

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

Martha Lucia Valderrama Rios

**Análise comparativa de métodos tradicionais e termoeconômicos
de alocação de encargos ambientais na avaliação do ciclo de vida
de uma biorrefinaria de palma de azeite**

Itajubá, dezembro de 2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

Martha Lucia Valderrama Rios

**Análise comparativa de métodos tradicionais e termoeconômicos
de alocação de encargos ambientais na avaliação do ciclo de vida
de uma biorrefinaria de palma de azeite**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia de Energia

Área de Concentração: Energia, Sociedade e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Escobar Palacio

Co-Orientador: Prof. Dr. Electo Silva Lora

Itajubá, dezembro de 2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

Martha Lucia Valderrama Rios

**Análise comparativa de métodos tradicionais e termoeconômicos
de alocação de encargos ambientais na avaliação do ciclo de vida
de uma biorrefinaria de palma de azeite**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 5 de dezembro de 2018,
conferindo à autora o título de Mestre em Ciências em Engenharia de Energia

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Atilio Barbosa Lourenco – UFES
Prof. Dr. Vladimir Rafael Melian Cobas – UNIFEI
Prof. Dr. José Carlos Escobar Palacio – UNIFEI (Orientador)
Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora – UNIFEI (Co-orientador)

Itajubá, dezembro de 2018

DEDICATORIA

Aos meus pais Roselia e Luis Antonio, e à minha irmã Claudia Marcela.

*Ao meu querido esposo Aldemar... uma loucura mais realizada ao teu lado... e à nossa
filhinha Camilita quem já mudou o nosso mundo...*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor José Carlos Escobar Palacio, pela amizade, conselho, ajuda, paciência e confiança na realização deste trabalho.

Da mesma forma, ao meu co-orientador, professor Electo Eduardo Silva Lora, pela amizade e pelas importantes contribuições realizadas no decorrer deste trabalho.

Agradeço a amizade, gentileza e hospitalidade do professor Jose Carlos Escobar Palacio e da sua esposa a professora Maria Luiza Grillo Reno, do professor Electo Eduardo Silva Lora e da sua esposa Maria Antonia, do professor Vladimir Rafael Melian Cobas e da sua esposa Fátima assim como do professor Arnaldo Martinez Reyes e da sua esposa Esther. Muito obrigada a todos vocês.

Aos colegas e amigos do NEST com quem compartilhamos bons momentos: Anita, Sebastian, Gaylor, Erik, Diego e York.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

RESUMO

VALDERRAMA RIOS, M. L. (2018). *Análise comparativa de métodos tradicionais e termoeconômicos de alocação de encargos ambientais na avaliação do ciclo de vida de uma biorrefinaria de palma de azeite*, 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia. Área de concentração: Energia, Sociedade e Meio Ambiente) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Foi realizada uma análise comparativa entre os métodos tradicionais de alocação de impactos ambientais abordados desde a análise ACV: expansão do sistema, coeficientes de alocação tradicionais (mássicos, econômico, energético, exergético) bem como o coeficiente definido a partir da termoeconomia (custo exergético), com o intuito de analisar a influência de cada um desses métodos na atribuição dos potenciais impactos ambientais associados aos produtos gerados em uma biorrefinaria de palma de azeite. Foi encontrado que o coeficiente de alocação proposto com base na termoeconomia é adequado para ser usado na distribuição de impactos ambientais em sistemas multiprodutos que involucrem a geração de produtos energéticos e não energéticos, integrando critérios termodinâmicos na metodologia ACV ao levar em consideração as irreversibilidades dos processos para realizar a atribuição dos impactos. Da mesma forma, foi realizada uma análise comparativa da avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria caso de estudo utilizando a metodologia de ACV e a abordagem exergoambiental da termoeconomia, observando-se que os resultados obtidos não apresentam diferenças significativas quando as irreversibilidades dos processos de produção não são significativas e que quando se apresentam diferenças nos resultados, elas se reduzem conforme os coeficientes de alocação de encargos ambientais baseados em critérios termoeconômicos (custos exergéticos associados aos fluxos) sejam considerados na metodologia ACV.

Palavras chave: sustentabilidade, biorrefinaria, ACV, método de alocação, termoeconomia

ABSTRACT

VALDERRAMA RIOS, M. L. (2018). *Comparative analysis of traditional and thermoeconomic allocation methods of environmental impacts in the evaluation of the life cycle of a palm oil biorefinery*, 169 p. Dissertation (MSc in Energy Engineering. Area of concentration: Energy, Society and Environment) – Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá.

A comparative analysis between the traditional methods of allocation of environmental impacts addressed since the LCA analysis was performed: system expansion, traditional allocation coefficients (mass flow, economic, energetic, exergetic) and the coefficient set from the thermoeconomia (exergetic cost), with the aim of analyzing the influence of each methods on the attribution of potential environmental impacts associated to the products generated in a palm oil biorefinery. It was found that the proposed allocation coefficient based on the thermoeconomy is adequate to be used in the distribution of environmental impacts in multiproducts systems that involve the generation of energetic and non-energetic products, integrating thermodynamic criteria in the ACV methodology taking into account the irreversibilities of the processes to carry out the attribution of the impacts. In the same way, a comparative analysis of the environmental performance evaluation of the biorefinery case study using the LCA methodology and the exergoenvironmental approach of thermoeconomy was carried out, observing that the results obtained do not present significant differences when the irreversibilities of the production processes do not are significant and that when differences are present in the results, they are reduced according to the coefficients of allocation of environmental charges based on thermoeconomic criteria (exergic costs associated to the flows) to be considered in the LCA methodology.

Keywords: sustainability, biorefinery, LCA, allocation method, thermoeconomy

Lista de Figuras

Figura 1. Fases iterativas da ACV e suas aplicações de acordo com ISO 14040 (2006).....	35
Figura 2. Divisão de um processo multifuncional em subprocessos.....	39
Figura 3. Esquema da expansão do sistema.	40
Figura 4. Método híbrido de alocação.	48
Figura 5. Estrutura física de uma destilaria autônoma	62
Figura 6. Estrutura produtiva da destilaria autônoma.....	63
Figura 7. Metodologia de trabalho para o desenvolvimento da dissertação.....	70
Figura 8. Esquema da biorrefinaria caso de estudo	72
Figura 9. Diagrama de blocos do processo de extração de óleo de palma	74
Figura 10. Diagrama de blocos do processo de refinação física de óleo de palma cru	76
Figura 11. Diagrama da transesterificação de óleo de palma refinado.....	77
Figura 12. Diagrama do processo de digestão anaeróbia e geração de eletricidade.....	79
Figura 13. Diagrama de blocos da pirólise	81
Figura 14. Esquema do ciclo a vapor de cogeração	85
Figura 15. Limites do sistema da biorrefinaria de palma de azeite	97
Figura 16. Estrutura física da biorrefinaria de palma de azeite	103
Figura 17. Estrutura produtiva da biorrefinaria de palma de azeite	104
Figura 18. Balanço de massa e energia da biorrefinaria caso de estudo	117
Figura 19. Índice de emissão de CO ₂ equivalente para os derivados energéticos.....	129
Figura 20. Índice de emissão de CO ₂ equivalente para os suplementos agroindustriais.....	131
Figura 21. Índice de emissão de CO ₂ equivalente para os insumos da oleoquímica.....	133
Figura 22. Índice de emissão de CO ₂ equivalente para todos os produtos da biorrefinaria ...	135
Figura 23. Índice de emissão de CO ₂ equivalente segundo a expansão do sistema.....	136
Figura 24. Comparativo dos métodos de alocação tradicionais e termoeconômicos	142
Figura 25. Comparativo dos métodos de alocação tradicionais e termoeconômicos (sem biodiesel e óleo de palmiste)	142
Figura 26. Comparativo do índice de emissão de CO ₂ -eq baseado nas metodologias ACV e Exergoambiental.....	143
Figura 27. Custo ambiental unitário para os produtos da biorrefinaria de palma de azeite ...	144
Figura 28. Índice de emissão de acordo com as análises ACV e Exergoambiental	145
Figura 29. Distribuição de CO ₂ -eq na biorrefinaria para todos os produtos	146

Lista de Tabelas

Tabela 1. Caracterização do POME	27
Tabela 2. Potencial energético dos subprodutos da palma de azeite	28
Tabela 3. Correlação dos fluxos da estrutura produtiva com a física.....	64
Tabela 4. Parâmetros operacionais do processo de extração de óleo de palma.....	75
Tabela 5. Parâmetros operacionais da refinação de óleo de palma cru	76
Tabela 6. Parâmetros operacionais da transesterificação de óleo de palma refinado	78
Tabela 7. Efluentes líquidos (POMEs) e produção de biogás	79
Tabela 8. Parâmetros operacionais da digestão anaeróbia	80
Tabela 9. Parâmetros operacionais da geração de eletricidade	80
Tabela 10. Composição e características do biogás	80
Tabela 11. Parâmetros operacionais da pirólise	81
Tabela 12. Características do material combustível usado no ciclo a vapor	82
Tabela 13. Parâmetros de desempenho do ciclo a vapor de cogeração.....	83
Tabela 14. Composição do gás produzido na pirólise	87
Tabela 15. Capacidades caloríficas dos componentes do gás produzido na pirólise	88
Tabela 16. Composição do biogás	89
Tabela 17. Composição, número de átomos e fórmula molecular das triglicérides constitutivas do óleo de palma cru e refinado.....	90
Tabela 18. Composição molar das triglicérides constitutivas do óleo de palma cru e refinado	91
Tabela 19. Composição molar, número de átomos e fórmula molecular das triglicérides constitutivas do óleo de palmiste.....	92
Tabela 20. Composição molar, número de átomos e fórmula molecular dos ácidos graxos destilados	92
Tabela 21. Composição da glicerina.....	92
Tabela 22. Composição molar, número de átomos e fórmula molecular dos ésteres constitutivos do biodiesel	93
Tabela 23. Pesos, fórmulas moleculares, coeficiente β e PCI do óleo de palma cru e refinado, do óleo de palmiste, dos ácidos graxos destilados, do biodiesel e da glicerina.....	94
Tabela 24. Análise elementar dos fluxos considerados biomassa (base seca)	95
Tabela 25. Composição dos cachos de fruta fresca (CFF)	96

Tabela 26. Co-produtos e produtos que são deslocados do mercado	99
Tabela 27. Coeficientes de alocação aplicados ao ACV da biorrefinaria	100
Tabela 28. Valores de PCI utilizados para o cálculo dos coeficientes de alocação energéticos	100
Tabela 29. Preços do mercado utilizados no cálculo do coeficiente de alocação económico	101
Tabela 30. Fluxos da estrutura física de biorrefinaria de palma de azeite.....	102
Tabela 31. Relação de fluxos da estrutura produtiva da biorrefinaria de palma de azeite	107
Tabela 32. Matriz de valorização interna da biorrefinaria de palma de azeite	108
Tabela 33. Vector de valorização externa da biorrefinaria de palma de azeite	109
Tabela 34. Emissões da etapa de cultivo da palma de azeite	110
Tabela 35. Fatores de emissão – diesel.....	111
Tabela 36. Emissões do processo de extração do óleo de palma	111
Tabela 37. Emissões do processo de refinação do óleo de palma cru	112
Tabela 38. Emissões do processo de transesterificação do óleo de palma refinado.....	112
Tabela 39. Emissões do processo de digestão anaeróbia do POME e geração de eletricidade a partir do biogás	112
Tabela 40. Emissões da pirólise dos cachos vazios.....	113
Tabela 41. Fatores de emissão da geração de eletricidade a partir de biomassa	113
Tabela 42. Vector de valorização externa da biorrefinaria de palma de azeite da análise exergoambiental.....	115
Tabela 43. Balanço de massa e energia da biorrefinaria caso de estudo	118
Tabela 44. Exergias dos fluxos da estrutura produtiva da biorrefinaria	119
Tabela 45. Vector de valorização externa e de custo exergético unitário	123
Tabela 46. Matriz de valorização interna da biorrefinaria de palma de azeite	124
Tabela 47. Custos exergéticos dos fluxos da biorrefinaria de palma de azeite	125
Tabela 48. Coeficientes de alocação no processo de extração de óleo de palma	126
Tabela 49. Coeficientes de alocação no processo de refinação de óleo de palma.....	127
Tabela 50. Coeficientes de alocação no processo de transesterificação de óleo de palma.....	127
Tabela 51. Coeficientes de alocação no ciclo de cogeração de energia térmica e elétrica.....	127
Tabela 52. Coeficientes de alocação no processo de pirólise.....	128
Tabela 53. Coeficientes de alocação no processo de digestão anaeróbia	128
Tabela 54. Vector de valorização externa e custo ambiental unitário	140
Tabela 55. Índice de emissão dos fluxos intermediários da biorrefinaria de palma de azeite	141

Lista de Abreviaturas e Siglas

Abreviaturas

B	Bifurcações
cP	Centipoise
C_p	Capacidade calorífica média e constante
E	Exergia de um fluxo de matéria
E_c	Parcela cinética da exergia
E_f	Parcela física da exergia
E_p	Parcela potencial da exergia
E_q	Parcela química da exergia
e	Exergia específica
e_c	Parcela cinética da exergia específica
e_f	Parcela física da exergia específica
e_p	Parcela potencial da exergia específica
e_q	Parcela química da exergia específica
\tilde{e}_q	Exergia química específica da mistura de gases
\tilde{e}_{q0i}	Exergia química molar padrão do componente (i)
EXT	Extração
h	Entalpia
h_0	Entalpia do médio de referência
ha	Hectares
J	Junções
\dot{m}	Vazão mássica
MIX	Mixer
P	Pressão
P_0	Pressão do médio de referência
PIR	Pirólise
PR	Preço ou valor econômico
R	Constante dos gases ideais
REF	Refinação
s	Entropia
s_0	Entropia do médio de referência

T	Temperatura
T ₀	Temperatura do médio de referência
t	Toneladas
TRST	Transesterificação
USD	Dólares
W	Potência elétrica
x_i	Fração molar do componente (<i>i</i>)

Letras Gregas

β	Razão entre a exergia química padrão e o poder calorífico inferior
---------	--

Siglas

ACV	Análise de Ciclo de Vida
BD	Biodiesel
CA	Carbono Ativado
CEENE	<i>Cumulative Exergy Extractio from the Natural Environment</i>
CExC	<i>Cumulative Exergy Consumption</i>
CExCA	<i>Cumulative Exergy Consumption for Construction and Abatement</i>
CExD	<i>Cumulative Exergy Demand</i>
CFF	Cachos de Fruta Fresca
CHP	<i>Combined Heat and Power</i>
CONCAWE	<i>Conservation of Clean Air and Water in Europe</i>
CVC	Ciclo Vapor de Cogeração
DA	Digestão Anaeróbia
ELCA	<i>Exergetic Life Cycle Assessment</i>
FT	<i>Fischer-Tropsch</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
IEA	<i>International Energy Agency</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MCI	Motor de Combustão Interna
OPC	Óleo de Palma Cru
OPR	Óleo de Palma Refinado
PCI	Poder Calorífico Inferior

PM	Peso Molecular
POME	<i>Palm Oil Mill Effluents</i>
P&D	Pesquisa e desenvolvimento
TCE _{xL}	<i>Total Cumulative Exergy Loss</i>

Sumário

INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Considerações iniciais	17
1.2. Motivação.....	20
1.3. Objetivos	22
1.3.1. Objetivo Geral	22
1.3.2. Objetivos Específicos	23
1.4. Estrutura da dissertação.....	23
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1. Biorrefinagem.....	25
2.2. Evolução das usinas extratoras de óleo de palma em Biorrefinarias	26
2.2.1. Características da biomassa residual gerada nas usinas extratoras	27
2.2.2. Usos atuais da biomassa residual da agroindústria de óleo de palma	28
2.2.3. Tecnologias emergentes a serem aplicadas no aproveitamento da biomassa	29
2.3. Avaliação do Ciclo de Vida - ACV.....	35
2.3.1. Fases da ACV.....	35
2.3.2. A alocação segundo a norma ISO 14044 (2006).....	37
2.3.2.1. Divisão	38
2.3.2.2. Expansão do sistema	39
2.3.2.3. Alocação baseada em parâmetros físicos ou relações físicas causais	41
2.3.2.4. Alocação econômica	42
2.3.3. Alocação na ACV de Biorrefinarias.....	43
2.4. ACV de sistemas multiprodutos: trabalhos de referência relevantes	45
2.4.1. Programação linear (PL) e alocação em sistemas multiprodutos.....	46
2.4.2. Método híbrido para alocação em biorrefinarias.....	47
2.4.3. Método do valor agregado para alocação em refinarias.....	49
2.4.4. Modelo de alocação baseado na reivindicação	50
2.4.5. Abordagens termoeconômicas para a alocação.....	51
2.5. Análise crítica dos trabalhos de referência.....	53
2.6. Exergia	55
2.6.1. Componentes da exergia	55
2.7. Análise exergética e campos de aplicação	56

2.8.	Termoeconomia.....	60
2.8.1.	Modelagem termoeconômica	61
2.8.1.1.	Modelo físico de uma planta	61
2.8.1.2.	Construção da estrutura produtiva.....	62
2.8.1.3.	Modelo termoeconômico.....	63
2.8.2.	Análise Exergoambiental	66
METODOLOGIA.....		69
3.1.	Definição da Biorefinaria de Palma de Azeite	71
3.1.1.	Extração de óleo de palma	73
3.1.2.	Refinação de óleo de palma cru	75
3.1.3.	Transesterificação de óleo de palma refinado	77
3.1.4.	Digestão Anaeróbia	78
3.1.5.	Pirólise rápida.....	80
3.1.6.	Cogeração com ciclo a vapor	82
3.1.7.	Cálculo da exergia dos fluxos da biorrefinaria.....	86
3.1.8.	Cálculo da exergia do vapor de água	86
3.1.9.	Cálculo da exergia do gás produzido na pirólise.....	86
3.1.10.	Cálculo da exergia para o biogás.....	89
3.1.11.	Calculo da exergia de compostos líquidos orgânicos C,H,O	89
3.1.12.	Cálculo da exergia de compostos sólidos e líquidos C, H, O, N, S, A	94
3.1.13.	Calculo da exergia dos cachos de fruta fresca.....	95
3.2.	Avaliação do ciclo de vida da biorrefinaria	97
3.2.1.	Definição do objetivo e escopo	97
3.2.2.	Definição dos métodos de alocação	98
3.2.2.1.	Métodos de alocação tradicionais	98
3.2.2.2.	Método de alocação baseado na termoeconomia: custo exergético	101
3.2.3.	Inventario de emissões	110
3.2.4.	Avaliação do impacto.....	113
3.3.	Abordagem exergoambiental	114
RESULTADOS		116
4.1	Balanço de massa e energia da biorrefinaria.....	116
4.2	Exergias dos fluxos da biorrefinaria.....	119
4.3	Custos exergéticos dos fluxos da biorrefinaria	120

4.4	Avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria – Metodologia ACV	126
4.4.1	Coeficientes de alocação utilizados na metodologia ACV	126
4.4.2	Análise comparativa dos métodos de alocação tradicionais e termoeconômicos	128
4.4.3	Análise do método de expansão do sistema no desempenho ambiental da biorrefinaria	135
4.5	Avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria – Abordagem Exergoambiental	137
	CONCLUSÕES	147
	REFERÊNCIAS	151
	ANEXO A	164

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

O aumento do consumo de energia per capita nas sociedades contemporâneas, embora possa refletir o desenvolvimento econômico e a melhoria da qualidade de vida da população, tem aspectos negativos associados: o iminente esgotamento dos recursos utilizados para a produção da energia principalmente as reservas de combustíveis fósseis, o aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) derivadas dessa atividade e a consequente mudança climática experimentada nas últimas décadas. Todos esses fatores estimulam sem dúvida, o desenvolvimento e a implementação de projetos relacionados com o uso de fontes renováveis de energia em geral, e em particular com o aproveitamento eficiente da energia contida na biomassa (Escobar et al., 2009), (Silva Lora et al., 2016).

Dessa forma, o processamento sustentável da biomassa visando à obtenção de um portfólio de produtos de valor agregado como biocombustíveis, energia elétrica/térmica, produtos químicos e alimentos através das biorrefinarias, constitui a tendência atual. Segundo a Agencia Internacional de Energia (IEA do inglês *International Energy Agency*) uma biorrefinaria é definida como uma estratégia ótima para o uso sustentável da biomassa em grande escala com ótimos impactos tanto socioeconômicos quanto ambientais reduzindo emissões de gases de efeito estufa (considerando a captura de carbono típico da etapa agrícola) e realizando uso eficiente dos recursos (IEA, 2014).

Nesse contexto, a agroindústria de palma de azeite não só produz o óleo vegetal mais consumido no mundo, mas também uma quantidade significativa de biomassa residual. Em 2017, a produção mundial de óleo cru de palma foi de 69.8 milhões de toneladas entanto que a geração de biomassa residual foi de aproximadamente 1495 milhões de toneladas/ano

incluindo cachos de fruta fresca (CFF), cascas e fibra (Garcia-Nunez et al., 2016a), (Ng; Ng, 2013a), (Silva Lora et al., 2016), (USDA-FAS, 2018).

O potencial energético desses resíduos está em torno dos 100 GJ/ha*ano (incluindo o biogás que pode ser obtido a partir dos efluentes líquidos), o que corresponde a 37% da energia contida nos CFF que é de aproximadamente 270 GJ/ha*ano. Assim sendo, é possível inferir que esse setor agroindustrial tem um potencial significativo para a implementação de biorrefinarias onde a biomassa residual pode ser aproveitada de forma eficiente tal como preconizado pela visão da IEA Bioenergy Task 42, onde a sustentabilidade dos processos é a principal característica deste tipo de instalações industriais.

No entanto, a sustentabilidade é um aspecto complexo de analisar, pois no conceito convergem tanto variáveis ambientais quanto econômicas e sociais. Na atualidade, para avaliar de forma quantitativa a sustentabilidade são calculados indicadores econômicos, sociais e ambientais de forma independente. É neste ponto onde a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma metodologia chave que permite a quantificação de potenciais impactos ambientais e sociais de produtos, processos ou atividades proporcionando desse modo, indicadores que permitem a avaliação da sustentabilidade.

Entre os diversos estudos que tem a ver com a aplicação da ACV neste setor agroindustrial para a avaliação ambiental de seus processos, se encontra o realizado por Angarita, (2008) que avaliou o impacto energético e ambiental da cogeração no balanço energético e no ciclo de vida do biodiesel de óleo de palma levando em consideração a etapa agrícola, a extração do óleo bem como sua refinação, transesterificação e transporte. O autor considerou que a biomassa excedente é comercializada como combustível para outros setores industriais e realizou uma alocação baseada no preço da mesma e dos outros co-produtos (óleo e torta de palmiste) para a etapa de extração, entanto que para as etapas de refinação e transesterificação foi realizada uma alocação mássica.

De igual forma, De Souza et al., (2010) avaliaram as emissões do ciclo de vida e o balanço energético da produção de biodiesel a partir do óleo de palma em Brasil considerando as etapas de viveiro, produção e uso de fertilizantes e pesticidas, colheita, transporte, extração do óleo, transesterificação e a combustão do biodiesel. Nas etapas onde se apresentaram co-produtos os autores utilizaram alocação mássica.

Varanda, Pinto e Martins, (2011) realizaram a ACV e uma análise econômica da produção do biodiesel a partir de óleo de palma e de óleo residual de cozinha com o intuito de encontrar a melhor alternativa de produção do biodiesel. Para levar a cabo a ACV da produção do biodiesel os autores realizaram uma alocação mássica entre o produto principal – o biodiesel – e a glicerina. Eles encontraram que desde o ponto de vista ambiental, a melhor alternativa foi o processo de catalise alcalina com pre-tratamento ácido para o óleo residual de cozinha.

Pela sua parte, Castanheira, Acevedo e Freire, (2014) avaliaram o ciclo de vida do óleo de palma produzido na Colômbia levando em consideração as implicações da mudança do uso do solo e dos esquemas de fertilização. As etapas avaliadas foram o cultivo e a extração do óleo onde foram considerados como co-produtos o óleo e a farinha de palmiste. Os autores realizaram uma análise de sensibilidade para as diferentes formas possíveis de alocação (preço, massa, energia e conteúdo de carbono) observando que nenhum enfoque adotado tem um efeito significativo na alocação de emissões, fato que explicaram se apresenta neste caso particular devido a que a proporção em massa do produto principal (óleo de palma 72%) é relativamente alto em comparação com os co-produtos. A dispersão dos resultados obtidos com os diferentes métodos de alocação foi de 6%.

Prapasongsa, Musikavong e Gheewala, (2017) avaliaram o ciclo de vida da produção de biodiesel a partir de óleo de palma na Tailândia aplicando os enfoques consequencial e atribucional do ciclo de vida para a avaliação dos impactos ambientais. As etapas levadas em conta foram o cultivo, a extração do óleo, o transporte, a conversão do biodiesel e seu uso. No enfoque consequencial foi levado em consideração a mudança na demanda do biodiesel de palma no mercado, entanto que no enfoque atribucional foi usada a alocação econômica. Com base nesta avaliação comparativa, os autores concluíram que a redução mais efetiva do impacto ambiental pode se lograr por médio da utilização total e efetiva dos co-produtos para a geração de eletricidade e para a nutrição animal.

Recentemente, Vaskan, Pachón e Gnansounou, (2018) realizaram a avaliação tecnoeconômica e de ciclo de vida de dois cenários de biorrefinarias baseadas em cachos de fruta vazios (da extração do óleo de palma), para produção de etanol, calor & energia e xarope C5 como alimento para gado no Brasil. Para realizar a ACV dos diferentes cenários da biorrefinaria foi aplicada uma alocação econômica mostrando-se uma redução na mudança

climática em comparação com os sistemas de referência avaliados. No entanto, o cenário onde foram produzidos somente calor & eletricidade e etanol mostrou uma melhor perspectiva econômica, a pesar que os resultados da avaliação ambiental não foi o melhor em comparação com o outro cenário avaliado onde foram produzidos etanol, calor & energia e xarope C5.

Contudo, a ACV aplicada as biorrefinarias enfrenta problemas metodológicos relativos às escolhas básicas como a definição da unidade funcional e do método de alocação dos encargos ambientais como foi evidenciado nos estudos relacionados anteriormente. Essa situação se apresenta principalmente porque as biorrefinarias são sistemas que produzem múltiplas saídas de alto valor agregado com diferentes funções (sistemas multiprodutos), de modo que nem sempre é possível determinar um único produto principal (Ahlgren et al., 2013). A discussão está aberta apesar de ter procedimentos recomendados pela ISO (do inglês *International Organization for Standardization*) especificamente a norma ISO 14044 (2006), sendo a eleição tanto da unidade funcional quanto do método de alocação uma etapa crucial que afeta significativamente os resultados finais da ACV.

1.2. Motivação

O desenvolvimento de biorefinarias integradas como soluções sustentáveis para a redução da dependência energética das fontes fósseis e para a produção de energia limpa contemplando o uso da biomassa para geração de biocombustíveis, energia elétrica, energia térmica, químicos e/ou alimentos, projeta a necessidade de estabelecer indicadores que possibilitem e facilitem a avaliação da sustentabilidade dos processos associados a esses complexos sistemas industriais. Isso faz com que a ACV seja uma metodologia chave no estabelecimento desse tipo de indicadores, levando em consideração que é uma metodologia utilizada principalmente para avaliar os potenciais impactos ambientais gerados por produtos, processos e atividades durante o seu ciclo de vida completo (berço ao túmulo) desde a extração das matérias primas através da produção industrial incluindo a etapa de utilização/reutilização/manutenção bem como a disposição final através da quantificação dos fluxos de energia e materiais relacionados com o sistema avaliado.

