com base na carga que o caminhão poderia transportar, “ $C_{caminhão}$ ”. Dessa forma, arredondou-se para cima o resultado obtido na equação B.7:

$$N^o\ Caminhões_{Total} = \sum_{i=2}^{Total_{UM}} \begin{cases} RT > D_i \rightarrow \frac{Bagaço\ Residual_{\zeta, UM, i}}{C_{caminhão}} \\ RT < D_i \rightarrow 0 \end{cases} \quad (B.7)$$

Assumiu-se ainda que o número de caminhões estava relacionado ao número de viagens por um fator “ λ ”, relacionado a possibilidade de haver ou não escalas, conforme mostrado em B.8. Para o cenário em que o caminhão percorre o trajeto de ida da usina sucroalcooleira até a planta de amônia e em seguida este retorna à usina sucroalcooleira, sem escalas, este fator possui o valor $\lambda=2$.

$$N^{\circ} Viagens_{Total} = \lambda * N^{\circ} Caminhões_{Total} \quad (B.8)$$

A partir deste ponto, foi calculado o consumo exergético “ r_c ” segundo a equação 4.5 e, em seguida, o custo exergético unitário após o transporte, conforme mostrado na equação 4.4, ambas destacadas no item 4.2 da dissertação.

Em relação às emissões de CO₂, dos caminhões, foi utilizada a equação 3.28, conforme mostrado no item 3.5.