Conforme já mencionado, uns dos principais problemas metodológicos da avaliação desses sistemas multiprodutos através da ACV está relacionado com a alocação dos encargos ambientais entre os diferentes produtos gerados no sistema. Apesar de que a norma ISO 14044 (2006) aconselha que a alocação seja evitada sempre que possível através da divisão do processo multifuncional em subprocessos ou através da expansão do sistema, nem sempre o processo pode ser dividido em subprocessos devido a que não se dispõe de informação suficiente relacionada com os consumos e emissões de cada subprocesso por causa de não estar separados fisicamente no tempo ou no espaço (Jolliet et al., 2016). Enquanto a opção de expandir os limites do sistema para incluir um processo produtivo alternativo do qual serão evitadas os encargos ambientais, ela torna o estudo mais complicado e, contudo as normas ISO 14040 e 14044 (2006) não fazem claridade enquanto a como definir o produto principal dentre a faixa de produtos que podem ser gerados nas biorrefinarias, para dessa forma estabelecer os coprodutos e selecionar assim os processos alternativos de produção dos quais serão evitados os encargos ambientais.

Caso a alocação não possa ser evitada, a norma ainda aconselha realizar a alocação com base em parâmetros físicos dos produtos (massa ou energia, principalmente) ou em propriedades que reflitam uma relação física causal entre os coprodutos e as emissões e recursos usados, e finalmente quando não é possível estabelecer este tipo de relações físicas, a alocação pode ser baseada no valor econômico dos produtos no mercado. No entanto, a escolha do método de alocação não é mandatória e a metodologia não é clara no referente à seleção do método de alocação a ser usado na ACV de sistemas multiprodutos.

Neste ponto é de salientar que os métodos tradicionais de alocação referidos na norma ISO 14044 (2006) só consideram características associadas aos produtos e outras exógenas relacionadas ao entorno como o mercado, e desconsideram as características dos processos e suas irreversibilidades associadas devido à ausência de critérios termodinâmicos na metodologia. Isso faz com que a ACV não consiga alocar de forma adequada o impacto ambiental do consumo de combustível (ou recursos) de um componente ou processo isolado, pois o impacto ambiental está relacionado ao produto obtido no processo global. Algumas abordagens têm sido sugeridas com o intuito de resolver esse problema: realizar uma análise exergética da ACV do produto ou através da estimação de indicadores baseados em exergia

como o Consumo exergético acumulado ou o Custo ecológico, porém o problema ainda não foi resolvido (Meyer et al., 2009).

Um problema semelhante ao discutido aqui surge durante a avaliação econômica dos processos de conversão de energia, devido a que melhorar a eficiência termodinâmica de um componente reduz os custos de combustível, mas as mudanças no design desse componente podem resultar em custos mais altos de construção ou manutenção. Para encontrar um ótimo é preciso alocar os custos de combustível ao respectivo componente. Esse problema é resolvido através de uma análise termoeconômica. A aplicação deste método ajuda na compreensão do processo de formação de custos e do fluxo de custos dentro de um sistema de conversão de energia e, portanto, fornece ao projetista do sistema informações úteis para o desenvolvimento de um sistema rentável. Assim sendo, a abordagem da análise termoeconômica pode ser modificada para converter um problema de avaliação econômica em um problema de avaliação ecológica (análise exergoambiental). Isto oferece a base metodológica para combinar a análise exergética com um método abrangente de avaliação ambiental, como a ACV, e superar as dificuldades e deficiências mencionadas anteriormente (Meyer et al., 2009).

Desse modo e levando em consideração o anterior, o presente estudo tem o intuito de realizar uma análise comparativa entre os métodos tradicionais de alocação de encargos ambientais recomendados pela norma ISO 14044 (2006), a alocação baseada no coeficiente denominado de Custo Exergético calculado com base na termoeconomia e a alocação baseada na abordagem exergoambiental da termoeconomia que considera tanto parâmetros físicos dos produtos quanto características dos processos que compõem uma biorrefinaria em termos de irreversibilidades, no contexto de uma biorrefinaria de palma de azeite.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Realizar uma análise comparativa entre os métodos tradicionais e termoeconômicos de alocação de encargos ambientais na Avaliação do Ciclo de Vida de uma biorrefinaria de palma de azeite.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Definir e caracterizar a configuração da biorrefinaria de palma de azeite a ser estudada, levando em consideração a maturidade das tecnologias de conversão de biomassa que podem ser implementadas nos processos tradicionais de produção.
- Realizar os balanços de massa, energia e exergia para a biorefinaria definida.
- Realizar o inventário de emissões de gases de efeito estufa para cada subprocesso que compõe a biorefinaria.
- Avaliar o desempenho ambiental da biorefinaria definida através da metodologia ACV evitando a alocação mediante a expansão do sistema e considerando os métodos de alocação tradicionais (massa, econômico, energia, exergia) bem como o termoeconômico (custo exergético) para o cálculo dos coeficientes de alocação.
- Identificar as vantagens e desvantagens de cada método de alocação utilizado na metodologia de ACV, considerando como referência o índice de emissões de dióxido de carbono (kg CO₂ equivalente).
- Realizar uma análise comparativa entre: a alocação de encargos ambientais realizada pela metodologia ACV e a alocação de encargos ambientais realizada pela abordagem exergoambiental da termoeconomia para a biorrefinaria definida.

1.4. Estrutura da dissertação

Este trabalho é composto de quatro capítulos, conforme descrito a seguir:

Capítulo 1 – Introdução

Este capítulo apresenta de forma sucinta as considerações iniciais e justificativas que levaram a realizar este trabalho. De igual forma, são definidos os objetivos da dissertação com o intuito de especificar o propósito e alcance do estudo. Finalmente se expõe de forma geral a estrutura do documento.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

Neste capítulo é feito o embasamento teórico necessário para o entendimento do trabalho. São abordados os temas: biorrefinagem e evolução das usinas extratoras de óleo de palma em biorrefinarias, avaliação do ciclo de vida com especial ênfase nas dificuldades para sua aplicação em biorrefinarias, além disso são abordados os diferentes métodos de alocação aplicados neste tipo de análises e é feita uma breve descrição dos trabalhos mais relevantes que abordam o tema da alocação em sistemas multiprodutos e finalmente são expostos temas básicos relacionados com a exergia, o análise exergético, a termoeconomia e a análise exergoambiental.

Capítulo 3 – Metodologia

Neste capítulo é abordada com detalhe a metodologia que será levada a cabo para o cumprimento dos objetivos propostos: é definida a biorrefinaria de palma de azeite (caso de estudo), o passo a passo para a avaliação do ciclo de vida da biorrefinaria incluindo o procedimento de cálculo dos coeficientes de alocação que serão utilizados e a metodologia da abordagem exergoambiental utilizada para a avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria.

Capítulo 4 – Resultados

Neste capítulo são descritos os resultados obtidos segundo o descrito na metodologia do capítulo 3 e é feita uma análise comparativa das metodologias utilizadas para a avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria.

Capítulo 5 – Conclusões

CAPITULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Biorrefinagem

Apesar de que a biomassa tenha sido usada há muito tempo para produzir diversos produtos, o conceito de biorrefinaria para a produção integrada de múltiplos produtos é relativamente novo. A biomassa é a única fonte de carbono renovável e, em longo prazo, os produtos bioquímicos poderiam substituir os produtos químicos obtidos atualmente por via fóssil (Ptasinski, 2016). Nesta perspectiva, a indústria de óleo de palma gera grandes quantidades de biomassa sendo um cenário ideal para a aplicação do modelo de produção dentro do conceito de biorrefinaria.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA do inglês *International Energy Agency*), a biorrefinagem é o processamento sinérgico sustentável da biomassa para a obtenção de um portfólio de produtos comercializáveis e energia. Em geral, se podem distinguir dois tipos de biorrefinarias com objetivos diferentes: geração de bioenergia ou obtenção de bioprodutos de valor agregado (IEA, 2014).

Nas biorrefinarias orientadas à geração de energia, o principal objetivo é produzir grandes quantidades de energia com custos baixos a partir da biomassa, porém sua rentabilidade ainda é questionável, exigindo apoio governamental financeiro significativo ou de um mercado regulamentado para garantir sua implantação em grande escala. Nas biorrefinarias orientadas à obtenção de bioprodutos (produtos químicos-materiais), o principal objetivo é produzir quantidades menores destes bioprodutos com maior valor agregado a partir da biomassa. Atualmente, é possível encontrar em operação este tipo de biorrefinarias ao redor do mundo,

mas são limitadas principalmente devido ao fato de que algumas tecnologias-chave ainda estão em fase de P&D, piloto ou demonstração (IEA, 2014).

Particularmente, uma biorrefinaria baseada na palma de azeite pode ser definida como uma instalação de processamento que transforma os diversos tipos de biomassa gerados no processo de extração do óleo os quais incluem cachos vazios, fibra, torta de palmiste, cascas, bem como os efluentes líquidos da extratora (POME do inglês *Palm Oil Mill Effluents*), em produtos de maior valor agregado, especificamente biocombustíveis, alimentos para animais, compostagem e bioquímicos (Kasivisvanathan et al., 2014).

A biorrefinaria de palma de azeite pode estar constituída pela extratora, o ciclo de geração de energia térmica/elétrica, bem como pela refinaria de óleo formando um complexo integrado de processamento de óleo de palma que maximize o desempenho econômico deste tipo de indústria (Ng; Ng, 2013a), (Ng; Ng, 2013b). Desse modo, e no contexto da produção sustentável do óleo, o uso dessa biomassa para gerar produtos de maior valor agregado pode ser abordado através da evolução das usinas extratoras de óleo de palma existentes em biorrefinarias integradas (Garcia-Nunez et al., 2016a), tal como será discutido a seguir.

2.2. Evolução das usinas extratoras de óleo de palma em Biorrefinarias

O uso da biomassa residual derivada da agroindústria de palma de azeite ganhou atenção nos últimos anos, uma vez que pode ser convertida em produtos com maior valor agregado através de diferentes tecnologias como cogeração, compostagem, peletização, briquetagem, prensagem, pirólise, gaseificação, digestão anaeróbia, etc. De igual forma, a integração gradual dessas tecnologias dentro das usinas extratoras de óleo de palma, transformando-as em biorrefinarias, também é uma área de crescente interesse (Garcia-Nunez et al., 2016a).

A seguir é apresentada a composição típica da biomassa residual própria desta agroindústria bem como seu potencial energético, são discutidos os usos atuais dados a essa biomassa e são revisadas as tecnologias emergentes que podem ser usadas na transição das usinas extratoras de óleo para biorrefinarias.

2.2.1. Características da biomassa residual gerada nas usinas extratoras

Dos cachos de fruta fresca que ingressam na usina extratora, entre 19 – 21%wt corresponde a óleo cru e entre 2 – 2.5% wt corresponde a óleo de palmiste. A restante biomassa sólida está composta geralmente entre 20- 25%wt de cachos de fruta vazios, entre 11 – 15%wt de fibra e entre 5 – 7% de cascas (em base úmida). A biomassa líquida denominada POME é formada a partir dos condensados do processo de esterilização dos cachos de fruta fresca, da água adicionada ao processo de clarificação de óleo, a contribuição da fase aquosa do processo de centrifugação de lodos oleosos e recuperação de óleo de palma, assim como da umidade própria dos cachos de fruta fresca, produzindo aproximadamente 600 kg de POME por cada tonelada de cachos fruta fresca processada. Estes efluentes são geralmente compostos de material orgânico e sua caracterização é apresentada na **Tabela 1** (Garcia-Nunez et al., 2016a), (Ng; Ng, 2013a), (Osorio, 2013).

Tabela 1. Caracterização do POME

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
pH	Unidades de pH	3,8 – 5,3	(Garcia-Nunez et al., 2016a)
Sólidos suspensos	mg/L	10500 – 88258	
Sólidos totais	mg/L	31306 – 111029	
Óleos e graxas	mg/L	1963 – 80701	
Nitrogênio total	mg/L	494	
DBO	mg/L	18700 – 175521	
DQO	mg/L	39650 – 113000	
Fosfatos	mg/L	180 – 368	
Potássio	mg/L	1350 – 2270	
Magnésio	mg/L	244 – 615	
Cálcio	mg/L	150 – 439	

Diante das potencialidades energéticas e considerando a produtividade da palma adulta (14 – 15 anos) em 20 t CFF/ha*ano o potencial energético dos subprodutos da palma de azeite pode ser estimado em torno dos 270 GJ/ha*ano, entanto que o potencial energético dos resíduos pode ser de aproximadamente 99.8 GJ/ha*ano como se observa na **Tabela 2**, o que representa uma capacidade energética importante para considerar seu aproveitamento.

Tabela 2. Potencial energético dos subprodutos da palma de azeite

Biomassa	%CFF	% Umidade	Produção [kg/ha*ano]	PCI [MJ/kg]	Potencial energético [GJ/ha*ano]
Óleo de palma	19 – 21	--	4000	37,60 ^e	150,4
Óleo de palmiste	2,0 – 2,5	--	450	40,00 ^d	18,0
Cachos Vazios	20 - 25	57 ^a	1940	19,00 ^e	36,86
Fibra	11 – 15	37 ^a	1638	20,60 ^e	33,74
Casca	5 – 7	21 ^a	948	22,10 ^e	20,95
Biogás (efluente)	15 – 21 m ³ /t CFF	--	403,2 ^b	20,48 ^d	8,26
Total					268,21

^aFauzianto, (2014); ^bconsiderando a densidade do biogás como 1,12 kg/m³; ^cMehta e Anand, (2009); ^dYusoff, (2006); ^eYan et al., (2005)

2.2.2. Usos atuais da biomassa residual da agroindústria de óleo de palma

Nos países produtores de óleo de palma, os usos dados à biomassa são praticamente os mesmos. A fibra e as cascas são geralmente usadas como combustível sólido em caldeiras para produzir vapor e a eletricidade necessária para suprir os requerimentos das usinas extratoras, entanto que os cachos de fruta vazios são enviados às plantações para usar no mulching (empalhamento) da cultura visando aumentar sua produtividade, pois devido a seu alto conteúdo de umidade requer uma quantidade substancial de energia térmica para a secagem antes da combustão, reduzindo a eficiência energética, razão pela qual as usinas extratoras de óleo de palma se abstêm até hoje de utilizar os cachos vazios como combustível.

As cinzas das caldeiras são usadas como fertilizantes uma vez que tem um baixo nível de toxicidade e alta quantidade de potássio e em alguns casos se faz compostagem de estas cinzas junto com os cachos vazios e o POME. No caso específico da Malásia, as usinas extratoras não integradas às plantações são autorizadas a queimar os cachos de fruta vazios e vender as cinzas como emenda do solo. Com relação às cascas, estas são usadas como condicionador para caminhos dentro das plantações. O tratamento convencional do POME inclui lagoas anaeróbicas e facultativas que produzem metano que é liberado na atmosfera, enquanto a água tratada é vertida em corpos de água ou utilizada para irrigação (Garcia-Nunez et al., 2016a), (Kong et al., 2014).

2.2.3. Tecnologias emergentes a serem aplicadas no aproveitamento da biomassa

Além dos já referidos usos convencionais da biomassa na agroindústria de palma de azeite, têm sido desenvolvidas novas tecnologias para sua conversão em produtos de maior valor agregado, embora ainda não tenham sido completamente disseminadas e implementadas. As tecnologias emergentes que começaram a ser usadas nas usinas extratoras de óleo para o aproveitamento da biomassa residual, bem como as tecnologias mais promissoras que ainda estão em desenvolvimento, e que têm potencial para serem usadas no curto e médio prazo, são revisadas nas seções que se seguem:

- *Produção de pellets e briquetes*: podem ser produzidos a partir dos cachos vazios, da fibra, das cascas, da torta de palmiste bem como de suas misturas. A conversão da biomassa da palma de azeite num combustível sólido uniforme através da produção de pellets e briquetes é uma solução potencial e atraente para o aprimoramento de suas propriedades, diminuindo a umidade, aumentando a homogeneidade, densidade e conteúdo de energia dando-lhe valor agregado como combustível renovável além de facilitar o armazenamento. Os processos de briquetagem e peletização utilizam tecnologias comerciais como as extrusoras de pistão mecânico, as extrusoras de pistão hidráulico e as extrusoras de rosca sem fim ou parafuso, sendo uma potencial atividade downstream que poderia ser integrada com a existente usina extratora de óleo (Garcia-Nunez et al., 2016a), (Garcia-Nunez et al., 2016b), (Nasrin et al., 2011).

- *Produção de etanol de segunda geração*: o etanol pode ser produzido a partir de biomassa lignocelulósica como as frondes (folhas da palma), as hastes, os cachos vazios e a fibra. O processo para converter essa biomassa em etanol é mais complexo do que a produção de etanol a partir da cana de açúcar, devido à complexa estrutura celulose – hemicelulose – lignina que precisa ser quebrada antes de realizar a fermentação. Dessa forma, a biomassa logo de ser pre-tratada passa pelo processo simultâneo de sacarificação e fermentação para ser obtido o etanol. Segundo Garcia-Nunez et al., (2016a), a indústria considera a produção de etanol a partir dos cachos vazios como uma tecnologia com grande potencial; no entanto, o número limitado de estudos usando esse material, a falta de fornecedores de tecnologia chave assim como de estudos sobre sinergismos potenciais com infraestrutura existente e análises tecnoeconômicas confiáveis, são obstáculos

importantes para a comercialização desta tecnologia e a sua implementação nas usinas extratoras de óleo de palma.

- *Torrefação*: a torrefação de biomassa tem como principal objetivo gerar um combustível sólido de alta densidade para facilitar seu armazenamento, reduzir a faixa higroscópica e possibilitar sua peletização. Os cachos vazios, as cascas e a fibra são adequados para ser aproveitados através desta tecnologia. Embora a torrefação tenha mostrado muitas vantagens, ainda existem alguns impedimentos que tornam este processo impopular na indústria, principalmente o projeto dos reatores, os quais vêm geralmente de tecnologias de reatores de secagem e pirólise e, portanto precisam de ajuste técnico para levar a cabo a torrefação com sucesso (Asadullah et al., 2014). Dessa forma, a falta de equipamentos industriais disponíveis e de estudos sobre a potencial integração desta tecnologia com as usinas extratoras de óleo, limitam a implementação industrial desta tecnologia.

- *Pirólise para produção de bio-óleo*: a pirólise rápida (transferência de calor rápida e baixos tempos de residência) é utilizada principalmente para maximizar a produção de bio-óleo, enquanto a pirólise lenta (baixa transferência de aquecimento e tempos de residência elevados) é usada principalmente para maximizar a produção de biochar (Basu, 2010). O bio-óleo obtido a partir de biomassa de palma de azeite (principalmente cachos vazios, fibra e cascas) a través da pirolise rápida apresenta densidades entre 1032 – 1200 kg/m³ e viscosidades cinemáticas a 50°C entre 1,5 e 3,2 cP (Abnisa et al., 2011), (Abnisa et al., 2013), características que fazem dele uma matéria prima potencial para a produção de combustíveis que podem ser queimados em motores diesel, turbinas ou caldeiras, além de químicos como o fenol ou o formaldeído (Chiaromonti; Oasmaa; Solantausta, 2007). No nível industrial, a Malásia é um dos países que tem implementada essa tecnologia e para o ano 2020 pretende ter estabelecidas 29 plantas de pirólise para a produção bio-óleo através do país, segundo o programa de governo estabelecido pela *National Key Economic Areas* (NKEA) da Malásia (Kong et al., 2014).

- *Pirólise para a produção de biochar*: a produção de biochar é interessante devido a seu potencial para melhorar a fertilidade dos solos, à redução das emissões de gases efeito estufa e a mitigação da mudança climática que pode ser feita através do sequestro de carbono do solo, além de apresentar boa atividade na remediação da poluição através da absorção de metais pesados em efluentes líquidos (Kong et al., 2014), (Tripathi; Sahu;

Ganesan, 2016). A produção de biochar a partir de cachos vazios, cascas, fibra, frondes e até do lodo proveniente do tratamento do POME, tem sido estudada a nível laboratório utilizando reatores de bancada de leito fixo e tubulares mostrando sua viabilidade técnica (Abnisa et al., 2013), (Kabir; Mohd Din; Hameed, 2017), (Lee et al., 2017b). Liew et al., (2017) levaram a cabo a pirólise das cascas por micro-ondas, abordagem que exige menor custo de processamento e consumo de energia; porém o escalado ao nível industrial tem dificuldades no referente ao projeto dos principais componentes além de que os custos de venda devem ser minimizados para que a tecnologia seja comercializável. Harsono et al., (2013) estudaram a pirólise lenta a partir de cachos vazios na planta piloto localizada em Selangor-Malásia com capacidade de 20 t cachos vazios/dia, encontrando o processo técnico e economicamente viável nas condições estudadas, porém segundo os autores essa viabilidade econômica pode se perder, se, por exemplo, o preço dos cachos vazios e do combustível diesel (no mercado) aumenta ou seu preço do biochar é menor do estimado.

- *Produção de carvão ativado*: o carvão ativado (CA) é um adsorvente promissor de baixo custo que pode ser usado no tratamento de águas residuais industriais e domésticas, na dessalinização, na separação e purificação de gases, para a remoção de odor e como suporte catalítico. A produção de CA a partir das cascas, da fibra e dos cachos vazios tem sido estudada na escala de laboratório, assim como sua aplicação na remoção de contaminantes em fase gasosa e líquida. O CA pode ser produzido através da ativação física e química. A ativação física tem sido amplamente aplicada na escala comercial e consiste de duas etapas que inclui o processo de pirólise seguida da ativação numa atmosfera oxidante a temperaturas entre 800 – 1100°C. A ativação química consiste na impregnação da biomassa com ativadores como hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K₂CO₃), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou sais de metais de transição como o cloreto de zinco (ZnCl₂), para logo ser sometida a tratamento térmico em atmosfera inerte a temperaturas entre 400 – 600°C. Atualmente os avanços estão dirigidos ao aprimoramento dos métodos de aquecimento como o hidrotérmico (processo sem fumaça a temperaturas de 180 – 200°C num reator autoclave) e o aquecimento por micro-ondas que surgiu como uma abordagem promissora para substituir o aquecimento convencional com forno elétrico, pois o processo é levado a cabo de forma rápida com baixos custos operacionais em termos de consumo de energia, volume de gás utilizado e

produção do CA; porém com um alto investimento de capital (Choi et al., 2015), (Guo et al., 2008), (Osman; Shamsuddin; Uemura, 2016), (Rashidi; Yusup, 2017a), (Rashidi; Yusup, 2017b).

- *Produção de biogás:* a digestão anaeróbia (DA) do POME gera grandes quantidades de biogás produzindo até 28 m³ por cada tonelada de POME, o que equivale a 18,2 m³ de CH₄ e 9,8 m³ de CO₂ (Choo et al., 2011). De tal modo, a produção de 1 tonelada de óleo cru de palma é responsável pela emissão de aproximadamente 52 m³ de metano, considerando uma produção de 210 kg de óleo cru e a geração de 600 kg de POME por cada tonelada de fruta fresca que entra na usina extratora (Ng; Ng, 2013a). Nos últimos anos, a produção de eletricidade a partir do biogás gerado no tratamento do POME tornou-se uma prática generalizada na Indonésia e Tailândia (Loh et al., 2017), sendo que 1 m³ de biogás tem um potencial de geração de aproximadamente 1,6 kWh considerando um PCI de 22,90 MJ/Nm³ e uma eficiência de 25%. Na América Latina, foram implementados projetos de produção limpa nas usinas extratoras de óleo de países como Peru, Honduras e Colômbia com o intuito de capturar o biogás produzido nas lagoas de tratamento do POME e gerar eletricidade (Garcia-Nunez et al., 2016a). Entre as diversas técnicas de digestão anaeróbia que podem ser utilizadas para o tratamento do POME, estão os sistemas de lagoas, a digestão anaeróbia de fluxo ascendente, a filtração anaeróbia, bem como digestores anaeróbios e reatores em diferentes configurações e desenhos, porém as lagoas são os sistemas de tratamento do POME amplamente utilizados pelas usinas extratoras de óleo no mundo devido a sua relação custo-eficácia (Khatun et al., 2017), (Ohimain; Izah, 2017).

- *Compostagem:* a compostagem é uma das tecnologias mais aplicadas no setor de palma de azeite e utiliza principalmente os cachos vazios, as cinzas provenientes da caldeira e o POME (co-compostagem). É uma maneira econômica de tratar os resíduos gerados na extração do óleo enquanto recupera nutrientes valiosos e gera um produto de valor agregado para aplicação de fertilizantes nas plantações. A co-compostagem tem vantagens como um tempo de compostagem curto além de produzir um composto com alto conteúdo de minerais e uma baixa relação C/N (Chin et al., 2017), entanto que a compostagem dos cachos vazios isoladamente tem desvantagens relacionadas com o aumento do tempo de compostagem e a baixa qualidade do fertilizante produzido devido

ao alto teor de lignocelulósicos presentes. A adição de POME ou do lodo anaeróbico do POME fornece nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio que favorecem a degradação da celulose e hemicelulose dos cachos reduzindo o tempo de compostagem, bem como a adição de espécies microbianas especializadas que permite aumentar a velocidade do processo de compostagem e a qualidade do composto final (Krishnan et al., 2017), (Zainudin et al., 2013). Desde o ponto de vista econômico, a integração da produção de biogás e a compostagem é uma alternativa economicamente viável em comparação à produção de biogás ou a produção de composto de forma isolada, segundo Yoshizaki et al., (2013).

- *Cogeração*: a cogeração tem sido utilizada na maioria das usinas extratoras de óleo para atender às necessidades elétricas e térmicas do processo de extração do óleo cru, e não como uma estratégia para a produção de eletricidade excedente e venda à rede. A biomassa utilizada comumente para este tipo de geração é a fibra e as cascas, entanto que os cachos vazios devido a seu alto teor de umidade não são usados para este propósito (Garcia-Nunez et al., 2016a). Com a finalidade de produzir eletricidade excedente para venda é preciso utilizar caldeiras modernas de alta pressão e turbinas de extração-condensação com eficiências de pelo menos 85% para gerar a maior potência com o menor consumo possível de combustível (Ali et al., 2015), (Garcia-Nunez et al., 2016b). Na Malásia, por exemplo, todas as usinas extratoras de óleo (aprox. 443 usinas em 2014) usam principalmente a fibra e as cascas como combustível das caldeiras nos sistemas CHP para a geração de vapor e eletricidade para o processo. As pesquisas estão sendo encaminhadas ao estudo de centrais elétricas alimentadas com biomassa, configuradas com diferentes dispositivos como ciclos combinados, trocadores de calor, turbina a gás de queima externa, sistemas de tri-geração, sistemas de geração de energia distribuída que misturam diversas fontes de bioenergia, todo incluído no contexto da reutilização econômica e sustentável da biomassa ao longo da sua cadeia de abastecimento (Loh, 2017).
- *Produção de Papel*: graças ao estudo de diferentes métodos de polpação que aproveitam a biomassa proveniente da indústria do óleo de palma faz possível incluir hoje em dia essa abundante, barata e renovável fonte de fibra na fabricação de papel. A empresa SEA Pacific Paper Tech Sdn. Bhd localizada em Perak, Malásia modificou em 2008 sua fábrica de celulose adequando-a com equipamentos especialmente projetados para a

utilização dos cachos vazios no processo, os quais tem baixa densidade e possuem uma natureza fibrosa que pode ser facilmente danificada ao remover a lignina (propriedades significativamente diferentes daquelas da madeira), produzindo atualmente papel marrom, materiais de embalagem e vários tipos de produtos de papel moldado, através do processo PALMOR™ que consiste na produção acelerada de polpa (Kong et al., 2014).

- *Produção de syngas*: o syngas é uma fonte potencial de energia renovável que pode ser usado diretamente para geração de energia, produção de combustíveis e produtos químicos. O syngas é produzido através da gaseificação de biomassa e apesar de que a otimização do processo pode melhorar a perspectiva de produção comercial do syngas, a formação de alcatrão é um dos principais problemas que dificultam a comercialização desta tecnologia, precisando a implementação de sistemas de limpeza o que incrementa os custos de investimento e operação (Valderrama Rios et al., 2018). Uma opção promissória e interessante é a produção de syngas a partir da gaseificação de biomassa seguida pelo processo Fischer-Tropsch (FT) para produzir biocombustíveis líquidos sintéticos para o transporte, todo isso acoplado com um ciclo combinado para coproduzir eletricidade (Iribarren; Susmozas; Dufour, 2013). Segundo Samiran et al., (2016), os estudos realizados a escala laboratorial mostraram as frondes, os cachos vazios, as cascas e a fibra como materiais apropriados para gaseificar, obtendo um syngas significativamente limpo (baixo teor de alcatrão) com o uso de gaseificadores de leito arrastado, porém com um alto custo operacional. Devido a que as cascas e os cachos vazios apresentam o maior conteúdo de carbono fixo entre toda a biomassa da palma de azeite, o syngas obtido a partir de esses materiais mostraram os valores mais altos referentes ao Poder Calorífico Inferior (PCI). O alto teor de cinzas das cascas pode causar uma redução na produção do syngas em comparação com as restantes biomassas estudadas, no entanto o syngas produzido a partir deste material tem um alto conteúdo de hidrogênio.

Com base nos prós e contras tanto das tecnologias emergentes quanto das usadas hoje em dia nas usinas extratoras de óleo, será definida uma biorrefinaria hipotética selecionando as tecnologias que têm um alto nível de maturidade (disponibilidade comercial) e que podem ser integradas de forma fácil à infraestrutura da indústria de óleo de palma já existente. Uma vez definida a estrutura da biorrefinaria, se realizará a ACV do sistema utilizando diferentes

métodos de alocação dos encargos ambientais com o intuito de analisar a influência de cada um desses métodos na pegada de carbono ou *carbon-footprint* dos principais produtos, expressada em termos de kg de CO₂ equivalente por kg de produto, bem como suas vantagens e desvantagens ao serem aplicados em sistemas multiprodutos como o representado por uma biorrefinaria. Na seguinte seção será abordado o marco conceptual da metodologia de ACV.

2.3. Avaliação do Ciclo de Vida - ACV

A ACV é definida segundo as normas ISO 14040 (2006) e ISO 14044 (2006) como uma metodologia utilizada para avaliar os potenciais impactos ambientais ao longo de todo o ciclo de vida de um produto/processo/atividade, desde a extração das matérias primas, produção, uso, tratamento pós-uso, reciclagem até a disposição final. Essa metodologia contribui na identificação de oportunidades para a melhoria do desempenho ambiental dos produtos em diversos pontos de seus ciclos de vida, na tomada de decisões na indústria visando o planejamento estratégico, na seleção de indicadores relevantes de desempenho ambiental e no marketing para a emissão de selos ambientais dos produtos (ABNT, 2009a), (ABNT, 2009b). A seguir são definidas as fases de uma ACV.

2.3.1. Fases da ACV

Conforme as normas ISO referenciadas anteriormente, um estudo de ACV está composto de quatro fases iterativas que são definidas a seguir (ABNT, 2009a), (ABNT, 2009b), (Jolliet et al., 2016). Na **Figura 1** é representada a correlação ente as fases da ACV e suas aplicações:

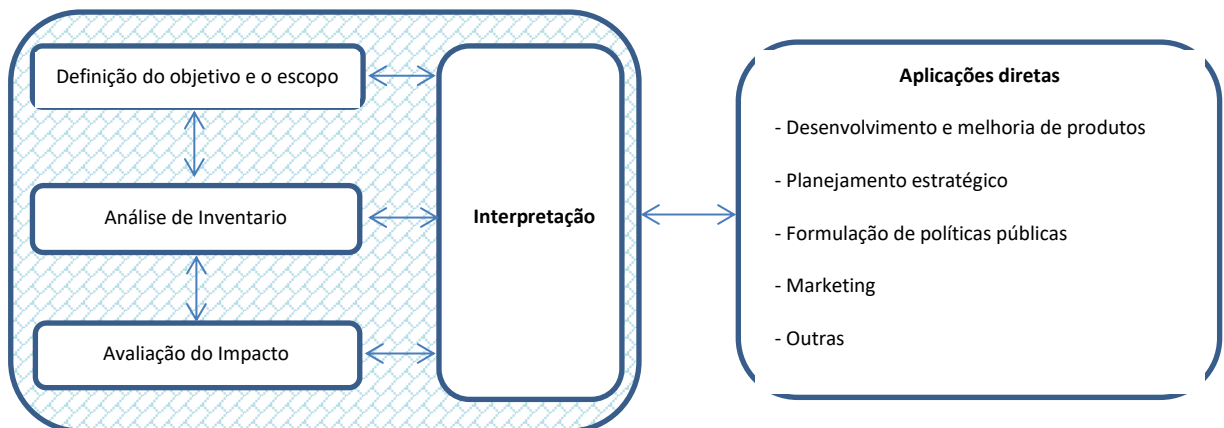


Figura 1. Fases iterativas da ACV e suas aplicações de acordo com ISO 14040 (2006).

1. **Definição de objetivo e escopo:** a definição de objetivo e escopo de um estudo provê o plano inicial para a condução da fase de inventário do ciclo de vida. Eles devem ser definidos de forma clara e devem estabelecer sem ambiguidades a aplicação desejada, as razões para desenvolver o estudo e o público alvo. Para isso devem ser definidos itens como o sistema em estudo, a unidade funcional, os limites do sistema, os métodos de alocação, os tipos de impacto que serão considerados, a metodologia de avaliação do impacto que será utilizada, as suposições, as limitações e os requisitos de qualidade dos dados. É de salientar que devido à natureza iterativa da ACV, o escopo pode ter que ser refinado durante o estudo.

2. **Análise do inventário:** essa etapa envolve procedimentos de coleta e cálculo de dados para quantificar as entradas e saídas relevantes do sistema que incluem tanto o uso de recursos quanto as emissões ao ar, água e solo associadas ao sistema. Esses dados constituem a entrada para a avaliação de impacto. O processo de conduzir uma análise de inventário é iterativo. À medida que os dados são coletados e mais se aprende sobre o sistema, novos requisitos ou limitações dos dados podem ser identificados, o que exige uma mudança nos procedimentos de coleta de dados para que os objetivos do estudo ainda sejam atingidos. Às vezes, podem ser identificados problemas que exigem revisões da meta ou do escopo do estudo. Nesta fase os procedimentos de alocação são necessários quando os sistemas envolvem mais de um produto (sistemas multiprodutos). Os fluxos de materiais e energia, assim como as emissões ao ambiente devem ser alocados aos diferentes produtos.

3. **Avaliação do impacto:** tem como objetivo avaliar a significância dos possíveis impactos ambientais usando os resultados da análise de inventário. Em geral, esse processo associa os dados do inventário com impactos ambientais específicos e tentar entender esses impactos. O nível de detalhamento, a escolha dos impactos avaliados e as metodologias utilizadas dependem do objetivo e do escopo do estudo. A avaliação do impacto pode incluir o processo iterativo de revisar o objetivo e o escopo do estudo para determinar quando os objetivos do estudo foram atingidos ou para modifica-los se a avaliação indicar que eles não podem ser alcançados. A avaliação pode ser dividida nas etapas a seguir:
 - Seleção das categorias de impacto e dos indicadores das categorias.

- Classificação das emissões que contribuem para cada categoria de impacto ambiental (aquecimento global, toxicidade humana, ecotoxicidade, uso de recursos, etc.).
- Caracterização *midpoint* que pondera e agrupa as emissões em categorias de impacto de ponto médio.
- Caracterização de danos que agrupa as categorias de impacto em categorias de dano como danos à saúde humana, qualidade do ecossistema, recursos, etc.
- Uma etapa adicional de normalização dos dados pode ser realizada para mostrar a contribuição do produto estudado como uma fração do impacto global em uma determinada categoria de impacto. A normalização é o cálculo da magnitude do resultado do indicador de uma categoria em relação a algum valor de referência.
- Finalmente, a avaliação de impacto pode ser completada com uma ponderação para considerar a importância relativa ou dano causado pelos impactos médios. A ponderação é o processo de conversão dos resultados dos indicadores das diferentes categorias de impacto selecionadas a um único indicador, através de fatores numéricos baseados na distribuição de pesos a cada problema ambiental, através de uma escolha de valor.

A norma ISO 14044 (2006) estabelece como elementos opcionais a normalização e a ponderação dos dados, além que reconhece que não há base científica para reduzir os resultados da ACV a uma única pontuação ou número total.

4. **Interpretação da ACV:** nesta fase é onde os resultados obtidos até agora são interpretados e as incertezas são avaliadas. Os parâmetros-chave e as opções de melhoria podem ser identificados usando estudos de sensibilidade e propagação de incertezas, e uma análise crítica avalia a influência dos limites e hipóteses escolhidos. Finalmente, os impactos ambientais junto com impactos econômicos ou sociais podem ser utilizados na avaliação da sustentabilidade do produto-processo avaliado.

2.3.2. A alocação segundo a norma ISO 14044 (2006)

A alocação consiste na divisão adequada dos fluxos de materiais e energia bem como das emissões ao ambiente, entre o produto definido como principal e os co-produtos do sistema.

Segundo a norma ISO 14044 (2006) a escolha do método de alocação deve ser realizada na fase de Análise do Inventário levando em consideração o seguinte procedimento (ABNT, 2009b):

- **Passo 1:** Convém que a alocação seja evitada, sempre que possível, por meio de:
 1. Divisão dos processos elementares a serem alocados em dois ou mais subprocessos com a consequente coleta de dados de entrada e saída relacionados a esses subprocessos
 2. Expansão do sistema de modo a incluir as funções adicionais relacionadas aos co-produtos.

- **Passo 2:** Quando a alocação não puder ser evitada, convém que as entradas e saídas do sistema sejam subdivididas entre seus diferentes produtos, de maneira a refletir as relações físicas subjacentes entre eles; isto é, convém que seja refletida a maneira pela qual as entradas e saídas são alteradas por mudanças quantitativas nos produtos providos pelo sistema.

- **Passo 3:** Quando uma relação física por si só não puder ser estabelecida ou usada como base para a alocação, convém que as entradas e saídas sejam alocadas entre os produtos de uma maneira que reflita outras relações entre eles. Por exemplo, esses dados podem ser alocados entre os co-produtos proporcionalmente ao seu valor econômico.

Sempre que diversas alternativas de procedimentos de alocação parecerem aplicáveis, uma análise de sensibilidade deve ser conduzida para explicitar as consequências da substituição da abordagem selecionada. Nas próximas seções serão abordados com mais detalhe os diferentes métodos referidos pela norma ISO 14044 (2006) para lidar com a alocação.

2.3.2.1. Divisão

Como observado na **Figura 2**, um processo multifuncional pode ser reduzido em vários subprocessos de função única (único produto) por meio da divisão, eliminado dessa forma o problema de alocação sempre que as informações referentes aos produtos, demanda de matéria prima, energia, emissões e resíduos puderem ser obtidas para cada um dos

subprocessos. O anterior exige que esses subprocessos sejam fisicamente separados no espaço ou no tempo além de que devem ser economicamente independentes entre eles; no entanto, esta situação se apresenta raramente dentro dos sistemas multifuncionais dificultando sua aplicação. A vantagem potencial da divisão é que ela permite levar a cabo um estudo mais detalhado sobre o processo multifuncional (Ekvall; Finnveden, 2001).

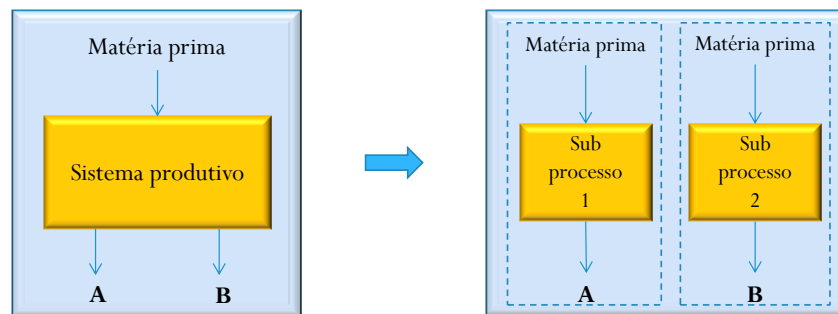


Figura 2. Divisão de um processo multifuncional em subprocessos.

Adaptado de Ekvall e Finnveden, (2001)

2.3.2.2. Expansão do sistema

Uma das vantagens de evitar a alocação através da expansão do sistema é que faz possível estudar efeitos indiretos que podem ter os coprodutos (de um sistema multiprodutos) sobre uma atividade totalmente fora do ACV em estudo, ou seja, os efeitos que podem ter os coprodutos sobre o impacto ambiental de essa atividade fora do ACV, o que permite ter uma visão mais abrangente. Como mostrado na **Figura 3**, o produto B é exportado do ciclo de vida do produto estudado. A expansão do sistema inclui a produção do produto B bem como do produto competidor C (gerado a partir de um processo produtivo fora da ACV em estudo) e inclui o uso e gestão de resíduos de ambos os produtos na medida em que essas atividades são afetadas por uma mudança na quantidade de produto B produzido. O uso de B e C teria que ser o mesmo. Em esse exemplo, os efeitos indiretos correspondem aos efeitos de, por exemplo, aumentar a produção de B, sobre a produção de C e por tanto sobre os encargos ambientais da atividade que está fora do ciclo de vida estudado (Ekvall; Finnveden, 2001).

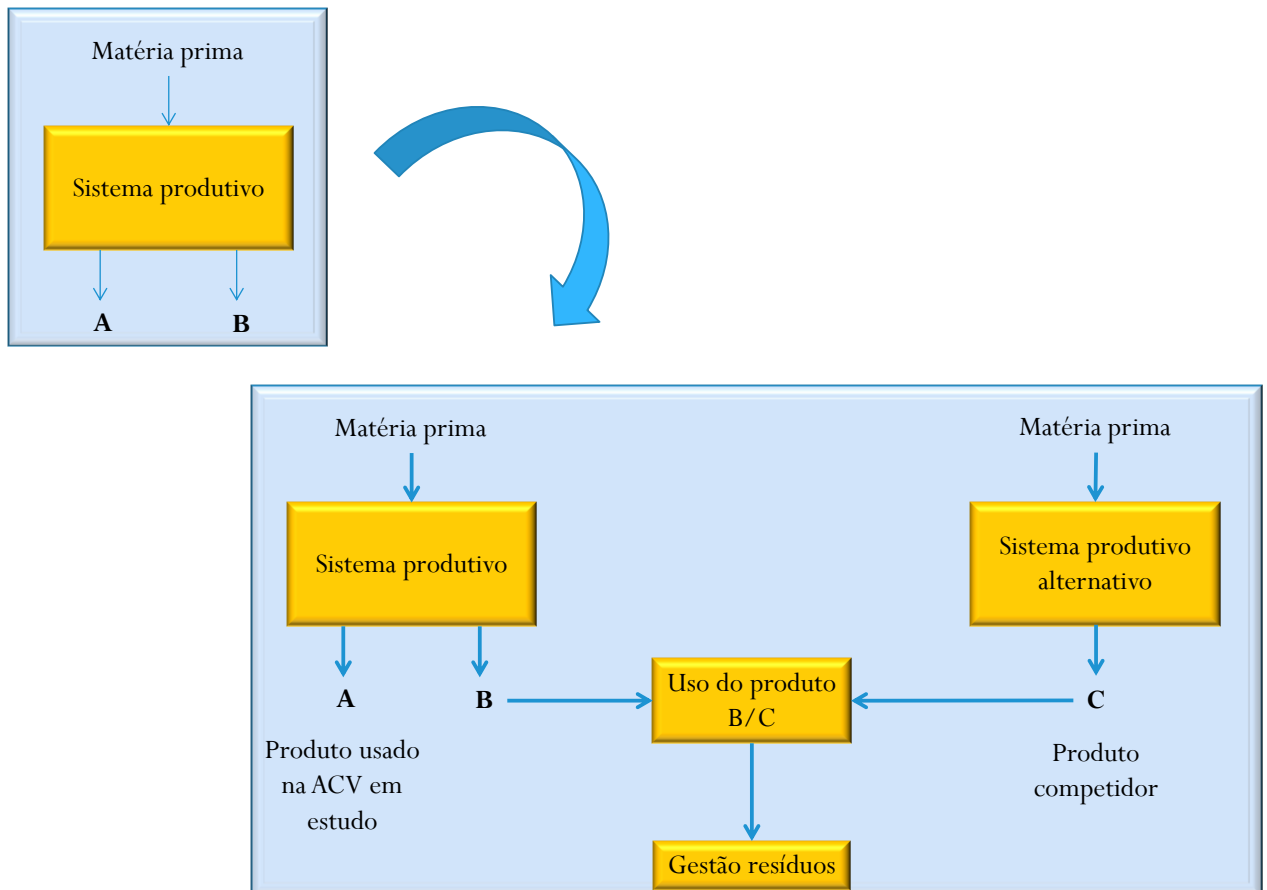


Figura 3. Esquema da expansão do sistema.

Processo multifuncional que consiste em dois subprocessos separados e as atividades que poderiam ser indiretamente afetadas pela mudança na produção de B.

Adaptado de Ekvall e Finnveden, (2001)

Outra abordagem da expansão do sistema consiste em subtrair do sistema multiprodutos os encargos que surgem do modo alternativo de produzir B. Essa abordagem também é conhecida como o método dos “encargos evitados” ou “impactos evitados” e tem sido usado principalmente em sistemas em que um co-produto pode substituir um ou mais outros produtos. O co-produto gerado no sistema multiprodutos, substitui o produto gerado no sistema produtivo alternativo, e evita assim os encargos associados a esse produto gerado nesse processo alternativo. Dessa forma, os encargos ambientais alocadas ao produto principal do sistema multiprodutos são calculadas subtraindo dos encargos totais do sistema, os encargos associados ao produto evitado, gerado no sistema alternativo (Azapagic; Clift, 1999).

Embora a ampliação dos limites do sistema implique um modelo mais completo e preciso de um sistema e seja o método mais aplicado para evitar a alocação nos diferentes estudos de

ACV ao nível mundial (Ahlgren et al., 2013), sua principal desvantagem é que o estudo se torna mais complicado: deve existir um processo alternativo realista para produzir o produto que será adicionado ao sistema e os dados associados a essa produção alternativa devem estar disponibilizados. Além disso, se o processo de produção alternativo é um processo multifuncional, enquanto um problema de alocação é evitado, outro é introduzido dentro do sistema estudado (Azapagic; Clift, 1999). Outras dificuldades associadas a esse método têm a ver com a falta de clareza da norma ISO 14044(2006) para definir o produto chave ou principal e não existem regras ou procedimentos para aplicar no caso de biorrefinarias que são sistemas multifuncionais onde podem existir mais de dois produtos chaves. Inclusive, não existe procedimento que defina como escolher o processo produtivo alternativo que será usado para a expansão do sistema.

2.3.2.3. Alocação baseada em parâmetros físicos ou relações físicas causais

Segundo Jolliet et al., (2016), no caso em que os co-produtos possuam uma função idêntica (igual aplicação) é possível alocar com base em uma quantidade ou parâmetro representativo dessa função (aplicação) como massa, energia, exergia, etc. Por exemplo, um processo que produz calor e eletricidade poderia potencialmente usar o conteúdo energético ou exergético como um fator de alocação, para refletir o potencial de cada vetor de energia para produzir trabalho mecânico.

Um processo que envolvesse reações químicas poderia usar a composição química como fator de alocação, e um processo que criasse algum tipo de nutriente poderia usar o conteúdo de proteína como um fator de alocação. No caso particular da produção de trigo onde a palha é produzida simultaneamente, a alocação poderia ser feita com base no conteúdo energético dos dois produtos, se ambos fossem destinados à alimentação animal. Mas se a função do trigo não é alimentação animal e pelo contrário, é fazer pão para consumo humano, essa abordagem não poderia ser aplicada aqui. Uma alocação com base nas respectivas massas também não faz sentido, porque a massa não é representativa de uma função comum nem das emissões neste exemplo.

Caso contrário (os co-produtos não possuem uma função idêntica) se deve usar uma propriedade que reflita uma relação física causal para realizar a alocação. Esse método é

aplicável quando é possível determinar um indicador físico que capture uma relação de causa e efeito entre os co-produtos, as emissões e os recursos associados. Este método não é diretamente aplicável ao exemplo do trigo e a palha, mas se aplica ao caso de tratamento de vários tipos de resíduos. Por exemplo, ao tratar simultaneamente resíduos plásticos, baterias e lodo, as emissões de metais pesados podem ser significativas. Essas emissões são diretamente proporcionais ao conteúdo de metais nos produtos a serem tratados e, portanto, podem ser alocadas de acordo com isso. No caso particular em que algumas baterias são tratadas simultaneamente com outros resíduos, onde as baterias contêm 0,8 kg de cádmio e os outros resíduos contêm 0,2 kg de cádmio: se 10 g de cádmio são emitidos para o ar como resultado deste processo, se alocariam 8 g para as baterias e 2 g para os resíduos restantes.

A indústria geralmente aloca os impactos baseados na massa, mesmo em cenários de tratamento de resíduos, o que é frequentemente questionável, porque raramente há uma relação direta de causa e efeito, e a alocação em massa deve ser evitada a menos que essa causalidade seja estabelecida com certeza. Se nenhuma dessas condições de causalidade física for totalmente satisfeita, não se deve escolher um parâmetro físico arbitrariamente, mesmo que o parâmetro seja mais estável que o preço flutuante. Nesse caso, o mais recomendável é aplicar uma alocação econômica usando um preço médio de longo prazo.

2.3.2.4. Alocação econômica

Se não é possível estabelecer uma relação física clara, é considerada a causalidade econômica para realizar a alocação, ou seja, um produto é considerado basicamente feito por seu valor mercantil, portanto se alocam as emissões entre co-produtos de acordo com seus respectivos valores no mercado. Esse método não considera relevante se os preços estão realmente ligados aos efeitos ambientais do produto, pois está baseado no incentivo que oferece a obtenção de renda financeira que é um dos principais impulsionadores da produção e, portanto das emissões associadas a essa produção e do uso de recursos (Jolliet et al., 2016).

Os problemas associados à alocação econômica são na maioria das vezes consideráveis devido às flutuações de preço as quais são dependentes do mercado. A fim de contornar essa situação, é recomendável utilizar valores médios dos preços calculados para períodos longos, por exemplo, 10 anos ou, simplesmente, para o período de referência da ACV definido no objetivo e no escopo do estudo. Além disso, a base geográfica tem que ser definida: mercado

mundial, União Europeia, etc., bem como a moeda base que será utilizada no estudo (Klöpffer; Grahl, 2014).

2.3.3. Alocação na ACV de Biorrefinarias

Como referido, a tendência atual dos sistemas de produção e das tecnologias de conversão de biomassa apontam para uma utilização mais eficiente da matéria prima através das biorrefinarias onde é possível produzir de forma conjunta bioenergia, alimentos e produtos químicos, dentro de um marco de sustentabilidade. Porém, a sustentabilidade destes bioprodutos deve ser evidenciada, particularmente a sustentabilidade ambiental, uma vez que os desempenhos ambientais dos bioprodutos são frequentemente sujeitos a controvérsias como discutido por Pfau et al., (2014) que identificaram de forma geral, quatro diferentes visões sobre a relação entre sustentabilidade e bioprodutos (bioeconomia) variando de positivas até negativas:

1. O pressuposto de que a sustentabilidade é uma característica inerente à bioeconomia,
2. A expectativa de benefícios sob certas condições,
3. Crítica hesitante e
4. A expectativa de um impacto negativo.

Portanto, as biorrefinarias e os bioprodutos ali produzidos não podem ser considerados como “evidentemente sustentáveis” e a medição de sua sustentabilidade se faz necessária. Assim sendo, a quantificação dos potenciais impactos ambientais mediante a metodologia de ACV é generalizada ao nível mundial para a definição de indicadores ambientais de sustentabilidade, no entanto, a realização de estudos de ACV de biorrefinarias enfrenta inconvenientes relativos às escolhas metodológicas básicas, por uma série de razões:

Em primeiro lugar, as biorrefinarias produzem múltiplos produtos de alto valor, em vez de um produto principal e co-produtos. Isso significa que a escolha da unidade funcional é muito importante, pois é a base de todos os cálculos na ACV, sendo a unidade na qual o impacto ambiental é expresso. Para produtos energéticos, a unidade funcional pode ser 1 MJ ou kWh, enquanto que para biomateriais pode ser 1 kg de ingrediente ativo de um produto bioquímico

específico. Para uma biorrefinaria onde são produzidas várias funções, a escolha da unidade funcional é menos óbvia e pode até ser necessário o uso de unidades funcionais adicionais para o mesmo estudo (Ahlgren et al., 2013).

Além disso, a alocação em sistemas multifuncionais é ainda um tema altamente debatido e a forma de levar a cabo essa alocação está aberta à interpretação, levando em consideração que qualquer escolha é crítica para o resultado do estudo. Trabalhos como os de Reap et al., (2008) identificam 15 áreas problemáticas da ACV que limitam a metodologia e que podem prejudicar a precisão das avaliações, entre as quais a alocação é considerada um problema crítico definido no objetivo e alcance, mas aplicado na fase de inventário.

De forma semelhante, o relatório “f3” (Ahlgren et al., 2013) realizado pelo Centro de Conhecimento Sueco para Combustíveis de Transporte Renovável (The Swedish Knowledge Centre for Renewable Transportation Fuels) cujo objetivo é a identificação de temas chave e de recomendações metodológicas para realizar estudos de ACV de biorrefinarias, conclui que a alocação é um tema relevante que apresenta dificuldades nas escolhas metodológicas e que as recomendações fornecidas pelos padrões e diretrizes são apenas gerais. No referido relatório, são feitas algumas recomendações para lidar com a multifuncionalidade dos produtos gerados nas biorrefinarias:

- Seguir o estabelecido pela norma ISO 14044 (2006) em primeira instância.
- Usar o mesmo método para lidar com a multifuncionalidade, quando possível, tanto para as entradas quanto para as saídas da biorrefinaria. Se uma mistura de métodos é usada, deve ser claramente indicado juntamente com a justificativa dessa escolha.
- Ao calcular o encargo ambiental para produtos gerados em pequenas quantidades ou que não são determinantes (de menor importância) para a biorrefinaria, o processo não deve ser incluído em ACV consecutivos; mas para não ficar excluídos poderia ser considerado incluir o uso alternativo (ou o possível gerenciamento de resíduos) dos co-produtos. No entanto, alguns produtos pequenos em termos de quantidade de produção podem representar uma grande parcela da produção econômica da biorrefinaria.
- Reconhecer a importância da escolha do método para lidar com a multifuncionalidade e considerar para cada caso de estudo, se o método está de acordo com o público-alvo,

com a aplicação pretendida e com o objetivo da pesquisa, além de recomendar ser consistentes e transparentes sobre as escolhas.

- Finalmente, testar diferentes métodos de tratamento da multifuncionalidade bem como hipóteses subjacentes, em uma análise de sensibilidade.

No entanto, sete anos depois do trabalho de Reap et al., (2008) e a pesar das recomendações sugeridas por documentos como o relatório “f3”, a pesquisa feita pelo Van Deursen, (2015) mostra que ainda hoje em dia existem deficiências importantes que influem na confiabilidade da metodologia ACV e que entre esses fatores se encontram os problemas associados com a alocação dos encargos ambientais.

Outros autores que concordam com o fato de que o método de alocação é uma escolha sensível dentro da metodologia de ACV, apresentaram novas alternativas metodológicas e desenvolveram diversos métodos de alocação dos encargos ambientais. Dessa forma, a seguir serão revisados alguns trabalhos relevantes relacionados com estudos de ACV de sistemas multiprodutos onde são propostos outros métodos de alocação além dos recomendados pela norma ISO 14044 (2006).

2.4. ACV de sistemas multiprodutos: trabalhos de referência relevantes

Desde que a ISO divulgou a norma 14040 em 1997, múltiplos autores observando a falência da norma para especificar um procedimento claro para a alocação dos encargos ambientais em sistemas multiprodutos, propuseram diferentes métodos de alocação visando encontrar alternativas que pudessem ser aplicadas de forma geral nos estudos de ACV deste tipo de sistemas. A seguir são apresentados alguns desses trabalhos com o intuito de identificar diferentes abordagens de referência que têm sido dadas para tentar contornar esse problema. Além disso, são referenciados alguns trabalhos onde é aplicada a termoeconomia para realizar alocação em sistemas multiprodutos.

2.4.1. Programação linear (PL) e alocação em sistemas multiprodutos

Pouco tempo depois de que a ISO publicara as normas referentes à ACV no ano 1997 (ISO 14040-41-42-43), Azapagic e Clift, (1998) mostraram que a PL é uma técnica matemática poderosa que pode ser adaptada na ACV para resolver problemas de alocação em sistemas multifuncionais. Eles identificaram a dificuldade que a metodologia de ACV tem para dar conta da estrutura interna do sistema em estudo o que não permite melhorar a eficiência das operações industriais devido a que a ACV está baseada em modelos lineares homogêneos e não restringidos de atividades humanas e de seu efeito sob o meio ambiente (modelos input/output): os encargos ambientais e seus impactos são considerados diretamente proporcionais à quantidade produzida de unidade funcional escolhida.

O enfoque proposto pelos autores com a PL é modelar o comportamento de um sistema linear sujeito a restrições definidas pelos balanços de massa, energia e capacidade do sistema sendo os impactos ambientais as funções objetivo. O modelo descreve a operação dos processos unitários que fazem parte do sistema produtivo e é baseado nas relações físicas e técnicas entre as entradas, saídas e as intervenções ambientais do sistema; portanto, o modelo PL descreve a causalidade física subjacente no sistema e é adequado para resolver o problema da alocação em sistemas multifuncionais levando em conta as recomendações da ISO segundo os autores. Os valores marginais calculados na solução do modelo representam os coeficientes de alocação marginal que refletem as relações causais físicas no sistema. Além disso, como o modelo PL descreve interações complexas entre as diferentes partes do sistema, consegue descrever as mudanças do estado operativo desse sistema e das intervenções ambientais associadas, como resultado de alguma mudança nas propriedades do material ou do processo. Esse enfoque revela como os encargos e impactos ambientais e sua alocação entre as diferentes funções (diferentes produtos) mudam na medida em que a operação do sistema muda.

Outros autores como Babusiaux, (2003) e Tehrani Nejad, (2007) desenvolveram métodos de alocação baseados na PL que foram aplicados em refinarias de petróleo com o intuito de alocar as emissões de CO₂. Dessa forma, Babusiaux, (2003) desenvolveu um método de alocação baseado no cálculo do “conteúdo marginal de emissões” de cada produto de petróleo através de modelos de PL o qual foi testado no Instituto Frances do Petróleo. Os resultados obtidos foram comparados com os determinados através da ACV, encontrando diferenças

principalmente ao respeito do conteúdo marginal de emissões da gasolina e o diesel, pois análises clássicas indicam um conteúdo de emissões associadas à gasolina mais alto do que o diesel, refletindo o fato de que as refinarias têm mais unidades de processamento de gasolina do que unidades de processamento de diesel. Porém, o conteúdo marginal calculado com a abordagem por ele proposta revela para múltiplos cenários avaliados um maior conteúdo de emissões para o diesel do que para a gasolina. Este método segundo o autor precisa de mais desenvolvimento e estudo.

Pela sua parte, Tehrani Nejad, (2007) usou um método de dois estágios baseado na PL e na elasticidade da produção dos processos unitários para realizar a alocação das emissões de CO₂ entre os coprodutos de uma refinaria de petróleo (a elasticidade da produção se refere à variação percentual na produção de um bem com relação à variação percentual em um insumo utilizado para a produção desse bem). Seu objetivo principal foi mostrar como a informação associada a uma solução ótima de PL pode ser usada adequadamente para alocar as emissões de CO₂ de uma refinaria, usando os coeficientes marginais da matriz simplex derivada do sistema de equações lineares para extrair os coeficientes de alocação associados aos produtos da refinaria. Estes coeficientes incluem a contribuição direta e indireta de cada produto para as emissões de CO₂ da refinaria, e dependem totalmente das relações técnicas e físicas que definem o estado operacional desta. Portanto, segundo o autor os coeficientes assim definidos são consistentes com as recomendações da ISO.

2.4.2. Método híbrido para alocação em biorrefinarias

Cherubini, Strømman e Ulgiati, (2011) desenvolveram um método de alocação que chamaram de híbrido. Esse método aborda tanto a expansão do sistema quanto o uso de coeficientes de alocação para realizar alocação dos encargos ambientais em uma biorrefinaria lignocelulósica hipotética. Os autores definiram a biorrefinaria hipotética e construíram um sistema produtivo alternativo de referência (sistema fóssil) formado por todas as funções deslocadas (coprodutos) de forma semelhante ao procedimento de expansão do sistema; más com a adição de uma alternativa que corresponde ao produto que foi escolhido como o produto principal da biorrefinaria.

Uma vez definido o sistema alternativo, foram estimados seus coeficientes de alocação a partir do impacto total de uma categoria específica “X”, impacto que está associado com as funções deslocadas. Dessa forma, por exemplo, são tomadas como ponto de partida as emissões específicas de CO₂ das funções deslocadas no sistema fóssil e logo essas emissões são multiplicadas pela produção anual dos correspondentes produtos na biorrefinaria. Com cada um desses valores (obtidos para cada coproduto) e as emissões totais da biorrefinaria lignocelulósica hipotética em estudo (até as portas da biorrefinaria) são calculados os coeficientes de alocação para os coprodutos na biorrefinaria. Finalmente, é calculado o coeficiente de alocação para o produto principal que corresponde a $1 - \sum \text{coeficientes}$ de alocação dos coprodutos. Um esquema de esse método de alocação é apresentado na **Figura 4**.

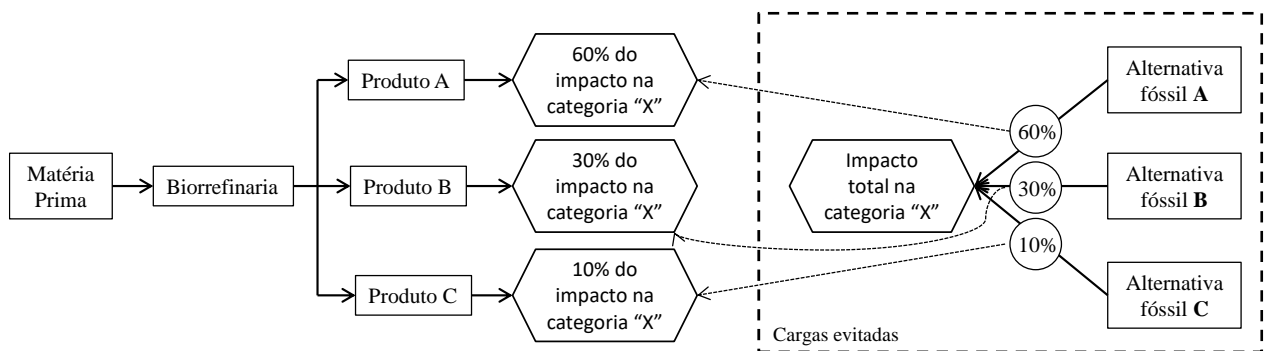


Figura 4. Método híbrido de alocação.

Os números no diagrama têm apenas propósitos de ilustração.

Adaptado de Cherubini, Strømman e Ulgiati, (2011)

Porém, o método híbrido definido dessa forma é contraditório, pois aloca a maior parte dos encargos ambientais ao produto da biorrefinaria que tem a maior capacidade de evita-os. Sendo assim, Sandin et al., (2015) formularam uma abordagem que tenta corrigir o problema do método híbrido proposto por Cherubini, Strømman e Ulgiati, (2011). A alocação dos encargos ambientais do processo multifuncional baseia-se no inverso do encargo ambiental dos produtos evitados do sistema alternativo (alternativas fósseis da **Figura 4**). Dessa forma, o método aloca um menor encargo ambiental aos coprodutos com alto potencial para mitigar os impactos ambientais das funções deslocadas. Uma aplicação interessante desse método é na realização de estudos ACV consequenciais se o intuito é a mitigação de um tipo específico de impacto ambiental.

2.4.3. Método do valor agregado para alocação em refinarias

Recentemente Moretti et al., (2017) estudaram diferentes métodos de alocação das emissões de gases de efeito estufa provenientes do refino e suprimento de petróleo bruto. Os métodos de alocação baseados na massa, o conteúdo energético, o valor económico e, de forma inovadora, o método do valor agregado, foram comparados com as emissões marginais calculadas utilizando como base o modelo de PL da organização CONCAWE (*Conservation of Clean Air and Water in Europe*) para a refinaria média da União Europeia. As emissões marginais correspondem à alteração nas emissões totais da refinaria causada pela produção de uma unidade marginal de um produto mantendo todos os outros constantes.

O método do valor agregado foi proposto pelos autores como uma alternativa à abordagem econômica usual, sendo definido o valor agregado como a diferença entre o valor dos produtos do petróleo e o valor médio da mesma quantidade de energia associada à matéria prima da refinaria. De acordo com isso, as emissões são alocadas aos produtos refinados em proporção ao seu valor econômico agregado relativo (valor agregado do produto com respeito ao valor agregado total de todos os produtos refinados). Segundo o método, espera-se que valores positivos de emissões sejam alocados para produtos com preços mais altos em comparação com a matéria-prima, enquanto valores negativos são distribuídos nos produtos com preços mais baixos em comparação com o preço da matéria-prima. Apesar dos valores numéricos negativos das emissões, o balanço de emissões da refinaria é respeitado, ou seja, a soma das emissões alocadas aos produtos finais será igual ao total das emissões da refinaria.

Os autores concluíram logo de analisar combustíveis tanto pesados quanto leves (gasolina, diesel, querosene/combustível para aviação, óleo combustível pesado, coque de petróleo e hidrogênio) que apenas os métodos de alocação baseados na economia (método econômico e método de valor agregado) foram coerentes com as emissões marginais calculadas com base no modelo de refinaria CONCAWE. Em geral, os métodos baseados em preços fornecem resultados mais próximos aos obtidos com o método marginal em comparação com os outros métodos de alocação porque as refinarias de petróleo aumentam a participação dos produtos mais valiosos, em detrimento do aumento das necessidades energéticas.

2.4.4. Modelo de alocação baseado na reivindicação

Gnansounou, (2018) propôs o que ele denominou de “modelo de alocação baseado na reivindicação”, sob a discussão da necessidade no futuro de um modelo que permitisse a alocação dos encargos ambientais entre produtos conjuntos (produzidos simultaneamente) dentro de um novo contexto em que todos os produtos estarão sujeitos a requerimentos impostos por uma política ambiental. Além disso, dentro dessa política ambiental podem existir incentivos associados ao cumprimento de cada produto em particular com a política estabelecida (não a biorrefinaria como um todo), o que evidencia a necessidade de alocar a cada produto do sistema o encargo ambiental certo com o intuito de demonstrar o atendimento da política por parte de cada produto e acessar dessa maneira aos incentivos oferecidos se for o caso.

Nesse novo contexto, a expansão do sistema não é um método que permita destinar emissões a cada produto para logo avaliar seu atendimento às exigências da política ambiental e escolher um método físico ou ainda optar pelo método econômico para assignar os encargos ambientais não oferece uma visão realista, segundo o autor. De igual forma Gnansounou, (2018) afirma que a alocação de encargos ambientais ente produtos conjuntos é arbitrária se o problema não é estabelecido em termos de recompensas pelo cumprimento da política ambiental.

Dessa forma e com o intuito de responder à pergunta “como avaliar o atendimento dos requisitos da política de mudança climática dos produtos entregados por uma biorrefinaria?”, Gnansounou, (2018) desenvolveu o modelo baseado nos métodos utilizados na contabilidade de custos para a alocação de custos conjuntos entre múltiplos produtos. Ele definiu o caso de estudo inspirado na biorrefinaria lignocelulósica descrita por Cherubini, Strømman e Ulgiati, (2011) e a partir das emissões da biorrefinaria de estudo, as emissões de um sistema de referência fóssil (que seja divisível), as reduções requeridas nas emissões para o atendimento da política ambiental e a redução real atingida pela biorrefinaria com respeito ao sistema de referência, estabeleceu o equacionamento matemático a partir do qual definiu os coeficientes de alocação que levam em consideração, portanto, as emissões do sistema de referência, os requisitos da política ambiental e as emissões da biorrefinaria. Segundo o autor, este modelo assim definido permite realizar uma alocação justa do “excesso de melhoria” (emissões

evitadas) se for o caso, evitando a redução exagerada das emissões, ainda nos produtos restritos mais fortemente pela política ambiental.

2.4.5. Abordagens termoeconômicas para a alocação

Em sistemas energéticos multiprodutos a alocação de recursos e resíduos por meio dos métodos tradicionalmente utilizados em estudos de ACV é considerado de arbitrário. Contudo, as abordagens termoeconômicas são bem conhecidas pela alocação racional e podem ser uma combinação ideal para realizar estudos ACV em esse tipo de sistemas complexos (Da Silva et al., 2017).

Silva e Oliveira, (2014) aplicaram técnicas termoeconômicas para alocar o consumo de exergia e as emissões de CO₂ geradas durante o processo de refinação de petróleo. Eles levaram a cabo a análise para a maior refinaria do Brasil (415000 bpd) e através dela realizaram uma distribuição racional das emissões entre os diferentes derivados do petróleo produzidos, mostrando que o diesel hidrotratado e a gasolina são os combustíveis com a maior quantidade de emissões alocadas para dita refinaria. Da mesma forma, Flórez-Orrego e De Oliveira Junior, (2016) avaliaram por meio de uma análise exérgica uma planta integrada de produção de syngas e de amônia baseada na reforma com vapor do metano, e realizaram a alocação das emissões de CO₂ provenientes do forno de combustão, bem como das reações de reforma entre os produtos da planta por meio da abordagem termoeconômica.

Outro trabalho que incorpora considerações ambientais nos modelos termoeconômicos é o realizado por Dos Santos et al., (2016) que adaptaram cinco diferentes modelos termoeconômicos para alocar entre os produtos finais da cogeração (potência líquida e calor) a emissão total de CO₂ gerada a partir de quatro diferentes sistemas utilizando turbinas a gás e vapor, a fim de estimar as emissões específicas de CO₂ (g/kWh) de cada produto. Segundo os autores, o principal aporte do trabalho é o fato de ter mostrado que qualquer modelo termoeconômico pode ser facilmente adaptado para a alocação das emissões globais de CO₂ ou qualquer outro poluente entre os diferentes produtos finais de uma planta multiprodutos em geral. Os modelos termoeconômicos utilizados foram: modelo E (utiliza fluxos de exergia total), modelo E&S (utiliza fluxos de neguentropia juntamente com fluxos de exergia), modelo H&S (desagrega a exergia nas suas parcelas entálpica e entrópica), modelo E^T & E^M

(utiliza fluxos em termos de exergia térmica e mecânica) e modelo E^T & E^M & S (utiliza fluxos em termos de exergia térmica e mecânica juntamente com fluxos de neguentropia).

Mais um trabalho interessante é o realizado por Da Silva et al., (2017), que avaliaram comparativamente cinco métodos de alocação usualmente aplicados em estudos ACV e três métodos termoeconômicos para alocar contaminantes como CO_2 , NO_x e SO_x e recursos (consumo de combustível), sendo o caso de estudo uma usina de cogeração baseada no ciclo Rankine. Os métodos de alocação utilizados na ACV foram: alocação com base na energia dos produtos, alocação com base na exergia dos produtos, alocação com base nas emissões geradas na produção individual alternativa de cada produto, alocação com base na energia primária (aqui as emissões são proporcionais ao consumo de combustível), e alocação denominada de emissões compartilhadas – método no qual a alocação é realizada a cada produto em proporção ao combustível hipotético que seria usado para produzi-lo de forma independente, em relação com o combustível hipotético total que seria usado para produzir ambos os produtos independentemente. Pela sua parte, as três abordagens termoeconômicas avaliadas foram: o modelo E, o modelo E&S e o modelo H&S.

A comparação revelou que os métodos comumente aplicados para a alocação de emissões nos estudos ACV apresentam uma ampla dispersão entre seus resultados (56 - 88%), enquanto que os métodos termoeconômicos por sua vez, forneceram uma menor variação (2 - 11%) e produziram uma abordagem mais racional à medida que o sistema multiprodutos foi desagregado em seus subsistemas. Os autores concluíram que o método de alocação baseado na exergia fornece para os estudos de ACV, resultados mais próximos aos obtidos por meio das técnicas termoeconômicas, uma vez que também se baseia na qualidade da energia avaliada; no entanto, os métodos termoeconômicos são mais precisos. Contudo, as desvantagens dos métodos termoeconômicos incluem sua complexidade e a necessidade de conhecimento adicional sobre os parâmetros internos da planta, os quais podem não estar disponíveis. Em tal caso, o método de alocação exergético da ACV é uma boa alternativa do ponto de vista termodinâmico. Com base no anterior, os autores consideram que a fusão das metodologias termoeconômicas e de ACV pode fornecer uma perspectiva global de um sistema complexo através de uma análise integrada.

Recentemente Da Silva e De Oliveira Junior, (2018) aplicaram a termoeconomia com o intuito de estimar as emissões médias para os produtos de uma plataforma offshore brasileira (petróleo e gás natural). A alocação feita por meio dessa abordagem permitiu levar em consideração a configuração da planta de cogeração (que afeta o gás natural) e modo de operação da planta de processo (que afeta o petróleo). Pela sua parte Gao et al., (2018) realizaram uma análise exergética e exergoeconômica numa usina de carvão (CHP) para determinar o custo exergoeconômico unitário e as emissões de CO₂ específicas dos produtos finais. A diferença de estudos anteriores, os autores consideraram o custo da limpeza dos gases de combustão como parte do custo exergoeconômico unitário dos produtos.

2.5. Análise crítica dos trabalhos de referência

É evidente que os trabalhos de referência revisados aportam informações valiosas e expõem interessantes abordagens para contornar o problema da alocação em sistemas multifuncionais. De forma geral, os autores concordam na importância de alocar as emissões a cada produto gerado dentro de um sistema multiprodutos de forma coerente, justa e sem arbitrariedades sendo o argumento dado pelo Gnansounou, (2018) o mais contundente: a necessidade de alocação das emissões à totalidade dos produtos quando sujeitos a requisitos de uma política ambiental. Para esse caso particular, a expansão do sistema que é a maneira de resolver o problema da alocação recomendada pela ISO e, portanto, a mais generalizada entre os praticantes de ACV, não consegue dar uma solução e as alocações baseadas em parâmetros físicos ou no preço do mercado são consideradas de arbitrias.

Assim sendo, se podem classificar em três tipos as diferentes formas de enfrentar o problema segundo os autores estudados: a primeira está relacionada com a integração da PL e ACV, a segunda refere-se a uma abordagem baseada na teoria econômica de custos, aplicada na valoração de impactos ambientais (contabilidade de custos, alocação conjunta de custos, valores marginais aplicados a custos combinados) e a terceira baseada na termoeconomia que pode igualmente ser aplicada na valoração de impactos ambientais por meio dos diferentes modelos termoeconômicos até hoje propostos.

Apesar de que o intuito do trabalho não é justificar o uso de um método de alocação em particular sobre os outros, pois é claro que a idoneidade de cada um dos diferentes métodos se deve avaliar caso a caso, é preciso reconhecer a tendência observada entre os autores que publicaram recentemente, que tem a ver com o uso de conceitos extraídos das teorias econômicas para o desenvolvimento de metodologias que permitam a alocação de encargos ambientais em sistemas multiprodutos. A análise termoeconômica -que como já foi comentado na motivação da pesquisa, ajuda na compreensão do processo de formação de custos e do fluxo de custos dentro de um sistema de conversão de energia- é uma metodologia que integra critérios econômicos e termodinâmicos, o que é considerado como uma vantagem para levar a cabo a alocação, frente às outras metodologias derivadas da economia. Sendo assim, a aplicação da termoeconomia para alocar encargos ambientais em sistemas de biorrefinarias caracterizadas principalmente por a geração de produtos energéticos e não energéticos, é uma alternativa que poderia dar resposta desde o ponto de vista exergético ao problema da alocação, permitindo através da definição de um coeficiente de alocação que leve em conta a geração de entropia e portanto as irreversibilidades associadas aos processos de produção, a integração de conceitos termodinâmicos na metodologia ACV.

Dessa forma, o trabalho aqui desenvolvido reconhece a importância de alocar os encargos ambientais a cada produto gerado dentro de um sistema de biorefinaria e tenta desde uma abordagem termoeconômica, propor uma alternativa para alocar os encargos através da definição de um novo coeficiente de alocação a ser utilizado na metodologia ACV, e através da alocação direta desses impactos por meio de uma análise exergoambiental. O principal aporte deste trabalho se relaciona com a avaliação e comparação dos resultados obtidos ao aplicar a alocação termoeconômica e os métodos tradicionais recomendados pela ISO, identificando vantagens e desvantagens. Nas seções a seguir serão abordados conceitos como exergia, as principais aplicações das análises exergéticas, termoeconomia e modelagem termoeconômica que são a base para a estimação dos coeficientes de alocação que serão utilizados na ACV da biorrefinaria hipotética de palma de azeite definida no capítulo 3.

2.6. Exergia

A exergia é definida como o trabalho máximo disponível que pode ser obtido de um sistema termodinâmico através de sua interação com o ambiente por meio de processos reversíveis até que o estado de equilíbrio (mecânico, térmico e químico) com os componentes do ambiente seja atingido (Szargut; Morris; Steward, 1988).

O ambiente pode ser definido como um meio de grandes dimensões que se encontra num estado de perfeito equilíbrio termodinâmico, não existindo gradientes ou diferenças de pressão, temperatura, potencial químico, energia cinética ou potencial no próprio ambiente, pelo que a possibilidade de produzir trabalho é nula. Deste modo, o ambiente pode servir como estado de referência para avaliar o trabalho útil (quantidade de exergia) de diferentes sistemas termodinâmicos, toda vez que estes apresentem diferenças de pressão, temperatura, potencial químico, energia cinética ou potencial com relação ao ambiente estabelecido como referência. O ambiente de referência é representado fisicamente pelos mares, a atmosfera ou a crosta terrestre, e indicado matematicamente pelo índice “0” (Pereira, 2008).

No entanto, existem diferentes modelos de ambiente de referência propostos para a determinação da exergia; alguns deles estão em equilíbrio termodinâmico, mas sua composição e parâmetros diferem distintamente do ambiente natural, e outros que consideram como referência espécies que são abundantes na natureza, mas que não se encontram em perfeito equilíbrio termodinâmico (Rivero; Garfias, 2006). Neste trabalho é considerado o ambiente de referência composto pelas substâncias que existem em abundância em estado estável e em forma natural dentro da atmosfera, os oceanos e a camada terrestre a uma pressão (P_0) de 1 atm e a uma temperatura (T_0) de 298,15 K (Szargut; Morris; Steward, 1988).

2.6.1. Componentes da exergia

Da mesma forma que a energia, a exergia de um fluxo de matéria (\dot{E}) pode ser dividida em distintas componentes. Assim, em ausência de efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial, a exergia total de um fluxo pode ser definida como na **Equação 1**:

$$\dot{E} = \dot{E}_c + \dot{E}_p + \dot{E}_f + \dot{E}_q \quad \text{Equação 1}$$

Onde (\dot{E}_c) é a exergia cinética, (\dot{E}_p) é a exergia potencial, (\dot{E}_f) é a exergia física e (\dot{E}_q) é a exergia química. A **Equação 1** também pode ser escrita de forma específica segundo a **Equação 2**, definindo a exergia específica como $(e=\dot{E}/\dot{m})$, sendo (\dot{m}) a vazão mássica (Kotas, 1985):

$$e = e_c + e_p + e_f + e_q \quad \text{Equação 2}$$

Neste trabalho serão desprezados os efeitos cinéticos e potenciais gravitacionais para o cálculo da exergia, portanto, a exergia de um fluxo será obtida a partir de suas parcelas química e física. A parcela física é a soma da parcela mecânica e a parcela térmica, entanto que a parcela química depende da composição química do fluxo bem como da temperatura e pressão relativas ao ambiente de referência.

2.7. Análise exergética e campos de aplicação

A energia caracterizada geralmente apenas pela sua quantidade, tem associada também uma qualidade que em todo processo real sofre degradação. Essa degradação da qualidade da energia está relacionada com a destruição de exergia e, portanto, a perda dessa exergia representa um desperdício de energia que não pode ser utilizado. Levando em conta que quando a exergia é destruída, ela não pode mais ser usada e a única maneira de reabastecê-la é capturar nova energia solar, é importante avaliar essa perda de qualidade com o intuito de aproveitar racionalmente a energia em qualquer sistema.

Embora a análise energética seja convencionalmente utilizada para avaliar sistemas energéticos, ao avaliar o uso racional de energia é sempre preferível realizar uma análise exergética pois apresenta diversas vantagens, principalmente porque considera a qualidade dos diferentes tipos de energia envolvidos o que permite melhorar a eficiência, o desempenho ambiental e econômico de um sistema (Rosen, 2008).

A análise exergética é utilizada para identificar o tipo, localização e magnitude das ineficiências termodinâmicas em um sistema e, por esse motivo, pode ser utilizada em procedimentos de otimização com o objetivo de reduzir as perdas de energia e tornar o sistema mais eficiente. Além disso, as eficiências exergéticas podem ser usadas para comparar

diferentes sistemas energéticos, ao contrário dos parâmetros energéticos que devem ser relacionados ao mesmo tipo de tecnologia para fazer uma comparação (Giustozzi, 2016).

A análise de exérgica leva em consideração não apenas a eficiência termodinâmica de um sistema, mas também a depleção de recursos. A existência de irreversibilidade em um processo significa que parte da energia fornecida é desperdiçada, aumentando simultaneamente as emissões de poluentes. A comparação entre a exérgia destruída e as emissões de gases de efeito estufa é interessante por esse motivo. Diferentes abordagens sugerem a combinação da análise exérgica e a avaliação ambiental. Nesse tipo de análise, os autores tentaram resolver problemas como a escolha dos limites da análise, a busca por uma função que quantifique a qualidade de um fluxo (produto, resíduo ou poluente), a escolha do método usado para alocar co-produtos e a avaliação do impacto ambiental de um processo (Portha et al., 2010). A seguir são descritas algumas dessas abordagens:

Szargut, Morris e Steward, (1988) utilizaram o **Consumo da Exérgia Acumulada** (CExC do inglês *Cumulative Exergy Consumption*) como um indicador ambiental para otimizar processos. Como a exérgia é aditiva, o CExC expressa a soma da exérgia dos recursos naturais utilizados em todas as etapas de um processo de produção. O método calcula a exérgia total necessária para produzir um produto. O CExC foi tomado como ponto de partida para o desenvolvimento de outros métodos exérgicos.

Lozano e Valero, (1993) propuseram o cálculo do **Custo Exérgico** para avaliar a eficiência termodinâmica dos processos de produção. O Custo Exérgico de um fluxo dentro de um sistema corresponde à quantidade de recursos exérgicos consumidos por esse sistema que se precisam para produzir o fluxo. Para sua determinação é utilizada uma matriz que depende da configuração do processo onde são ligados os fluxos de entrada e saída e que pode ser calculada com base nos balanços exérgicos. O CExC e o Custo Exérgico são métodos equivalentes.

Cornelisse, (1997) considerou a exérgia destruída para cada operação unitária durante todo o ciclo de vida de um processo o produto. Essa análise pode ser vista como uma extensão de uma ACV regular que considera perdas exérgicas e é conhecida como **Análise de Ciclo de Vida Exérgica** (ELCA do inglês *Exergetic Life Cycle Analysis*). A ACV Exérgica usa

a mesma estrutura que a e consegue identificar em qual componente do sistema produtivo ocorrem as perdas dos recursos naturais em termos de perdas exergéticas. Portanto, permite quantificar o esgotamento de recursos naturais na ACV, sendo um instrumento adequado para avaliar a eficiência do uso dos recursos. A ACV Exergética pode ser usada em conjunto com a ACV: nesse caso, a ACV Exergética determina o esgotamento dos recursos naturais, enquanto os outros efeitos ambientais são calculados com a ACV (Cornelissen; Hirs, 2002).

Dewulf; Van Langenhove; Dirckx, (2001) definiram o **Consumo da Exergia Acumulada para Construção e Redução** (CExCA do inglês *Cumulative Exergy Consumption for Construction and Abatement*). Esse indicador leva em consideração o consumo da exergia acumulada para a construção e operação do sistema e o associado à redução de emissões e o sistema após a utilização.

Sciubba, (2001) propôs uma abordagem para avaliação de processos e sistemas de conversão de energia que chamou de método de **Contabilidade Exergética Estendida**. O método combina a análise exergética com a termoeconomia e constitui uma generalização de ambos, na medida em que sua estrutura permite uma comparação quantitativa direta de quantidades não energéticas, como trabalho (mão de obra) e impacto ambiental. Consiste no cálculo do CExC, na determinação da "exergia investida" (quantidade igual à soma das externalidades não energéticas: trabalho, capital) e da "exergia estendida" (quantidade correspondente ao impacto ambiental dos efluentes incluídos considerando seu custo de tratamento exergético) (Rocco; Colombo; Sciubba, 2014).

Bösch et al., (2007) definiram a **Demanda da Exergia Acumulada** (CExD do inglês *Cumulative Exergy Demand*), como "a soma da exergia de todos os recursos necessários para fornecer a um processo ou produto". O método foi desenvolvido por Bosch et al. para facilitar o cálculo da exergia total necessária para a produção de produtos e processos presentes no banco de dados Ecoinvent.

Dewulf et al., (2007) propuseram o índice de **Extração da Exergia Acumulada do Ambiente Natural** (CEENE do inglês *Cumulative Exergy Extraction from the Natural Environment*). No método são considerados os dados exergéticos sobre minerais fósseis, nucleares e metálicos, ar, água, ocupação do solo e fontes renováveis de energia, para

quantificar a exergia "eliminada" dos ecossistemas naturais. Esse método é considerado como uma melhora em relação ao método CExD porque é mais consistente e foi desenvolvido para ser compatível com bancos de dados de ciclo de vida existentes.

Meyer et al., (2009) desenvolveram o método de **Análise Exergoambiental** para avaliar o impacto ambiental dos sistemas de conversão de energia. Consiste em três etapas: análise exérgica do sistema, avaliação do ciclo de vida e uma etapa de alocação dos impactos obtidos da análise ambiental aos fluxos de exergia. O ciclo de vida completo do sistema e as ineficiências termodinâmicas no nível de operação da unidade são considerados. O método mostra que pode ser obtida uma melhora por meio da redução das ineficiências termodinâmicas ou do consumo de materiais durante a construção, operação ou desmontagem no ciclo de vida. Esse método será abordado novamente em itens posteriores.

Recentemente foi desenvolvido o método denominado de **Perda Total da Exergia Acumulada** (TCE_{xL} do inglês *Total Cumulative Exergy Loss*) por Stougie, (2014). Esse método leva em consideração o somatório da perda exérgica causada no sistema tecnológico, incluindo suas cadeias de suprimento, a perda exérgica causada pela redução das emissões resultantes e a perda exérgica relacionada à ocupação do solo pelo sistema tecnológico, incluindo suas cadeias de suprimento.

Além das abordagens descritas anteriormente, a análise exérgica pode ser combinada com princípios econômicos obtendo a chamada **Análise Exergoeconômica**: a ideia básica é atribuir um custo monetário ao conteúdo exérgico dos fluxos de um sistema e realizar um balanço monetário que pode ser usado na otimização do sistema, para analisar a viabilidade de um sistema durante sua fase de projeto ou para propor melhorias a um sistema já existente. Este tipo de análise não é novo sendo proposto o termo de Exergoeconomia por Tsatsaronis em 1985 (Chen; Hua, 1996), (Giustozzi, 2016), (Tsatsaronis; Pisa, 1994).

Neste ponto é importante ressaltar que a análise exergoeconômica bem como a análise exergoambiental estão profundamente associadas com a termoeconomia. Tribus e Evans, (1963) estudaram processos de dessalinização por meio da análise de exergia, o que os levou à ideia de custo exérgico e suas aplicações à economia de engenharia, para a qual eles cunharam a palavra "termoeconomia" (Abusoglu; Kanoglu, 2009). Os principais campos de

atuação da termoeconomia são o diagnóstico, a otimização (de projeto ou de operação/manutenção) e a alocação de custos nas plantas térmicas multiprodutos (Valero et al., 1994). Dessa forma e considerando que para o cumprimento dos objetivos do trabalho será aplicada tanto a termoeconomia para o cálculo do coeficiente de alocação que será chamado de custo exergetico, quanto da análise exergoambiental para a alocação direta das emissões de CO₂ da biorrefinaria aos produtos gerados, no item a seguir são abordados esses temas mais detalhadamente.

2.8. Termoeconomia

A Termoeconomia pode ser considerada uma ciência que surge na tentativa de integrar matematicamente em um único modelo, a segunda lei da termodinâmica com aspectos econômicos para contornar problemas que se apresentam em sistemas energéticos complexos e que não podem ser resolvidos usando técnicas convencionais de análise energética baseadas na primeira lei da termodinâmica (balances de massa e energia). Esses problemas estão relacionados com a alocação racional de custos nas plantas térmicas multiproduto, a otimização local e o diagnóstico de operação (Dos Santos et al., 2016), (Erlach; Serra; Valero, 1999), (Valero et al., 1994).

Particularmente, a alocação nos métodos termoeconômicos está baseada na geração de entropia (destruição de exergia) ao longo dos subsistemas associados à produção de um dado produto. Portanto, os métodos termoeconômicos podem ser adaptados a qualquer processo multiproduto, independentemente se os produtos estão relacionados ou não com a energia. Sendo assim, um produto obtido a partir de um processo produtivo com maior geração de entropia será mais penalizado do que outro produzido com menor geração de entropia. Isso tem um sentido ambiental, pois a geração de entropia (destruição de exergia) é uma medida absoluta das irreversibilidades e da eficiência de qualquer processo, o qual impacta na demanda de matérias primas, combustíveis e energia, bem como na geração de emissões de gases de efeito estufa. Como a geração de entropia também é inerente a qualquer processo de produção, os métodos termoeconômicos são gerais e adequados para a alocação de recursos e resíduos em qualquer processo (Da Silva et al., 2017).

Geralmente, os modelos termoeconômicos são utilizados para alocação de exergia e/ou custos monetários dos recursos externos aos produtos finais por meio de uma estrutura produtiva definida, como será discutido nas seções seguintes. No entanto, a consideração ambiental pode ser incorporada nos modelos termoeconômicos para calcular os custos ambientais dos produtos finais, tais como a emissão específica de CO₂ em sistemas multiprodutos, o que pode ser útil em aplicações de Avaliação do Ciclo de Vida (Dos Santos et al., 2016).

Múltiplos métodos termoeconômicos têm sido desenvolvidos desde os anos 80 e todos compartilham o conceito de custo o qual é calculado a partir da segunda lei da termodinâmica, sendo o custo de um determinado fluxo a quantidade de recursos externos que precisam ser consumidos para produzi-lo (Da Silva et al., 2017). Nesse sentido, devido a que todos os processos reais são irreversíveis, tem-se que a exergia necessária para obter um produto funcional, denominada de “Custo Exergético”, será função do processo utilizado e das perdas exérgicas envolvidas neste, sendo o custo exergético sempre maior que a exergia total do produto obtido. Por tanto, o conceito de Custo Exergético Unitário é uma medida da eficiência dos processos que deve ser igual a 1 para processos reversíveis e maior que 1 para processos reais (Lozano; Valero, 1993), (Valero; Serra; Uche, 2006), (Da Silva, 2016).

2.8.1. Modelagem termoeconômica

2.8.1.1. Modelo físico de uma planta

Na análise termoeconômica de uma planta é necessário definir o modelo físico da mesma, já que este permite estabelecer as propriedades características dos fluxos principais (pressão, temperatura, vazão, composição, energia, entalpia, entropia, etc.), e dessa forma definir os seus estados termodinâmicos. Os componentes reais de uma planta não necessariamente coincidem com os do modelo físico já que vários componentes deste modelo podem englobar múltiplos componentes reais de uma planta. Em função do detalhamento da análise a realizar este último aspecto é de grande importância (Erlach; Serra; Valero, 1999), (Palacio, 2010). A **Figura 5** apresenta a estrutura física de uma planta de produção de álcool como exemplo.

Uma vez definido o modelo físico da planta é necessário a construção da estrutura produtiva, a qual estabelece a finalidade produtiva de cada componente do modelo físico por

meio da definição insumo-produto e a distribuição de recursos através da planta (Lozano; Valero, 1993), (Palacio, 2010). A estrutura produtiva pode ser representada por meio de um diagrama produtivo, o qual é usado pela maioria dos métodos termoeconômicos. O diagrama oferece a vantagem de mostrar claramente como o produto de um determinado componente é distribuído para ser usado como entrada para outro componente, ou como produto final (Da Silva et al., 2017).

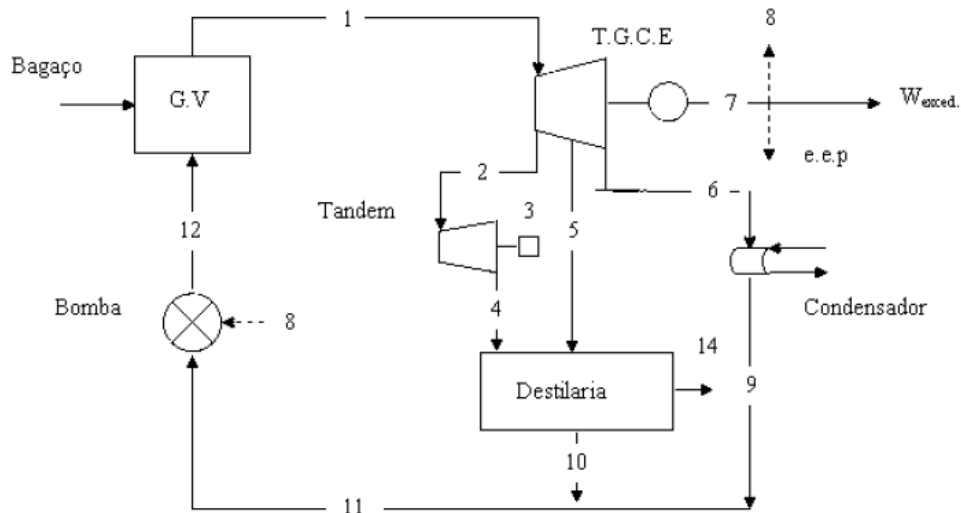


Figura 5. Estrutura física de uma destilaria autônoma
Adoptada de Palacio, (2010)

2.8.1.2. Construção da estrutura produtiva

A estrutura produtiva pode não ser parecida com a estrutura física e nem conter o mesmo número de unidades ou equipamentos. Enquanto a estrutura física de uma planta é única, é possível construir diferentes estruturas produtivas em função da definição insumo-produto, assim como da distribuição de recursos entre os componentes. Na estrutura produtiva cada unidade tem geralmente um único produto, que coincide com o insumo da outra unidade com a qual ela se relaciona (Frangopoulos, 1994), (Lozano; Valero, 1993).

O diagrama produtivo é composto por unidades produtivas reais (unidades físicas ou combinação delas, representadas por retângulos) e unidades fictícias (junções e bifurcações, representadas por triângulos/losângulos e círculos, respectivamente) interligadas entre si, tendo em conta as seguintes condições: (i) cada unidade real tem um único produto e um

único insumo; (ii) as junções têm a função de converter produtos de unidades anteriores em insumo para a próxima unidade; (iii) as bifurcações ramificam o produto de uma unidade para ser usado como insumo de duas ou mais outras unidades; (iv) todos os insumos que entram na planta devem refletir no custo final dos produtos (Palacio, 2010). Uma representação esquemática da estrutura produtiva da **Figura 5** é apresentada na **Figura 6**.

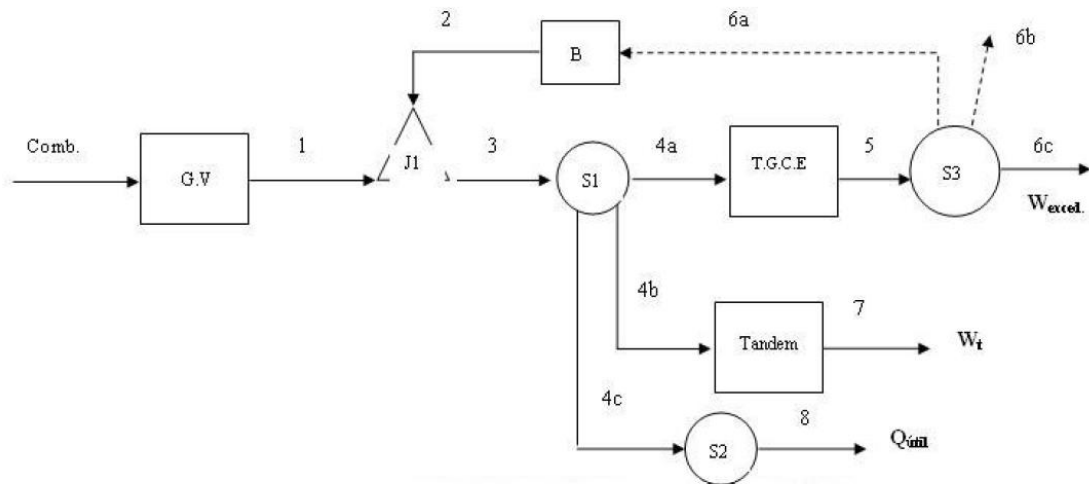


Figura 6. Estrutura produtiva da destiladora autônoma
Adoptada de Palacio, (2010)

Todos os fluxos de entrada e saída das unidades consideradas na estrutura produtiva são descritos por magnitudes extensivas, as quais constituem o produto de uma quantidade (fluxo mássico) por uma qualidade (magnitude específica). As magnitudes aplicadas pela maioria das metodologias termoeconômicas são a exergia ou suas componentes, química e física, esta última desagregada em térmica e mecânica, além da negentropia, entropia, entalpia e dinheiro (Arena; Borchiellini, 1999), (Valero; Serra; Uche, 2006).

2.8.1.3. Modelo termoeconômico

Posteriormente à construção da estrutura produtiva é possível construir o modelo termoeconômico da planta, o qual é estabelecido por um sistema de equações que representam matematicamente a estrutura produtiva da planta (equações de balanço de custo de cada unidade produtiva). O objetivo principal deste sistema de equações é a determinação dos custos unitários dos produtos, permitindo ainda obter os custos intermediários e seguir todo o processo de formação de custos na planta. Dessa forma, este sistema de equações leva em

conta todos os fluxos internos (incluindo os produtos finais) e também os fluxos externos do sistema (encargos, custos de equipamentos e custos de combustíveis).

O modelo termoeconômico tem no mínimo tantas equações quantas forem as unidades que compõem a respectiva estrutura produtiva. Como geralmente o número de fluxos é sempre maior que o número de unidades, as junções e as bifurcações fornecem informações e equações auxiliares para que o sistema seja determinado, permitindo que se obtenha um único conjunto de solução. As bifurcações podem fornecer equações complementares ou podem apenas fornecer informações sobre as relações entre os fluxos, o que permite determinar o sistema (Dos Santos, 2015), (Palacio, 2010), (Valero; Serra; Lozano, 1993), (Valero; Serra; Torres, 1992).

Para uma melhor compreensão da relação existente entre a estrutura física da **Figura 5** e a produtiva da **Figura 6**, Palacio, (2010) elaborou a **Tabela 3**: a primeira coluna representa os fluxos da estrutura produtiva e a segunda os fluxos da estrutura física correspondente, por exemplo: o fluxo n°:1 da estrutura produtiva corresponde à diferença entre as exergias dos fluxos n°:1 e n°:12 da estrutura física (E_1-E_{12}) e assim sucessivamente. Cada fluxo da estrutura produtiva está expresso em função dos fluxos da estrutura física que o definem.

Tabela 3. Correlação dos fluxos da estrutura produtiva com a física

Fluxos	Referência Física
1	E_1-E_{12}
2	$E_{12}-E_{11}$
3	E_1
4a	$E_1-E_2-E_5-E_9$
4b	E_2-E_4
4c	$m_5*(e_5-e_{10})+m_4*(e_4-e_{10})$
5	E_7
6a	$E_8=e.e.p$
6b	$e.e.p$
6c	W_{exced}
7	$E_3=W_t$
8	$E_{14}=Q_{útil}$

A **Equação 3** mostra o esquema do sistema matricial linear que corresponde à representação do modelo termoeconômico para a determinação do custo monetário unitário. A

primeira matriz chamada de valorização interna é um arranjo quadrático “mxm” que contém os coeficientes correspondentes às exergias e potências dos fluxos do processo. O vetor das incógnitas é composto pelos custos monetários de cada fluxo produtivo, enquanto a matriz do lado direito corresponde ao vetor de valorização externa, o qual contém os recursos do sistema produtivo (Dos Santos, 2015), (Lozano; Valero, 1993), (Valero; Serra; Lozano, 1993), (Valero; Serra; Torres, 1992).

$$\left(\begin{array}{c} \text{Valorização} \\ \text{Interna} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{u} \\ \text{s} \\ \text{t} \\ \text{o} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{V} \\ \text{a} \\ \text{l} \\ \text{o} \\ \text{r} \\ \text{i} \\ \text{z} \\ \text{a} \\ \text{ç} \\ \text{ã} \\ \text{o} \end{array} \right) \text{ E} \text{ x} \text{ t} \text{ e} \text{ r} \text{ n} \text{ a} \quad \text{Equação 3}$$

Para determinar o custo exergético unitário dos mesmos fluxos produtivos, basta que sejam desprezados os custos de investimento, operação e manutenção das unidades produtivas reais. O vetor de valorização externa só levará em conta a exergia que entra no sistema, como a exergia do combustível numa planta de cogeração, cujo custo exergético unitário é igual à unidade, entanto que o vetor das incógnitas passa a ser composto pelos custos exergéticos unitários de cada fluxo produtivo.

De igual maneira, para a alocação de emissões de CO₂ o vetor de valorização externa continua tendo um único elemento, (assim como na alocação da exergia do combustível), no entanto, neste ponto serão levadas em conta as emissões de CO₂ (análise exergoambiental). Dessa forma o modelo permite obter as emissões de CO₂ específicas para cada fluxo em termos de g/kWh, quando a emissão é expressa em g/h e os fluxos são valorizados pelas suas exergias em termos de kW (Dos Santos, 2015).

Com o intuito de atingir os objetivos propostos neste trabalho, serão considerados os fluxos produtivos em termos de exergia para a definição da estrutura produtiva bem como para estabelecer as matrizes que irão compor o modelo termoeconômico da biorrefinaria hipotética.

2.8.2. Análise Exergoambiental

A metodologia de análise exergoambiental visa determinar a relação entre o balanço termodinâmico e o impacto ambiental associado aos processos que fazem parte do sistema em estudo (Victoria, 2012). Segundo Meyer et al., (2009) uma análise exergoambiental consiste geralmente em três etapas: a primeira corresponde à análise exérgica do sistema em estudo, a segunda consiste em quantificar o valor do impacto ambiental fazendo uso de um método abrangente de avaliação ambiental e finalmente, a terceira etapa identificada como balanço exergoambiental, avalia o impacto ambiental de cada componente alocando esse impacto nos fluxos de exergia envolvidos, permitindo com isso, identificar e analisar o sistema termodinâmico bem como a contribuição de cada componente:

- *Análise exérgica:* Primeiro, os limites do sistema a ser analisado e os componentes envolvidos devem ser definidos. Todas as subunidades relevantes do sistema que têm uma finalidade produtiva devem ser consideradas como componentes separados. Em seguida, os valores exérgicos de todos os fluxos de materiais e energia dentro do sistema devem ser determinados. A exergia das correntes de materiais pode ser calculada como a soma de seus valores exérgicos químicos e físicos, enquanto as exergias cinéticas e potenciais podem ser negligenciadas (Meyer et al., 2009).
- *Análise ambiental:* Na análise ambiental Meyer et al., (2009) propõem levar a cabo uma análise de ACV de cada componente (subsistema) do processo estudado considerando cada fluxo de entrada. Os inventários referentes aos fluxos elementares como o consumo de recursos naturais, energia e emissões de poluentes são compilados seguindo as diretrizes de padrões internacionais (normas ISO 14040 e 14044).
- *Avaliação exergoambiental:* Uma vez identificado o potencial impacto ambiental associado ao processo por meio da ACV, o balanço exergoambiental consiste na alocação deste nos diferentes equipamentos e processos considerados na fronteira (e,

portanto, nos diferentes fluxos). A atribuição dos resultados da análise ambiental a fluxos de exergia é realizada em analogia com a atribuição de custos a fluxos de exergia em exergoeconomia (termoeconomia) (Victoria, 2012). Dessa forma, pode ser definido o impacto ambiental específico por Unidade de Exergia (EU) que será expresso em termos de $[\text{kg CO}_2\text{-eq/EU}]$ (Meyer et al., 2009) e cuja interpretação refere-se aos kg de $\text{CO}_2\text{-eq}$ emitidos por cada unidade exergética de produto obtido no sistema avaliado.

Essa metodologia anteriormente descrita foi aplicada por Meyer et al., (2009) para avaliar um sistema de conversão de energia consistindo de uma célula de combustível de óxido sólido de alta temperatura integrada com um processo de gaseificação alotérmica de biomassa. Os impactos ambientais foram atribuídos aos fluxos de exergia do sistema, associando-os às ineficiências termodinâmicas (destruição exergética), e à construção, operação, manutenção e descarte dos componentes, o que permitiu aos autores identificar o gaseificador, os trocadores de calor e a célula de combustível de óxido sólido como os componentes do sistema com maior potencial para melhorar a eficiência do processo. Esse trabalho é considerado como um dos pioneiros no tema.

No estudo de Keçebaş, (2016), o Afyon GDHS (sistema geotérmico de aquecimento urbano) com condições reais de operação foi investigado no nível dos componentes em termos de impacto ambiental, usando a análise exergoambiental. Além disso, os efeitos das temperaturas ambiente e do poço nos impactos ambientais do sistema foram avaliados. Os resultados mostram que uma grande parte do impacto ambiental total do sistema ocorre a partir da destruição de exergia dos componentes (18%). Portanto, os impactos ambientais podem ser reduzidos melhorando as eficiências exergéticas em vez de realizar mudanças no projeto dos componentes do sistema. O autor encontrou também que os impactos ambientais do sistema são reduzidos quando a temperatura ambiente diminui e a temperatura da cabeça do poço aumenta.

Casas-Ledón, Spauldo e Arteaga-Pérez, (2017) aplicaram a análise exergoambiental a um sistema integrado de gaseificação de resíduos sólidos urbanos (RSU) com um sistema combinado de calor e potência. Foram avaliados os impactos ambientais associados à destruição exergética, ao impacto ambiental total, ao fator ambiental externo e aos impactos

ambientais da eletricidade. Os resultados mostram em termos gerais o fator exergoambiental mais elevado para o gaseificador, o que indica a necessidade de aumentar sua eficiência exergética e reduzir a formação de poluentes com o intuito de melhorar o desempenho do sistema e reduzir o impacto ambiental total. Os autores encontraram que dessa forma, tanto o impacto ambiental da geração de eletricidade como o impacto total do sistema são significativamente menores (quando só é considerado o CO₂ na formação de poluentes) reduzindo-se acima de 50%. Além disso, o baixo valor obtido para o impacto ambiental da eletricidade permite que essa tecnologia seja uma alternativa promissora para a valorização energética de RSU nas condições chilenas.

Recentemente Ding et al., (2018) realizaram uma análise exergoambiental de um sistema de Ciclo Orgânico Rankine (ORC) onde levaram em consideração a fabricação e vazamento do fluido de trabalho bem como o material de fabricação dos componentes no ORC para realizar a ACV. Os fluidos de trabalho avaliados foram R134a, R227ea, R152a e R245fa. O impacto ambiental do fluido de trabalho foi alocado para cada componente do sistema ORC de acordo com a destruição exergética. Os resultados mostraram que o impacto ambiental do fluido de trabalho não pode ser negligenciado e representa uma porcentagem relevante do impacto ambiental do sistema global: R134a (13,76%), R227ea (26,04%), R152a (2,62%) e R245fa (14,77%). De igual forma, o impacto ambiental causado pelo vazamento do fluido de trabalho representa uma parcela significativa dentro do impacto ambiental do fluido de trabalho: R134a (67,52%), R227ea (75,62%), R152a (35,71%) e R245fa (68,34%). Finalmente, os autores identificaram o sistema ORC com o fluido de trabalho R245fa como o sistema que apresenta o impacto exergoambiental mais baixo.

Segundo o embasamento teórico e com o intuito de atingir os objetivos propostos neste trabalho, serão considerados os fluxos produtivos em termos de exergia para a definição da estrutura produtiva bem como para estabelecer as matrizes que irão compor o modelo termoeconômico da biorrefinaria hipotética. A seguir, o capítulo 3 apresenta detalhadamente a metodologia de trabalho.

CAPITULO 3

METODOLOGIA

Um esquema da metodologia de trabalho considerada para o desenvolvimento da dissertação é apresentado na **Figura 7**. As principais atividades levadas a cabo se listam a seguir:

- Com base na revisão bibliográfica feita, é definida a biorrefinaria hipotética de palma de azeite por meio do estabelecimento dos processos que compõem a biorrefinaria e da estimação dos balanços de massa, energia e exergia do caso de estudo.
- Uma vez definido o caso de estudo, são estabelecidos os elementos necessários para realizar a ACV da biorrefinaria:
- É definido o objetivo e escopo.
- São definidos os métodos de alocação a utilizar: entre os métodos tradicionais são avaliados os métodos de alocação mássica, económica, energética e exergética bem como o método de expansão do sistema.
- Enquanto ao método termoeconómico de alocação, este é utilizado para definir um coeficiente de alocação com base no custo exergético dos produtos.
- Logo é definido o inventario de emissões para cada processo que compõe a biorrefinaria e é realizada a avaliação do impacto por meio do software *SimaPro v.8.0*.
- Pela sua parte, a abordagem exergoambiental -que como já foi referenciado é uma metodologia termoeconómica- é utilizada para realizar a alocação da emissão de

CO₂_eq total da biorrefinaria nos produtos gerados na instalação industrial hipotética. Essa emissão total de CO₂_eq é estimada por meio do software *SimaPro v.8.0*.

- Uma vez alocadas as emissões de CO₂_eq a cada produto obtido na biorrefinaria hipotética através dos diferentes métodos referenciados, é realizado o comparativo dos resultados obtidos. Uma análise desses resultados é levada a cabo com o intuito de identificar vantagens e desvantagens de cada método avaliado.

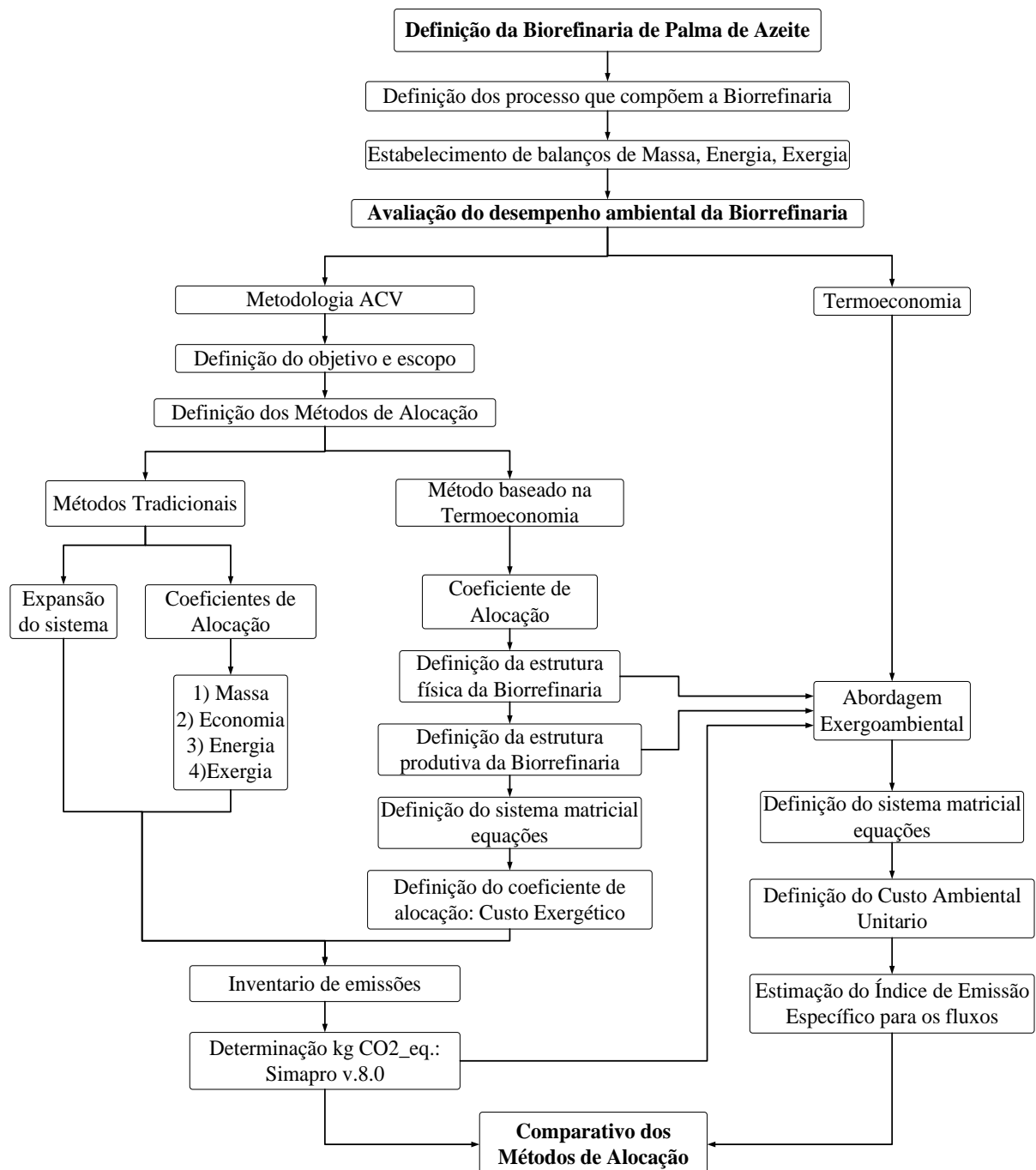


Figura 7. Metodologia de trabalho para o desenvolvimento da dissertação

3.1. Definição da Biorefinaria de Palma de Azeite

Neste estudo considerou-se uma capacidade total de processamento de cachos de frutas frescas da usina extratora de óleo de 100 t CFF/h (base úmida) que representa a capacidade de processamento mais elevada que pode ser encontrada no Brasil. Tal escala corresponde a uma área total de cerca de 27500 ha de plantações de palma de azeite, levando em consideração uma produtividade média anual de 20 t CFF/ha-ano e um fator de operação na planta extratora de 62,78% (aproximadamente uma operação anual de 5500 h). A vida econômica do cultivo assumiu-se como de 25 anos, o qual compreende desde o estabelecimento do cultivo até a renovação, no entanto o ciclo produtivo da palma pode ultrapassar os 25 anos. Admite-se que a usina seja autossuficiente energeticamente, de modo que a eletricidade e o vapor produzidos alimentam todos os processos considerados dentro da biorrefinaria.

Os processos que integram a biorrefinaria são: o processo de extração do óleo de palma cru, o processo de refinação do óleo de palma cru e o posterior processo de transesterificação do óleo de palma refinado; além disso, é considerado um processo de pirólise dos cachos de fruta vazios, a digestão anaeróbia do POME gerado nos processos de extração, refinação e transesterificação com a posterior geração de eletricidade por meio de um motor de combustão interna a gás e finalmente é considerada a cogeração com ciclo a vapor utilizando a fibra e as cascas produzidas no processo de extração.

Esses processos apresentam um alto nível de maturidade e os equipamentos necessários em cada processo estão disponíveis comercialmente de modo que sua implementação é factível. Na **Figura 8** é apresentada a biorrefinaria hipotética que será utilizada como caso de estudo. Nas seções seguintes cada processo será abordado com o intuito de apresentar os parâmetros mais importantes relacionados com sua operação e produtividade.

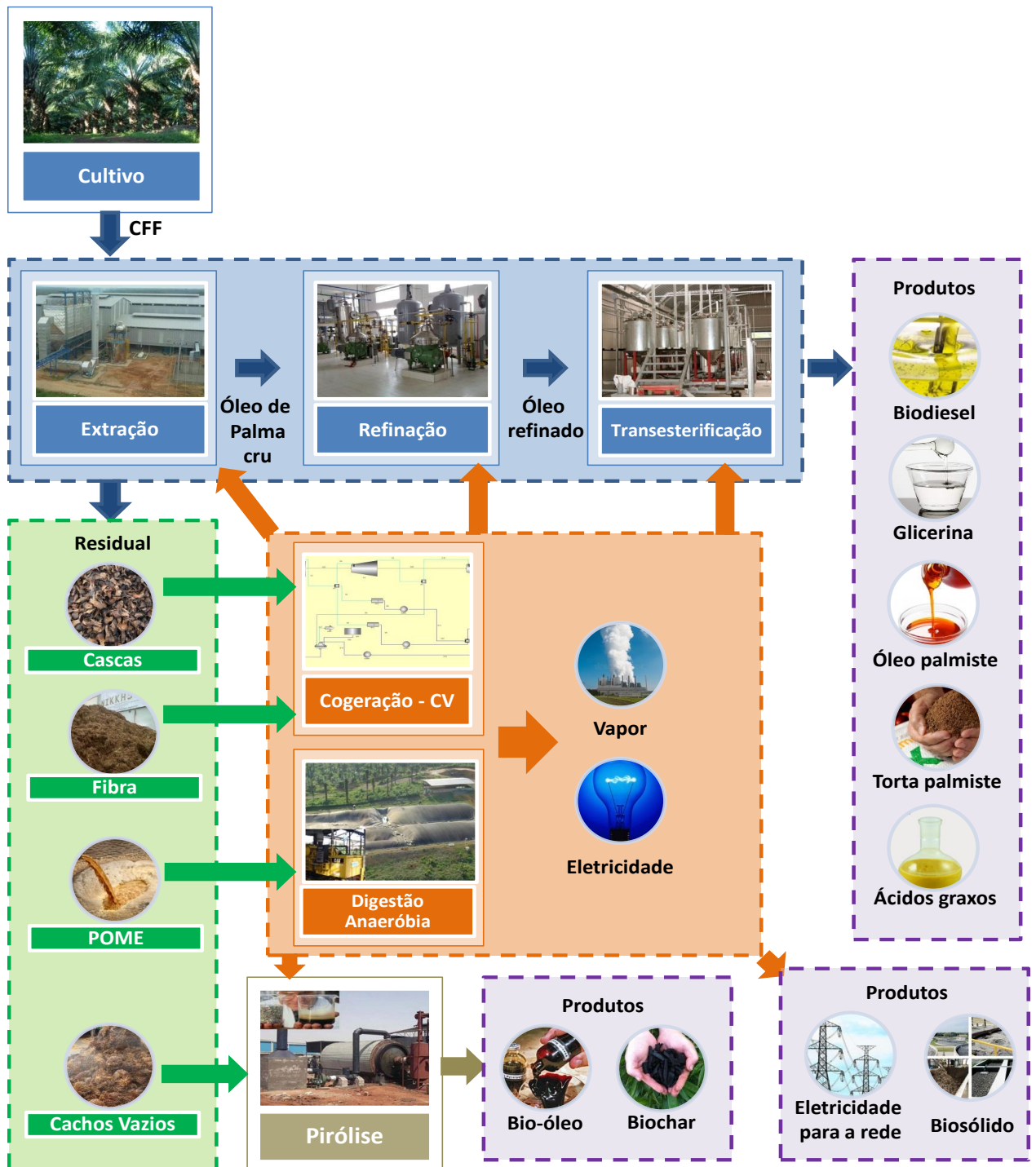


Figura 8. Esquema da biorrefinaria caso de estudo

3.1.1. Extração de óleo de palma

Após a colheita dos cachos de fruta fresca das plantações, eles são transferidos para a extratora para o qual se assumiu 50 km referentes ao transporte. Os cachos são primeiro esterilizados para remover os frutos num separador. Enquanto isso, os cachos de frutas vazios também são separados e os condensados de vapor do esterilizador são descartados como efluentes. Em seguida, os frutos são prensados para extrair o óleo cru da fruta. O óleo cru é então bombeado para um tanque de clarificação e purificado constituindo o óleo de palma cru.

As águas residuais e os lodos provenientes da clarificação são descartados como efluentes (POME-1) após o processo de centrifugação para recuperação de óleo de cru. Logo, a torta que é produzida pela prensa é enviada a um separador pneumático para remover a fibra das nozes. Posteriormente, as nozes são aquecidas e quebradas num triturador a fim de obter as amêndoas, as quais são separadas das cascas num separador hidro-ciclônico, seguidamente as amêndoas são trituradas para obter o óleo de palmiste cru e a torta de palmiste. Tanto a fibra quanto as cascas previamente separadas são destinadas como combustível para a caldeira (Castanheira; Acevedo; Freire, 2014), (Ng; Ng, 2013b). A **Figura 9** ilustra o diagrama de blocos do processo, entanto que na **Tabela 4** são apresentados os parâmetros operacionais considerados para o processo de extração bem como a produtividade assumida.

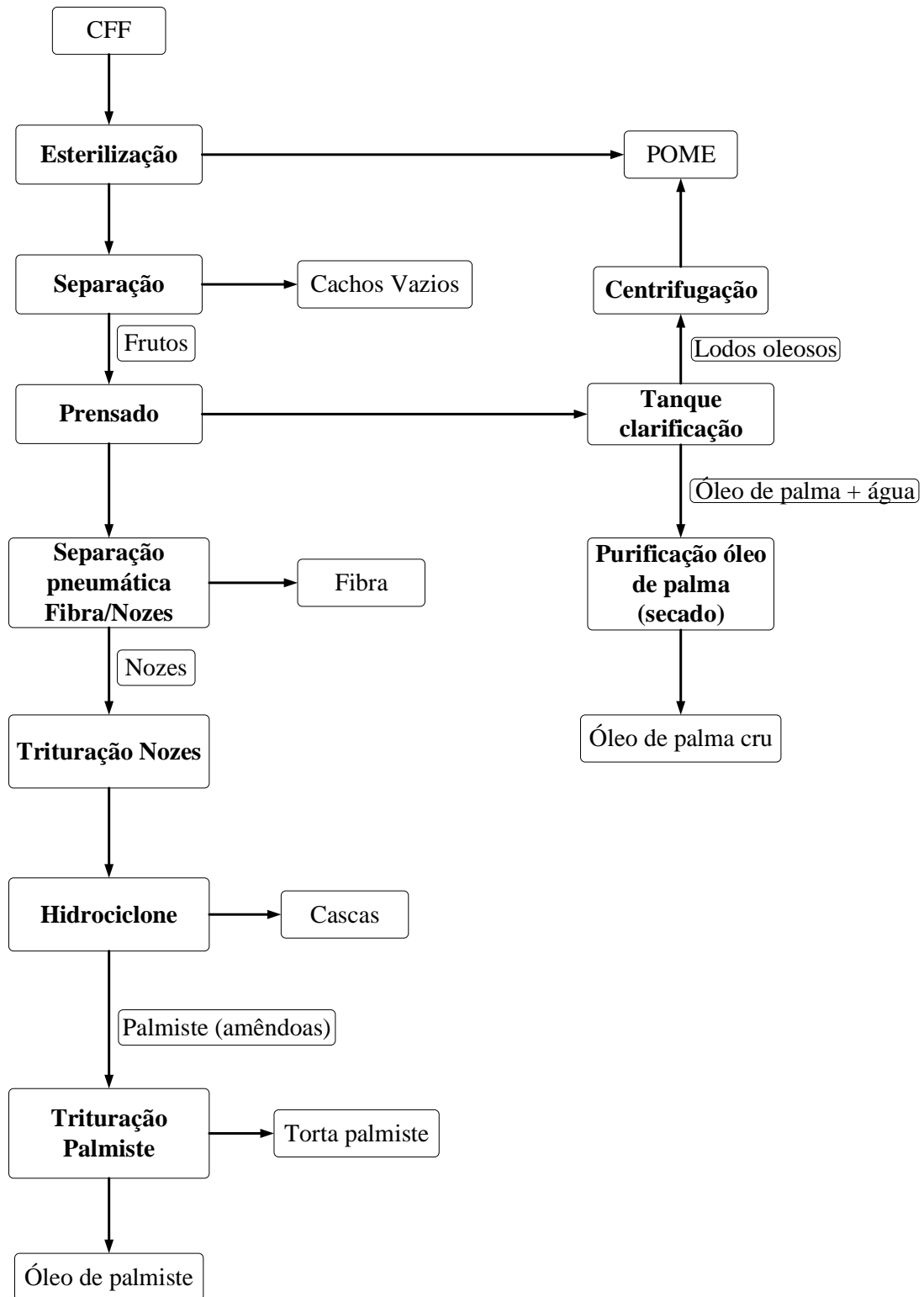


Figura 9. Diagrama de blocos do processo de extração de óleo de palma

Tabela 4. Parâmetros operacionais do processo de extração de óleo de palma

Parâmetro		Valor	Referência
Consumo de vapor (4 bar)		610 kg/t CFF	(Delivand; Gnansounou, 2013)
Consumo de eletricidade		18,06 kWh/t CFF	
Consumo de diesel		0,770 L/t CFF	
Consumo de água		900 kg/t CFF	
Produtividade	Óleo de palma cru	210 kg/t CFF	(Ng; Ng, 2013a)
	Óleo de palmiste	80 kg/t CFF	
	Cachos vazios	230 kg/t CFF	
	Fibra	145 kg/t CFF	
	Cascas	65 kg/t CFF	
	Torta de palmiste	35 kg/t CFF	
	POME-1 (efluentes líquidos)	600 kg/t CFF	

CFF= cachos de fruta fresca

3.1.2. Refinação de óleo de palma cru

O óleo de palma cru é refinado com o intuito de remover umidade e impurezas para evitar a sedimentação durante o seu transporte/armazenamento. A refinação pode ser feita química ou fisicamente. Para o caso de estudo será considerada a refinação física que consiste primeiramente na degomagem do óleo com ácido fosfórico seguida pelo tratamento com terras de branqueamento. O óleo de palma cru tratado desta forma é sometido logo a um processo de destilação a vácuo (3 – 5 torr a 250 – 270°C).

Durante as etapas de degomagem e branqueamento, as gomas, os metais traço, os produtos de oxidação e alguns carotenos são reduzidos e removidos. Os ácidos graxos livres, alguns tocoferóis e tocotrienóis, monoglicerídeos e os produtos de oxidação e decomposição de pigmentos são removidos durante a etapa de desodorização e condensados (POME-2) à medida que o ácido graxo é destilado. Dessa forma é obtido o óleo de palma refinado, branqueado e desodorizado (Ooi et al., 1998). A **Figura 10** ilustra o diagrama de blocos do processo de refinação física do óleo de palma. Na **Tabela 5** são apresentados os parâmetros operacionais considerados para o processo de refinação bem como a produtividade assumida.

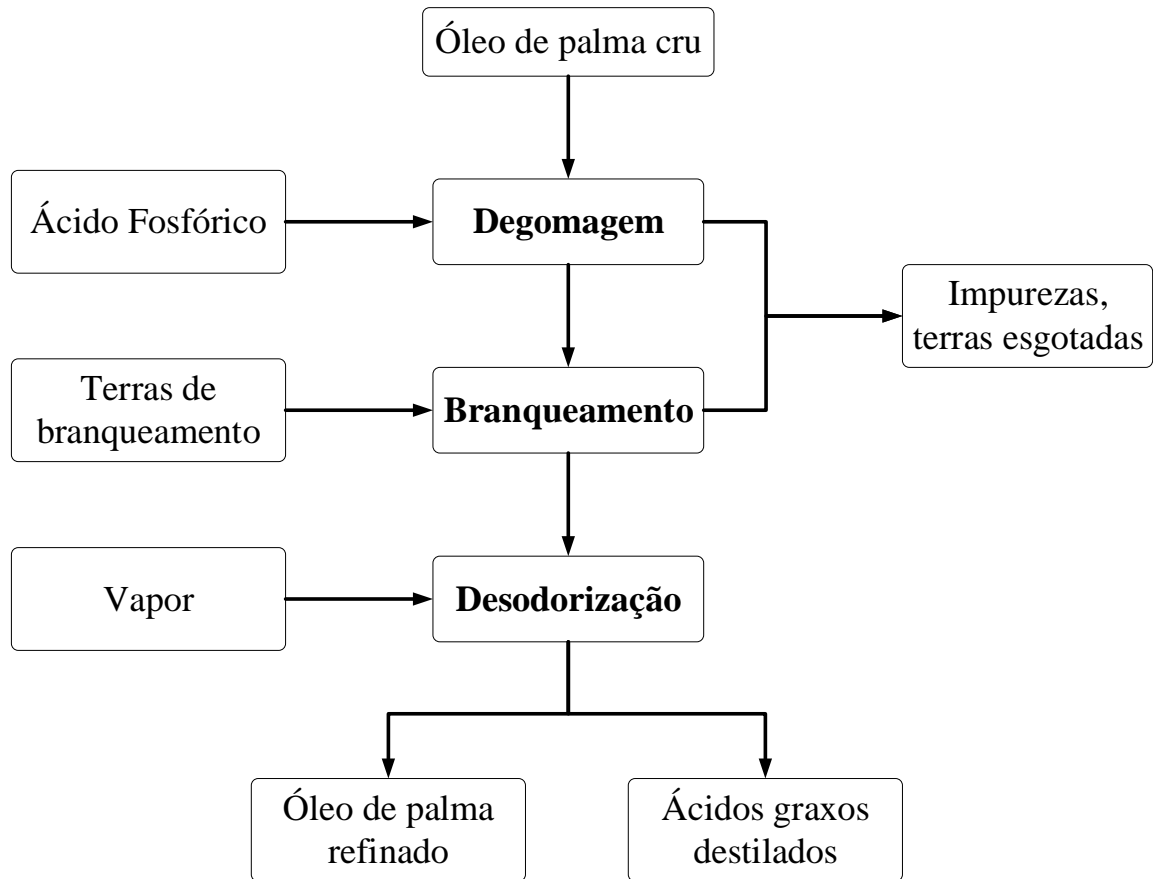


Figura 10. Diagrama de blocos do processo de refinação física de óleo de palma cru

Tabela 5. Parâmetros operacionais da refinação de óleo de palma cru

Parâmetro		Valor	Referência
Consumo de vapor (20 bar)		44,72 kg/t CFF	(Choo et al., 2011)
Consumo de eletricidade		2,388 kWh/t CFF	
Consumo de diesel		0,884 L/t CFF	
Consumo de água		22,68 L/t CFF	
Terras de branqueamento		1,822 kg/t CFF	
Ácido fosfórico		0,118 kg/t CFF	
Óleo de palma cru		1,05 t/t OPR	
Produtividade	Óleo de palma refinado	0,200 t /t CFF	
	Ácidos graxos destilados	9,124 kg/t CFF	
	POME-2 (efluentes líquidos)	8,632 L/t CFF	

OPR = óleo palma refinado

CFF = cachos de fruta fresca

3.1.3. Transesterificação de óleo de palma refinado

O método mais utilizado para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais é a transesterificação. Esta reação é levada a cabo na presença de um álcool e um catalizador que pode ser de natureza ácida ou básica. No nível industrial o metanol é o álcool comumente usado para realizar a transesterificação, entanto que o hidróxido de sódio é o catalizador alcalino preferido devido a seu baixo custo. Dessa forma, a conversão do óleo de palma via transesterificação com metanol e catálise alcalina oferece o caminho mais interessante, pois apresenta uma cinética de reação rápida e uma alta taxa de conversão de óleo refinado em biodiesel (éster metílico) à temperatura ambiente, no entanto uma considerável produção de glicerina bruta é esperada. O biodiesel assim produzido é separado da glicerina, lavado numa primeira etapa com solução de água e HCl a pH 4,5 para neutralizar o catalisador e sometido a centrifugação e secado para produzir biodiesel purificado com uma eficiência de conversão média de 97%. A glicerina pode ser comercializada depois de um processo adicional de purificação por meio de destilação (Delivand; Gnansounou, 2013). A **Figura 11** ilustra o diagrama de blocos do processo de obtenção do biodiesel. Na **Tabela 6** são apresentados os parâmetros operacionais considerados para a transesterificação.

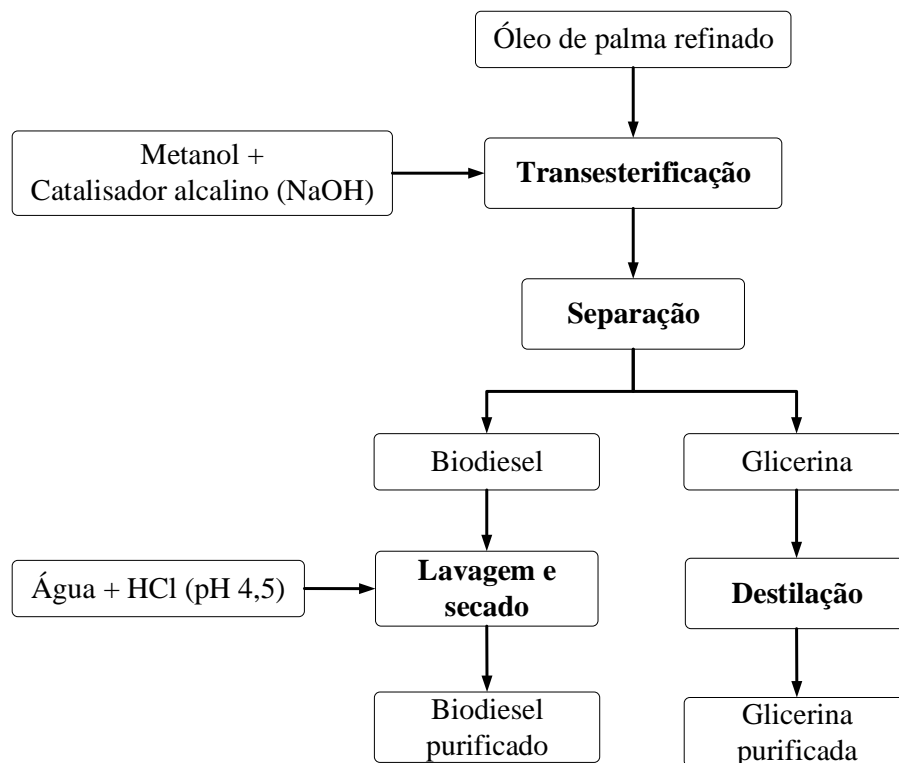


Figura 11. Diagrama da transesterificação de óleo de palma refinado

Tabela 6. Parâmetros operacionais da transesterificação de óleo de palma refinado

Parâmetro		Valor	Referência
Consumo de eletricidade		4,695 kWh/t CFF	(Choo et al., 2011)
Consumo de vapor (20 bar)		353 kg/t CFF	(Delivand; Gnansounou, 2013)
Consumo de diesel		2,357 L/t CFF	
Consumo de água		6,158 kg/t CFF	
Óleo de palma refinado		1,03 t/t BD	
Metanol		21,36 kg/t CFF	
Hidróxido de sódio		1,672 kg/t CFF	
Ácido clorídrico		6,590 kg/t CFF	
Produtividade	Biodiesel	0,194 t/ t CFF	
	Glicerina	20,02 kg/t CFF	
	POME-3 (efluentes líquidos)	69,14 kg/t CFF	

BD = biodiesel

CFF = cachos de fruta fresca

3.1.4. Digestão Anaeróbia

Os efluentes líquidos (POME) gerados nos processos de extração, refinação e transesterificação, assumem-se tratados em lagoas anaeróbicas cobertas de modo que são considerados matéria prima para a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia. O biogás obtido desta forma é usado para geração de eletricidade através da implementação de um motor de combustão interna (MCI) com o qual se tem duas vantagens: redução da emissão dos gases de efeito estufa que poderiam ser produzidos se fossem utilizadas lagoas abertas para o tratamento dos efluentes e o aproveitamento desses efluentes para a geração de eletricidade. A **Figura 12** ilustra o diagrama de blocos da digestão anaeróbia e da geração de eletricidade.

Na **Tabela 7** são apresentadas as quantidades mássicas de POME geradas no processo de extração (POME-1), refinação (POME-2) e transesterificação (POME-3) em termos de kg de efluente por tonelada de cachos de fruta fresca processada com o intuito de unificar os POMEs e obter uma mistura de efluentes líquidos a partir da qual será estimada a produção de biogás. Na **Tabela 8** são apresentados os parâmetros operacionais considerados para a digestão anaeróbia: neste processo os produtos gerados são o biogás e o biosólido que está composto pelos lodos gerados na decomposição da matéria orgânica e que pode ser aproveitado como melhorador de solos, razão pela qual é considerado como um produto e não como um resíduo.

Na **Tabela 9** são apresentados os parâmetros operacionais considerados para a geração de eletricidade por meio de um motor de combustão interna a partir do biogás produzido na digestão anaeróbia. Na **Tabela 10** é apresentada a composição e características do biogás.

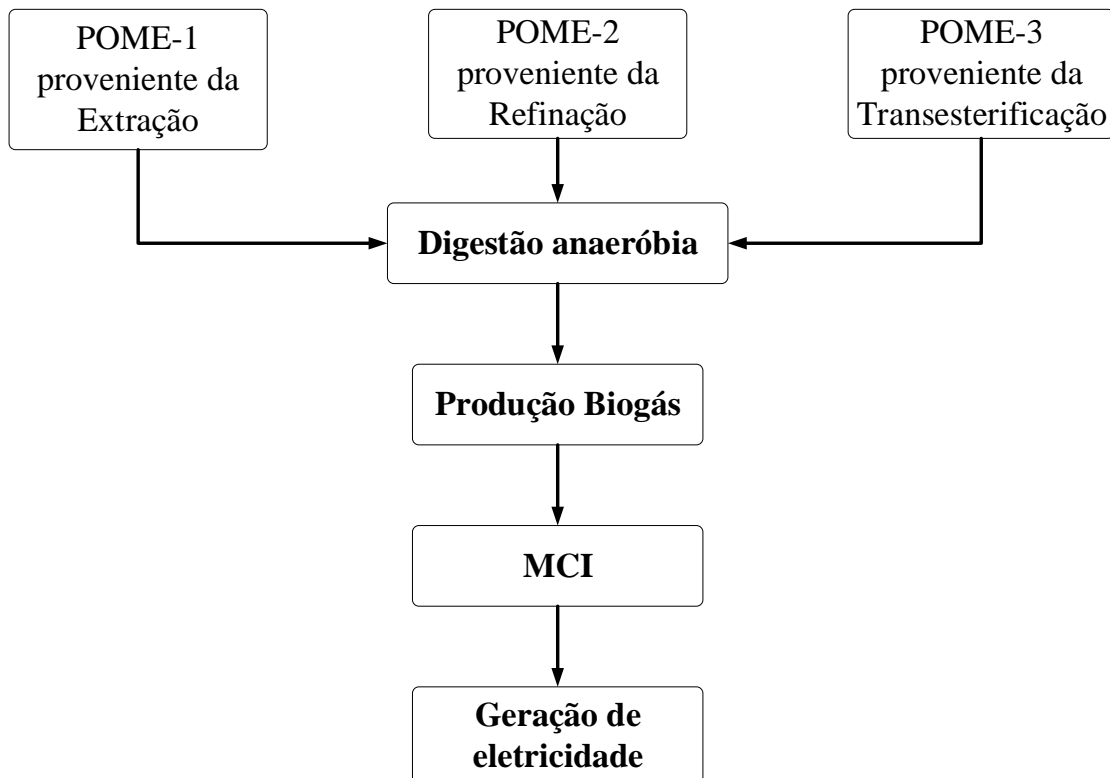


Figura 12. Diagrama do processo de digestão anaeróbia e geração de eletricidade

Tabela 7. Efluentes líquidos (POMEs) e produção de biogás

Parâmetro	Valor	Referência
POME-1	600 kg/t CFF	(Ng; Ng, 2013a)
POME-2	8,632 kg/t CFF	(Choo et al., 2011)
POME-3	68,94 kg/t CFF	
POME total mistura	677,6 kg/t CFF	Calculado
Produção de biogás a partir da mistura total dos POMEs 1+2+3	35,71 kg POME /Nm ³ biogás* 18,98 Nm ³ biogás/t CFF	Calculado

*Foi considerada uma produção de biogás de 28 Nm³/ t POME (Choo et al., 2011)
CFF = cachos fruta fresca; OPR = óleo palma refinado; BD = biodiesel

Tabela 8. Parâmetros operacionais da digestão anaeróbia

Parâmetro		Valor	Referência
Consumo de eletricidade (bombeamento)		0,0213 kWh/Nm ³ biogás 0,404 kWh/t CFF	(Harsono; Grundmann; Soebronto, 2014)
Insumo – POME total mistura *		35,71 kg/Nm ³ biogás	Calculo autora
Produtividade	Biogás	18,97 Nm ³ biogás/t CFF	(Harsono; Grundmann; Soebronto, 2014); (Garcia-Nunez et al., 2016a)
	Biosólido **	48,23 kg/ t CFF	

*Foi considerada uma produção de biogás de 28 Nm³/ t POME (Choo et al., 2011)

**Foi calculado considerado o valor médio reportado para os sólidos totais do POME (7,11%)

CFF = cachos fruta fresca

Tabela 9. Parâmetros operacionais da geração de eletricidade

Parâmetro	Valor	Referência
Consumo de diesel para o <i>start-up</i> MCI	0,0026 L/kWh 0,030 L/t CFF	(Harsono; Grundmann; Soebronto, 2014)
Eficiência MCI	25%	
Insumo – biogás	0,629 Nm ³	
Eletricidade produzida	30,17 kWh/t CFF	

CFF = cachos fruta fresca

Tabela 10. Composição e características do biogás

Parâmetro	Valor	Referência
Metano	65% volume	(Choo et al., 2011)
Dióxido de carbono	35% volume	
Densidade Metano	0,656 kg/Nm ³	
Densidade Dióxido de carbono	1,977 kg/Nm ³	
Densidade Biogás	1,118 kg/Nm ³	Calculado
PCI Biogás	22,90 MJ/Nm ³ 20,48 MJ/kg	(Yusoff, 2006)

3.1.5. Pirólise rápida

A pirólise rápida consiste no tratamento termoquímico para decompor a biomassa e produzir na ausência de oxigênio, uma mistura de vapor de pirólise condensável (que é condensada no bio-óleo), gases incondensáveis (gás produzido) e biochar principalmente. A

pirólise rápida requer de temperaturas entre 450 – 600 °C e um curto tempo de residência do vapor variando de alguns milissegundos a segundos para maximizar a produção de bio-óleo.

A secagem da biomassa antes da pirólise é necessária, consumindo-se energia substancial devido ao calor latente de vaporização da água. Neste estudo, foi considerada a recirculação do gás produzido para ser usado na secagem dos cachos vazios de modo que não seja consumida eletricidade excedente. Uma vez secos, os cachos vazios são moídos e pirolisados. A temperatura assumida para a pirólise é de 500°C (Chan et al., 2016). A **Figura 13** ilustra o diagrama de blocos do processo de pirólise. Na **Tabela 11** são apresentados os parâmetros operacionais para o processo de pirólise e a produtividade assumida.

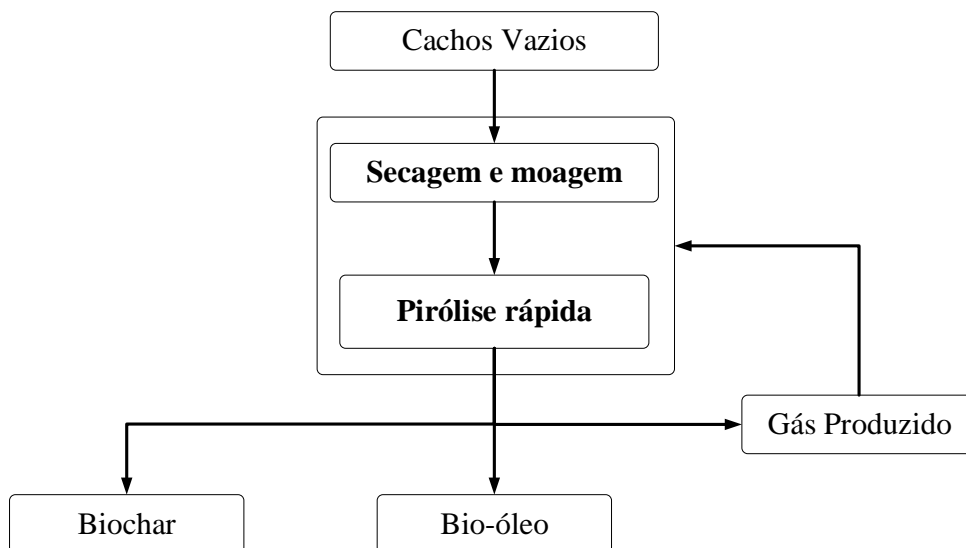


Figura 13. Diagrama de blocos da pirólise

Tabela 11. Parâmetros operacionais da pirólise

Parâmetro		Valor	Referência
Energia térmica – Gás Produzido reciclado		195 kWh _t /t CFF	(Chan et al., 2016)
Consumo de eletricidade		2,310 kWh _e /t CFF	(Kasivisvanathan et al., 2012)
Consumo de água		527 kg/t CFF	
Cachos Vazios		4,978 kg/kg Bio-óleo	
Produtividade	Bio-óleo	46,21 kg/t CFF	
	Gás Produzido	75,83 kg/t CFF	
	Biochar	23,41 kg/t CFF	

CFF = cachos de fruta fresca

3.1.6. Cogeração com ciclo a vapor

A eletricidade e o vapor requeridos nos diferentes processos que compõem a biorrefinaria são gerados por meio de um ciclo a vapor que utiliza como combustível a fibra e as cascas provenientes do processo de extração do óleo de palma. As características do combustível usado na caldeira do ciclo a vapor são apresentadas na **Tabela 12**.

Tabela 12. Características do material combustível usado no ciclo a vapor

Parâmetro	Valor	Referência
Quantidade de fibra*	14500 kg/h	Calculo autora
Teor de umidade da fibra	37%	(Fauzianto, 2014)
PCI da fibra	20,60 MJ/kg dry	(Yan et al., 2005)
Quantidade de cascas*	6500 kg/h	Calculo autora
Teor de umidade das cascas	21%	(Fauzianto, 2014)
PCI das cascas	22,10 MJ/kg dry	(Yan et al., 2005)
PCI mistura	21,07 MJ/kg dry 14,32 MJ/kg wet	Calculo autora

*Segundo a capacidade da biorrefinaria de 100 t/h de cachos de fruta fresca processada

O ciclo de cogeração foi simulado no software *GateCycle v.6.1.2* desenvolvido pela *General Electric* e o esquema é apresentado na **Figura 14**. Para a simulação foi considerada uma caldeira de 22 bar, a qual é alimentada com a mistura combustível de toda a fibra (69% em peso) e cascas (31% em peso) disponíveis em concordância com o balanço de massa do processo para uma capacidade da biorrefinaria de palma de azeite de 100 t/h. Além disso, foi considerada uma turbina de contrapressão da qual são feitas duas extrações, a primeira delas é feita a 20 bar, a qual se destina para os processos de refinação e transesterificação, enquanto a segunda extração de vapor é feita a 5 bar e subseqüentemente encaminhada para a operação do desaerador no sistema de alimentação de água à caldeira, conforme mostrado na **Figura 14**. O vapor restante é expandido numa última etapa da turbina até 4 bar, o qual é destinado para o processo de extração física do óleo de palma cru. Na **Tabela 13** são apresentados os principais parâmetros que caracterizam o ciclo de cogeração de energia térmica e eletricidade.

Observa-se que a eficiência líquida (baseada na primeira lei da termodinâmica) do ciclo de geração de eletricidade é baixa (cerca de 6% com relação ao fluxo de energia na biomassa alimentada à caldeira). Isto pode-se explicar pelo fato de o ciclo de geração operar com 68% da vazão mássica do vapor produzido na caldeira (vapor saturado a 22 bar), sendo que o 32%

restante é extraído a 20 bar para os processos de refinação de óleo de palma e transesterificação do óleo refinado para a produção de biodiesel. Posteriormente é feita uma segunda extração de vapor a 5 bar, a qual representa 18% do vapor total produzido na caldeira, assim espera-se uma menor geração de energia elétrica conforme a vazão mássica de vapor destinada ao processo de expansão se reduz.

Tabela 13. Parâmetros de desempenho do ciclo a vapor de cogeração

Parâmetro	Valor
Dados do ambiente	
Temperatura ambiente	25 °C
Pressão ambiente	1,01 bar
Umidade relativa ambiente	60%
Dados do sistema	
Potência líquida do ciclo	5140 kW _e
Eficiência líquida do ciclo	6,2%
Fluxo mássico do combustível	21000 kg/h
PCI do combustível	14320 kJ/kg
Caldeira	
Eficiência da caldeira	90%
Pressão da caldeira	22 bar
Temperatura de saída do vapor	240 °C
Fluxo mássico do vapor	122 t/h
Turbina	
Eficiência isentrópica da turbina	85%
Temperatura do vapor na entrada	240 °C
Pressão do vapor na entrada	22 bar
<i>Primeira extração</i>	
Temperatura do vapor	232 °C
Pressão do vapor	20 bar
Fluxo mássico do vapor para a Refinação	1,24 kg/s
Fluxo mássico do vapor para a Transesterificação	9,77 kg/s
<i>Segunda extração</i>	
Temperatura do vapor	143,6 °C
Pressão do vapor	4 bar
Fluxo mássico do vapor para a Extração	16,93 kg/s
Bombas	
Eficiência das bombas	80%
Desaerador	
Pressão do desaerador	5 bar

Outro aspecto relacionado com a baixa eficiência líquida do ciclo de geração refere-se à baixa pressão de operação da caldeira (22 bar) em comparação com uma caldeira de um ciclo convencional de geração operando a 60 bar. Deste modo, no presente ciclo de geração elétrica descrito na **Figura 14**, espera-se um potencial entálpico de 233 kJ/kg conforme o vapor saturado de 22 bar (entalpia do vapor de 2866 kJ/kg) é expandido até 4 bar (entalpia do vapor de 2633 kJ/kg). No entanto, quando o ciclo de geração elétrica opera com vapor superaquecido (60 bar, 450 °C e 3302 kJ/kg), bem como uma expansão até 4 bar (entalpia do vapor de 2633 kJ/kg) poderia ser obtido um potencial entálpico quase três vezes maior com relação ao ciclo de geração a 22 bar (aproximadamente 669 kJ/kg). Assim, espera-se um incremento na potência elétrica gerada pela turbina a vapor e, conseqüentemente a eficiência líquida do ciclo de geração poderia ser incrementada até 19% com relação ao fluxo de energia disponível no combustível primário.

Por outra parte, as propriedades termodinâmicas dos fluxos energéticos da planta de potência estão baseadas nos resultados obtidos da simulação com o software *GateCycle* apresentadas no anexo A.

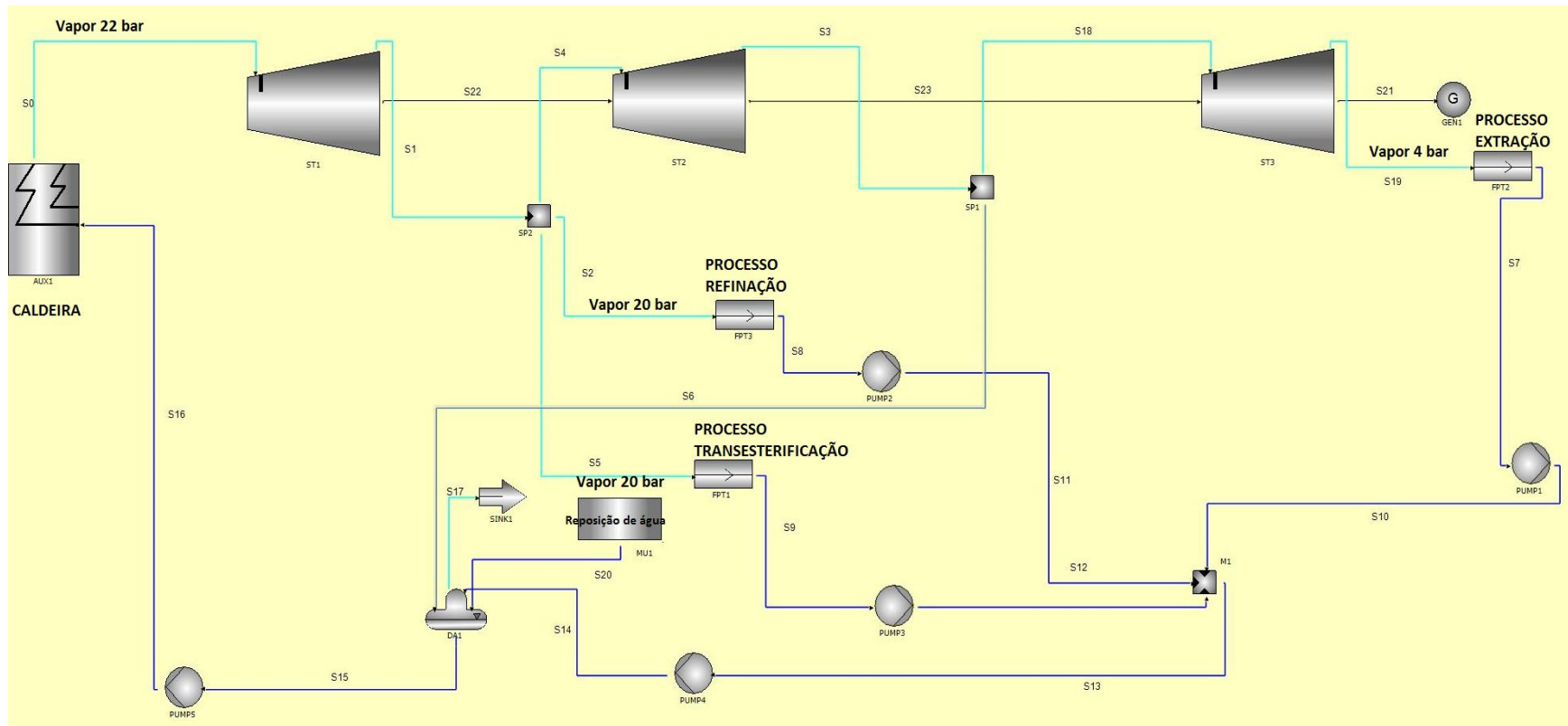


Figura 14. Esquema do ciclo a vapor de cogeração

3.1.7. Cálculo da exergia dos fluxos da biorrefinaria

Como mencionado no capítulo 2, neste trabalho serão desprezados os efeitos cinéticos e potenciais gravitacionais para o cálculo da exergia, portanto, a exergia de um fluxo será obtida a partir de suas parcelas química e física. A exergia dos diferentes fluxos que compõem a biorrefinaria hipotética de estudo será estimada pelas equações a seguir:

3.1.8. Cálculo da exergia do vapor de água

Como o vapor de água não participa dos processos químicos que tem lugar dentro da biorrefinaria, se despreza a parcela química da exergia e basta com determinar a componente física segundo a **Equação 4** sendo desprezadas as variações cinética e potencial (Szargut; Morris; Steward, 1988):

$$e_f = [(h - h_0) - T_0 * (s - s_0)] \quad \text{Equação 4}$$

Onde (e_f) é a exergia física específica em termos de [kJ/kg], (h) é a entalpia em termos de [kJ/kg] e (s) é a entropia em termos de [kJ/kg*K]. Para a determinação dos valores de entalpia e entropia do vapor a 20 bar e 232°C e do vapor a 4 bar e 144°C são utilizadas as tabelas de propriedades termodinâmicas do vapor de água. Os valores de h_0 e s_0 que correspondem à entalpia e entropia do médio de referência, respectivamente, são obtidos à pressão (P_0) de 1 atm e temperatura (T_0) de 298,15 K. Para obter a exergia do fluxo se multiplica a exergia física específica estimada segundo o anterior pela vazão mássica do fluxo em [kg/s].

3.1.9. Cálculo da exergia do gás produzido na pirólise

Para estimar a exergia do gás produzido na pirólise são levadas em consideração as parcelas física e química. Para estimar a parcela química, os gases são considerados como uma mistura de gases ideais, enquanto a exergia é calculada segundo a **Equação 5** (Kotas, 1985):

$$\tilde{e}_q = \sum x_i * \tilde{e}_{q0i} + R * T_0 * \sum x_i * \ln x_i \quad \text{Equação 5}$$

Onde (\tilde{e}_q) é a exergia química específica da mistura de gases em termos de [kJ/kmol], (x_i) é a fração molar do componente (i) da mistura, (\tilde{e}_{q0i}) é a exergia química molar padrão do componente (i) em termos de [kJ/kmol], (R) é a constante dos gases ideais em termos de [J/mol*K]

e (T_0) é a temperatura do ambiente de referência que corresponde a 298,15 K. Devido a que o segundo termo da **Equação 5** é sempre negativo, a exergia da mistura é sempre menor que a soma das exergias de seus componentes na pressão e temperatura da mistura (Kotas, 1985). A composição do gás produzido é apresentada na **Tabela 14**. Para estimar a exergia química específica da mistura de gases em termos de [kJ/kg]: se divide a exergia química do gás produzido em termos de [kJ/kmol] pelo peso molecular da mistura de gases que segundo as frações molares e o peso molecular de cada componente da **Tabela 14** é 18,94 kg/kmol (peso molecular médio do gás produzido).

Tabela 14. Composição do gás produzido na pirólise

Composto	Composição gás produzido [%molar] ^a	Fração molar	Peso molecular [kg/kmol]	Peso molecular ponderado [kg/kmol]	Exergia química molar padrão [kJ/kmol] ^b
H ₂	36,36	0,3636	2,016	0,733	236100
CO	32,65	0,3265	28,01	9,145	275100
CO ₂	13,39	0,1339	44,01	5,893	19870
CH ₄	14,74	0,1474	16,043	2,365	831650
C ₂ H ₄	2,78	0,0278	28,054	0,7799	1361100
C ₂ H ₆	0,080	0,0008	30,07	0,024	1495840

^aYang et al., (2006); ^bMoran et al., (2011)

A determinação da parcela física está baseada na **Equação 4** levando em consideração as definições de entalpia e entropia em termos de capacidade calorífica segundo as **Equações 6 e 7**:

$$\Delta h = h - h_0 = \int_{T_0}^T C_p(T) dT = C_p (T - T_0) \quad \text{Equação 6}$$

$$\Delta s = s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T}(T) dT = C_p \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = C_p * \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \text{Equação 7}$$

Onde (C_p) é a capacidade calorífica média e constante dos gases em termos de [kJ/kg*K], (T) é a temperatura da mistura de gases e (T_0) a temperatura do ambiente de referência.

Levando em consideração as **Equações 6 e 7**, a exergia física específica e_i em termos de [kJ/kg] do componente i -ésimo(i) da mistura de gases é calculado segundo a **Equação 8**:

$$e_i = [(h_i - h_0) - T_0 * (s_i - s_0)] = [C_{pi} * (T - T_0) - T_0 * C_{pi} * \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)]$$

$$e_i = C_{pi} * [(T - T_0) - T_0 * \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)] \quad \text{Equação 8}$$

Onde (C_{pi}) é a capacidade calorífica média e constante do componente i -ésimo(i) da mistura de gases em termos de [kJ/kg*K], (T) é a temperatura da mistura de gases que para o caso de estudo é de 773 K (500°C) e (T_0) a temperatura do ambiente de referência que para o caso de estudo é 298,15 K (25°C).

Dessa forma, a parcela física da exergia do gás produzido é calculada segundo a **Equação 9**:

$$e_f = \sum_{i=1}^n C_{pi} * [(T - T_0) - T_0 * \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)] * PM * x_i \quad \text{Equação 9}$$

Onde (PM) é o peso molecular do gás e (x_i) sua fração molar. Os compostos considerados para a estimativa da exergia física do gás produzido são os apresentados na **Tabela 14**. As capacidades caloríficas desses compostos são as apresentadas na **Tabela 15**.

Tabela 15. Capacidades caloríficas dos componentes do gás produzido na pirólise

Composto	Capacidade calorífica média [kJ/kg*K]
H ₂	3,467
CO	1,05
CO ₂	0,85
CH ₄	2,226
C ₂ H ₄	1,691
C ₂ H ₆	1,926

Fonte: Basu, (2010)

Finalmente, para obter a exergia do fluxo se somam as parcelas química e física da exergia do gás produzido estimadas segundo o anterior e posteriormente essa exergia resultante é multiplicada pelo valor da vazão mássica (dry) do fluxo em termos de [kg/s].

Para o cálculo da exergia dos restantes fluxos da biorrefinaria se levam em consideração as seguintes hipóteses simplificadoras: todos os fluxos estão à temperatura e pressão do ambiente de referência (298,15 K e 1 atm) e, portanto, serão desconsideradas as parcelas físicas da exergia.

3.1.10. Cálculo da exergia para o biogás

Para estimar a exergia do biogás produzido nas lagoas anaeróbicas, os gases são considerados como uma mistura de gases ideais e a exergia é calculada segundo a **Equação 5**. A composição do biogás é apresentada na **Tabela 16**. Para estimar a exergia química específica do biogás em termos de [kJ/kg]: se divide a exergia química do biogás em termos de [kJ/kmol] pelo peso molecular do biogás que segundo as frações molares e o peso molecular de cada componente da **Tabela 16** é 25,83 kg/kmol.

Tabela 16. Composição do biogás

Composto	Composição do biogás [%molar] ^a	Fração molar	Peso molecular [kg/kmol]	Peso molecular ponderado [kg/kmol]	Exergia química molar padrão [kJ/kmol] ^b
CO ₂	35,0	0,35	44,01	15,40	19870
CH ₄	65,0	0,65	16,043	10,43	831650

^aChoo et al., (2011); ^bMoran et al., (2011)

3.1.11. Cálculo da exergia de compostos líquidos orgânicos C,H,O

O cálculo da exergia química para compostos como o óleo de palma cru e refinado, o óleo de palmiste cru, a glicerina e os ácidos graxos é fundamentado em Szargut, Morris e Steward, (1988) que baseia sua determinação na análise elementar do composto e seu poder calorífico inferior (PCI) segundo as **Equações 10 e 11**:

$$e_q = \beta * PCI \quad \text{Equação 10}$$

$$\beta = 1.0374 + 0.0159 * \frac{H}{C} + 0.0567 * \frac{O}{C} \quad \text{Equação 11}$$

Onde (e_q) é a exergia química específica em termos de [kJ/kg], (β) é a razão entre a exergia química padrão e o PCI para líquidos orgânicos C, H, O e (H/C) e (O/C) são às razões atômica dos elementos.

Dessa forma é calculada a exergia química do óleo de palma cru e refinado, do óleo de palmiste cru, dos ácidos graxos destilados e da glicerina purificada. Para estimar o conteúdo de hidrogênio, oxigênio e carbono destas substâncias e aplicar a **Equação 11**, elas serão consideradas como uma mistura ideal das triglicérides representativas no caso dos óleos e como uma mistura ideal dos ésteres constitutivos no caso do biodiesel. Para os ácidos graxos livres serão considerados os referenciados em Rincón e Martínez, (2009). A glicerina é considerada como uma substância pura.

Assim, na **Tabela 17**, é apresentada a conformação das triglicérides presentes no óleo de palma cru e refinado bem como o número de átomos e a fórmula molecular. Essa informação está baseada no perfil de triglicérides do óleo cru de palma colombiano segundo (Rincón; Martínez, 2009).

Tabela 17. Composição, número de átomos e fórmula molecular das triglicérides constitutivas do óleo de palma cru e refinado

Triglicéride ^a	Conteúdo [g/mL] ^a	Número de carbonos	Número de hidrogênios	Número de oxigênios	Fórmula molecular
MPP	0,35	49	94	6	C ₄₉ H ₉₄ O ₆
PPP	1,33	51	98	6	C ₅₁ H ₉₈ O ₆
PPS	0,31	53	102	6	C ₅₃ H ₁₀₂ O ₆
POP	23,13	53	100	6	C ₅₃ H ₁₀₀ O ₆
POS	4,14	55	104	6	C ₅₅ H ₁₀₄ O ₆
SOS	0,19	57	108	6	C ₅₇ H ₁₀₈ O ₆
MLP	1,22	51	90	6	C ₅₁ H ₉₀ O ₆
PLP	15,78	53	98	6	C ₅₃ H ₉₈ O ₆
POO	18,8	55	102	6	C ₅₅ H ₁₀₂ O ₆
SOO	2,1	57	106	6	C ₅₇ H ₁₀₆ O ₆
PLO	17,16	55	100	6	C ₅₅ H ₁₀₀ O ₆
OOO	3,02	57	104	6	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆
PLL	7,86	55	98	6	C ₅₅ H ₉₈ O ₆
OLL	1,41	57	100	6	C ₅₇ H ₁₀₀ O ₆
OOL	3,22	57	102	6	C ₅₇ H ₁₀₂ O ₆

M = mirístico (C14, saturado); P = palmítico (C16, saturado); S = esteárico (C18, saturado);

O = oleico (C18:1); L = linoleico (C18:2)

^aRincón e Martínez, (2009)

Para calcular a composição molar da mistura de triglicérides é levado em conta o peso molecular e o conteúdo de cada triglicéride segundo a **Tabela 17**, assumindo 1 mL de mistura. Na **Tabela 18** são apresentados os resultados.

Tabela 18. Composição molar das triglicérides constitutivas do óleo de palma cru e refinado

Triglicéride	Conteúdo [g/mL]	Fórmula molecular	Peso molecular [g/mol]	Número de moles	Composição molar [%]
MPP	0,35	C ₄₉ H ₉₄ O ₆	779	0,0004491	0,38
PPP	1,33	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	807	0,0016474	1,40
PPS	0,31	C ₅₃ H ₁₀₂ O ₆	835	0,0003711	0,31
POP	23,13	C ₅₃ H ₁₀₀ O ₆	833	0,0277545	23,55
POS	4,14	C ₅₅ H ₁₀₄ O ₆	861	0,0048060	4,08
SOS	0,19	C ₅₇ H ₁₀₈ O ₆	889	0,0002136	0,18
MLP	1,22	C ₅₁ H ₉₀ O ₆	799	0,0015264	1,30
PLP	15,78	C ₅₃ H ₉₈ O ₆	831	0,0189809	16,11
POO	18,8	C ₅₅ H ₁₀₂ O ₆	859	0,0218753	18,56
SOO	2,1	C ₅₇ H ₁₀₆ O ₆	887	0,0023663	2,01
PLO	17,16	C ₅₅ H ₁₀₀ O ₆	857	0,0200140	16,98
OOO	3,02	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885	0,0034107	2,89
PLL	7,86	C ₅₅ H ₉₈ O ₆	855	0,0091889	7,80
OLL	1,41	C ₅₇ H ₁₀₀ O ₆	881	0,0015997	1,36
OOL	3,22	C ₅₇ H ₁₀₂ O ₆	883	0,0036449	3,09
Total	--	--	--	0,1178488	100

Na **Tabela 19** são apresentadas as triglicérides que conformam o óleo de palmiste bem como a composição molar o número de átomos e a fórmula molecular de cada triglicéride. Na **Tabela 20** são apresentados os ácidos graxos mais comumente obtidos no processo de refinação segundo Rincón e Martinez, (2009), além da composição molar o número de átomos e a fórmula molecular de cada ácido. Na **Tabela 21** é apresentada a glicerina (sustância pura), o número de átomos e sua fórmula molecular. Finalmente na **Tabela 22** são apresentados os ésteres que constituem o biodiesel bem como a composição molar o número de átomos e a fórmula molecular de cada éster.

Tabela 19. Composição molar, número de átomos e fórmula molecular das triglicérides constitutivas do óleo de palmiste

Triglicéride ^a	Composição molar [%] ^a	Número de carbonos	Número de hidrogênios	Número de oxigênios	Fórmula molecular
Caprilico	3,28	27	50	6	C ₂₇ H ₅₀ O ₆
Caprico	2,05	33	62	6	C ₃₃ H ₆₂ O ₆
Laurico	47,21	39	74	6	C ₃₉ H ₇₄ O ₆
Mirístico	15,65	45	86	6	C ₄₅ H ₈₆ O ₆
Palmitico	7,92	51	98	6	C ₅₁ H ₉₈ O ₆
Estearico	3,02	57	110	6	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆
Behénico	0,36	69	134	6	C ₆₉ H ₁₃₄ O ₆
Lignocérico	0,18	75	146	6	C ₇₅ H ₁₄₆ O ₆
Palmitoleico	0,67	51	92	6	C ₅₁ H ₉₂ O ₆
Oleico	16,45	57	104	6	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆
Linoleico	2,61	57	98	6	C ₅₇ H ₉₈ O ₆
Linolenico	0,59	57	92	6	C ₅₇ H ₉₂ O ₆
Total	100	--	--	--	--

^aBetiku et al., (2016)

Tabela 20. Composição molar, número de átomos e fórmula molecular dos ácidos graxos destilados

Ácido ^a	Composição molar [%] ^a	Número de carbonos	Número de hidrogênios	Número de oxigênios	Fórmula molecular
Ácido Palmítico	43,40	16	32	2	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Ácido Oleico	40,00	18	34	2	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Ácido Estearico	4,80	18	36	2	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Ácido Linoleico	10,50	18	32	2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Ácido Mirístico	1,30	14	28	2	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Total	100	--	--	--	--

^aRincón; Martinez, (2009)

Tabela 21. Composição da glicerina

Composto	Número de carbonos	Número de hidrogênios	Número de oxigênios	Fórmula molecular
Glicerina	3	8	3	C ₃ H ₈ O ₃

Tabela 22. Composição molar, número de átomos e fórmula molecular dos ésteres constitutivos do biodiesel

Éster ^a	Composição molar [%] ^a	Número de carbonos	Número de hidrogênios	Número de oxigênios	Fórmula molecular
Éster do ácido Palmítico	43,40	17	34	2	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
Éster do ácido Oleico	40,00	19	36	2	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
Éster do ácido Esteárico	4,80	19	38	2	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
Éster do ácido Linoleico	10,50	19	34	2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
Éster do ácido Mirístico	1,30	15	30	2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
Total	100	--	--	--	--

^aRincón; Martínez, (2009)

Levando em consideração que os óleos, os ácidos e o biodiesel serão assumidos como uma mistura ideal homogênea, o peso molecular e a fórmula molecular (C_mH_nO_p) associada a cada uma dessas substâncias são determinados segundo as **Equações 12 – 15**:

$$PM = \sum_{i=1}^n x_i * [(12,01 * N_C) + (1,008 * N_H) + (15,99 * N_O)]_i \quad \text{Equação 12}$$

$$m = \sum_i x_i * N_{Ci} \quad \text{Equação 13}$$

$$n = \sum_i x_i * N_{Hi} \quad \text{Equação 14}$$

$$p = \sum_i x_i * N_{Oi} \quad \text{Equação 15}$$

Onde (*PM*) é o peso molecular em termos de [kg/kmol], (*x_i*) é a fração molar do componente *i*-ésimo, (*N_C*) é o número de átomos de carbono, (*N_H*) é o número de átomos de hidrogênio, (*N_O*) é o número de átomos de oxigênio, (12,01) é o peso molecular do carbono em termos de [kg/kmol], (1,008) é o peso molecular do hidrogênio em termos de [kg/kmol] e (15,99) é o peso molecular do oxigênio em termos de [kg/kmol].

Na **Tabela 23** são apresentados os pesos e as fórmulas moleculares calculadas dos óleos, os ácidos graxos, o biodiesel e a glicerina bem como os respectivos coeficientes β e poderes caloríficos inferiores (PCI) com os quais é estimada a exergia química de cada uma dessas substâncias segundo as **Equações 10 e 11**. Os resultados são apresentados no capítulo 4.

Tabela 23. Pesos, fórmulas moleculares, coeficiente β e PCI do óleo de palma cru e refinado, do óleo de palmiste, dos ácidos graxos destilados, do biodiesel e da glicerina

Substância	Peso Molecular [kg/kmol]	Fórmula Molecular	β	PCI
Óleo de palma cru e refinado	849	C ₅₄ H ₁₀₁ O ₆	1,073	37,36 ^a
Óleo de palmiste	718	C ₄₅ H ₈₄ O ₆	1,075	40,00 ^b
Ácidos graxos destilados	270,3	C ₁₇ H ₃₃ O ₂	1,075	37,36 ^a
Biodiesel	284	C ₁₈ H ₃₅ O ₂	1,075	38,31 ^a
Glicerina	92,1	C ₃ H ₈ O ₃	1,137	14,30 ^c

^aMehta e Anand, (2009); ^bYusoff, (2006); ^cAlbarelli, Santos e Holanda, (2011)

3.1.12. Cálculo da exergia de compostos sólidos e líquidos C, H, O, N, S, A

A correlação de Szargut Morris e Steward, (1988) mencionada no item anterior e os resultados obtidos de sua aplicação são amplamente aceitados pelos investigadores. No entanto, Song et al., (2012) considerando que a correlação proposta por Szargut, Morris e Steward, (1988) apresenta inconvenientes, pois não leva em consideração para os combustíveis líquidos o efeito do nitrogênio, nem o efeito do enxofre para os combustíveis sólidos, propuseram a correlação da **Equação 16** com a qual é possível estimar a exergia química específica de compostos sólidos e líquidos:

$$e_q = 363.439 * C + 1075.633 * H - 86.308 * O + 4.147 * N + 190.798 * S - 21.1 * A$$

Equação 16

Onde (e_q) é a exergia química específica em [kJ/kg], (C, H, O, N, S) correspondem a o conteúdo porcentual de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre em base seca respectivamente e (A) corresponde as cinzas. A correlação da **Equação 16** pode ser aplicada para carvão, petróleo, biomassa e combustíveis sintéticos feitos a partir de carvão ou biomassa sempre que o conteúdo de C, H, O, N, S bem como as cinzas (A) se encontrem nas seguintes faixas: carbono (27,73% - 89,10%), hidrogênio (2,46% - 14,00%), oxigênio (1,10% - 46,92%), nitrogênio (0,00% - 9,27%), enxofre (0,01% - 5,54%), cinzas (0,00% - 51,96%).

Dessa forma, para o cálculo da exergia química dos produtos da biorrefinaria que possuam informação do conteúdo dos elementos anteriormente listados, será usada a correlação de Song et al., (2012), com o intuito de contornar o inconveniente mencionado por eles e aproveitar a correlação de exergia química proposta para ser usada nos produtos da biorrefinaria, para os quais não se dispõe do PCI.

Sendo assim, os cachos vazios, as cascas, a torta de palmiste, o bio-óleo, o biochar e o biosólido serão considerados biomassa e portanto, será aplicada a correlação da **Equação 16** para estimar a exergia química. Enquanto ao POME, será considerado como uma mistura de sólidos suspensos (que se assumem como biomassa) e água; dessa forma, a exergia química do POME corresponderá à exergia química dos sólidos suspensos, entanto que a exergia química da água será desprezada levando em consideração que não reage nem participa dos processos químicos que tem lugar dentro da biorrefinaria. Na **Tabela 24** são apresentados os conteúdos de C, H, O, N, S e cinzas de cada uma das substâncias relacionadas.

Tabela 24. Análise elementar dos fluxos considerados biomassa (base seca)

	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	S [%]	A [%]	Referência
Cachos Vazios	48,9	7,33	40,2	0	0,68	3,02	(Yan et al., 2005)
Fibra	50,3	7,07	36,3	0,42	0,63	5,33	
Cascas	53,8	7,2	36,3	0	0,51	2,21	
Torta de palmiste	50,1	6,9	38,2	2,4	0	2,4	(Ngo; Kim; Kim, 2011)
Bio-óleo	35,29	5,08	20,02	0,0113	0,1	0,37	(Chang, 2014)
Biochar	54,5	0	32,94	0	0	17,73	(Lee et al., 2017a)
Biosólido	43,07	4,72	27,25	6,15	0,7	0	(Suksong et al., 2017)
POME	44,56	5,85	28,77	1,95	0,38	0	

3.1.13. Cálculo da exergia dos cachos de fruta fresca

Com relação ao cálculo da exergia específica dos cachos de fruta fresca (CFF), esta foi estimada a partir da somatória das contribuições exergéticas de todos os componentes presentes, tendo em conta a sua composição mássica, a qual foi estabelecida a partir dos rendimentos

mássicos dos potenciais produtos/coprodutos que podem ser obtidos durante a conversão física dos CFF, conforme mostrado na **Tabela 25**. No entanto, para o cálculo da exergía específica dos CFF foram desconsideradas as suas impurezas (principalmente aquelas relacionadas com os lodos e argilas provenientes da cultura e colheita da fruta) devido a sua baixa contribuição em termos exergéticos, toda vez que estas impurezas compõem-se de material inorgânico.

Por outra parte é importante salientar que os rendimentos mássicos apresentados na **Tabela 25** desconsideram as perdas de material (principalmente fibra, cascas, amêndoas e óleo) associadas ao processamento dos CFF, as quais são arrastadas pelos efluentes gerados durante a extração física do óleo de palma cru e palmiste. Levando em consideração a relevância destas perdas, que correspondem ao denominado POME tornam-se chaves para o balanço de exergía da biorrefinaria de palma de azeite. Assim, o cálculo final da exergía específica dos CFF além de considerar as exergias específicas dos seus componentes e sua composição mássica hipotética, também leva em conta a exergía específica associada às perdas referidas (equivalente à exergía específica do POME produzido durante a extração de óleo de palma), bem como a umidade dos CFF (definida em torno de 20%).

Tabela 25. Composição dos cachos de fruta fresca (CFF)

Componente	Umidade	kg/kg CFF (Base úmida)	Referências
Óleo de palma cru	0,1%	0,210	(Rincón; Martinez, 2009)
Óleo de palmiste cru	0,5%	0,080	(Ibrahim et al., 2003)
Cachos de fruta vazios	57,2%	0,230	(Fauzianto, 2014)
Fibra	37,2%	0,145	(Fauzianto, 2014)
Cascas	21,4%	0,065	
Torta de palmiste	0,0%	0,035	(Ngo; Kim; Kim, 2011)
Impurezas	0,0%	0,235	Calculo autora
TOTAL	-	1,0	-

3.2. Avaliação do ciclo de vida da biorrefinaria

Para realizar o estudo de ACV da biorrefinaria serão definidos o objetivo e o escopo, os métodos de alocação, a metodologia de avaliação de impacto e o inventário. Os resultados da avaliação do impacto serão apresentados no capítulo 4.

3.2.1. Definição do objetivo e escopo

- **Objetivo:** realizar a avaliação do ciclo de vida dos produtos obtidos na biorrefinaria de azeite de palma hipotética com o intuito de estabelecer a pegada de carbono de cada produto do berço ao portão da biorrefinaria.
- **Unidade funcional:** a unidade funcional é definida como 1 tonelada de cachos de fruta fresca (1 t CFF).
- **Limites do sistema:** a **Figura 15** mostra os limites do sistema

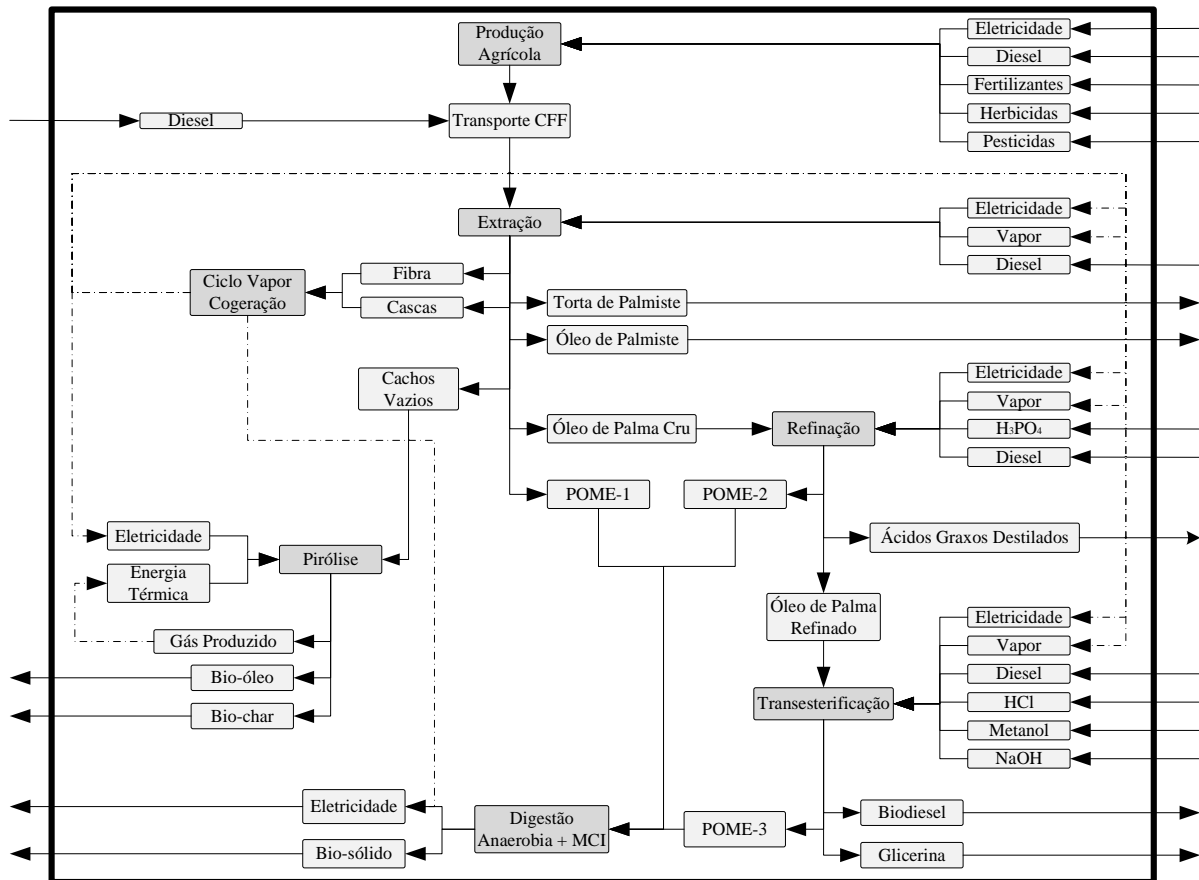


Figura 15. Limites do sistema da biorrefinaria de palma de azeite

3.2.2. Definição dos métodos de alocação

No cumprimento dos objetivos da dissertação, o estudo de ACV da biorrefinaria será levado a cabo utilizando os métodos de alocação chamados de tradicionais, que são aqueles que a norma ISO 14044(2006) recomenda utilizar. Igualmente, com base na termoeconomia será definido o coeficiente de alocação do custo exergético para cada produto e finalmente através de uma abordagem exergoambiental serão distribuídos os encargos ambientais a cada produto obtido na biorrefinaria. Nas seções seguintes são definidos os métodos de alocação.

3.2.2.1. Métodos de alocação tradicionais

Estes métodos são a expansão dos limites do sistema e os métodos de alocação mássico, econômico, energético e exergético.

- **Expansão dos limites do sistema.** Neste caso a ACV da biorrefinaria será levada a cabo realizando a alocação por meio da expansão do sistema, escolhendo em cada processo um produto principal e considerando os restantes produtos como co-produtos que irão substituir produtos do mercado que possuam uma finalidade (uso-aplicação) semelhante. Dessa forma, na **Tabela 26** são apresentados os que foram considerados como produtos principais em cada processo bem como os co-produtos e os produtos alternativos que serão considerados como deslocados do mercado (produtos evitados). Sendo assim, o biodiesel e bio-óleo tornassem os principais produtos da biorrefinaria, levando em conta que os demais produtos considerados como principais em cada processo são insumos de algum outro processo dentro da biorrefinaria e, portanto, são consumidos em sua totalidade.

Tabela 26. Co-produtos e produtos que são deslocados do mercado

Processo	Produto principal	Co-produtos	Produto deslocado no mercado
Extração	Óleo cru de palma	Óleo de palmiste	Óleo de palmiste (Malásia)
		Torta de palmiste	Torta de palmiste (Malásia)
Refinação	Óleo de palma refinado	Ácidos graxos destilados	Ácidos graxos destilados (planta Holanda)
Transesterificação	Biodiesel	Glicerina pura	Glicerina do mercado
Digestão anaeróbia	Biogás	Biosólido	Melhorador do solo
Ciclo a vapor	Eletricidade total gerada no ciclo	Eletricidade líquida do ciclo	Eletricidade da rede brasileira
Pirólise	Bio-óleo	Biochar	Biochar genérico no mercado

- **Métodos de alocação mássico, econômico, energético e exerético.** Na **Tabela 27** são definidos os coeficientes de alocação que serão utilizados para distribuir os encargos ambientais entre os produtos obtidos em cada processo segundo as **Equações 17 – 20**. Para os coeficientes mássicos e energéticos, os valores utilizados para seu cálculo serão tomados do balanço de massa e energia da biorrefinaria bem como dos valores do Poder Calorífico Inferior (PCI) da **Tabela 28**. Para o cálculo do coeficiente de alocação energético tanto do vapor de media pressão (20 bar) quanto do vapor de baixa pressão (4 bar), foram levados em conta as suas entalpias específicas, que correspondem aos valores de 2,85 e 2,74 kJ/kg, respectivamente. Isso devido a que o vapor não possui um conteúdo de energia química como um combustível convencional, por tanto foi considerada a energia térmica associada ao vapor a qual é caracterizada pela sua entalpia específica. Para o coeficiente exerético, os valores utilizados para seu cálculo correspondem aos obtidos mediante as **Equações 3, 4, 8, 9 e 15**. Para o coeficiente econômico, os valores usados para seu cálculo correspondem aos preços do mercado os quais são apresentados na **Tabela 29**.

Tabela 27. Coeficientes de alocação aplicados ao ACV da biorrefinaria

Coeficiente α		Comentário	Equação
Massa	$\alpha_i = \left[\frac{\dot{m}_i}{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i} \right] \cdot 100$	\dot{m}_i = Vazão mássica do produto i n = número de produtos considerados no sistema	Equação 17
Economia	$\alpha_i = \left[\frac{\dot{m}_i \cdot PR_i}{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot PR_i} \right] \cdot 100$	PR_i = Valor econômico ou preço do produto i	Equação 18
Energia	$\alpha_i = \left[\frac{\dot{m}_i \cdot PCI_i}{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot PCI_i} \right] \cdot 100$	PCI_i = Poder calorífico inferior do produto i	Equação 19
Exergia	$\alpha_i = \left[\frac{\dot{m}_i \cdot e_i}{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot e_i} \right] \cdot 100$	e_i = Exergia específica do produto i	Equação 20

Tabela 28. Valores de PCI utilizados para o cálculo dos coeficientes de alocação energéticos

Produto	PCI [MJ/kg]	Referência
Cachos de fruta fresca	20,43	Ponderado a partir dos PCI dos componentes
Torta de palmiste	16,97	(Razuan et al., 2010)
Óleo de palmiste	40,00	(Yusoff, 2006)
Óleo de palma cru	37,36	(Mehta; Anand, 2009)
Óleo de palma refinado	37,36	
Ácidos graxos destilados	37,36	
Biodiesel	38,31	
Glicerina	14,30	(Albarelli; Santos; Holanda, 2011)
Cascas	22,10	(Yan et al., 2005)
Fibra	20,60	
Cachos vazios	19,00	
Bio-óleo	17,85	(Abdullah; Sulaiman; Gerhauser, 2011)
Biochar	25,89	(Lee et al., 2017a)
Gás produzido	25,85	(Yang et al., 2006)
Biogás	20,48	(Yusoff, 2006)
Biosólido	14,82	(Suksong et al., 2017)

Tabela 29. Preços do mercado utilizados no cálculo do coeficiente de alocação económico

Produto	Preço unitário [USD/t] ou [USD/kWh]	Referência
Cachos de fruta fresca	141,4	(Malaysian Palm Oil Board, 2018a)
Torta de palmiste	119	(Malaysian Palm Oil Board, 2018b)
Óleo de palmiste	1263,75	(Index Mundi, 2018a)
Óleo de palma cru	679,25	(Index Mundi, 2018b)
Óleo de palma refinado	770	(ISTA Mielke GmbH, 2017)
Ácidos graxos destilados	616	(Palm Oil Analytics, 2018)
Biodiesel	1105,9	(Fedebiocombustibles, 2018)
Glicerina	555,75	(Oleoline, 2017)
Cascas	39,0	(Rozario, 2013)
Fibra	39,0	
Cachos vazios	39,0	
Bio-óleo	140	(Peryoga; Dewi Solikhah; Agus Raksodewanto, 2014)
Biochar	95,0	(IRENA, 2012)
Biogás	75,7	(Beddoes et al., 2007)
Biosólido	80,8	(Wei; Fan; Wang, 2001)
Vapor de 20 bar	2,40	(US EPA, 2007)
Vapor de 4 bar	2,40	
Eletricidade do ciclo cogeração	0,075	(IRENA, 2012)
Eletricidade do MCI	0,05	(Beddoes et al., 2007)

3.2.2.2. Método de alocação baseado na termoeconomia: custo exergético

Para definir o coeficiente de alocação baseado no custo exergético dos produtos é preciso definir a estrutura física da biorrefinaria de palma de azeite, a estrutura produtiva e finalmente definir o modelo termoeconómico que permita obter o custo exergético unitário dos produtos. Na **Figura 16** é apresentada a estrutura física da biorrefinaria e na **Tabela 30** são relacionados os fluxos físicos. Na **Figura 17** é apresentada a estrutura produtiva da biorrefinaria.

Tabela 30. Fluxos da estrutura física de biorrefinaria de palma de azeite

No.	Fluxo
1	Torta de palmiste
2	Óleo de palmiste cru
3	Óleo de palma cru
4	Casca
5	Fibra
6	POME-1
7	Cachos vazios
8	H ₃ PO ₄
9	Óleo de palma refinado
10	Ácidos graxos destilados
11	POME-2
12a	HCl
12b	NaOH
13	Metanol
14	Biodiesel
15	Glicerina
16	POME-3
17	Vapor 20 bar - Refinação
18	Vapor 20 bar – Transesterificação
19	Vapor 4 bar
20	W _{ciclo a vapor}
21	W _{extração}
22	W _{pirólise}
23	W _{digestão anaeróbia}
24	W _{transesterificação}
25	W _{refinação}
26	W _{REDE}
27	Biogás
28	Biosólido
29	W _{MCI}
30	Bio-óleo
31	Biochar
32	Gás produzido

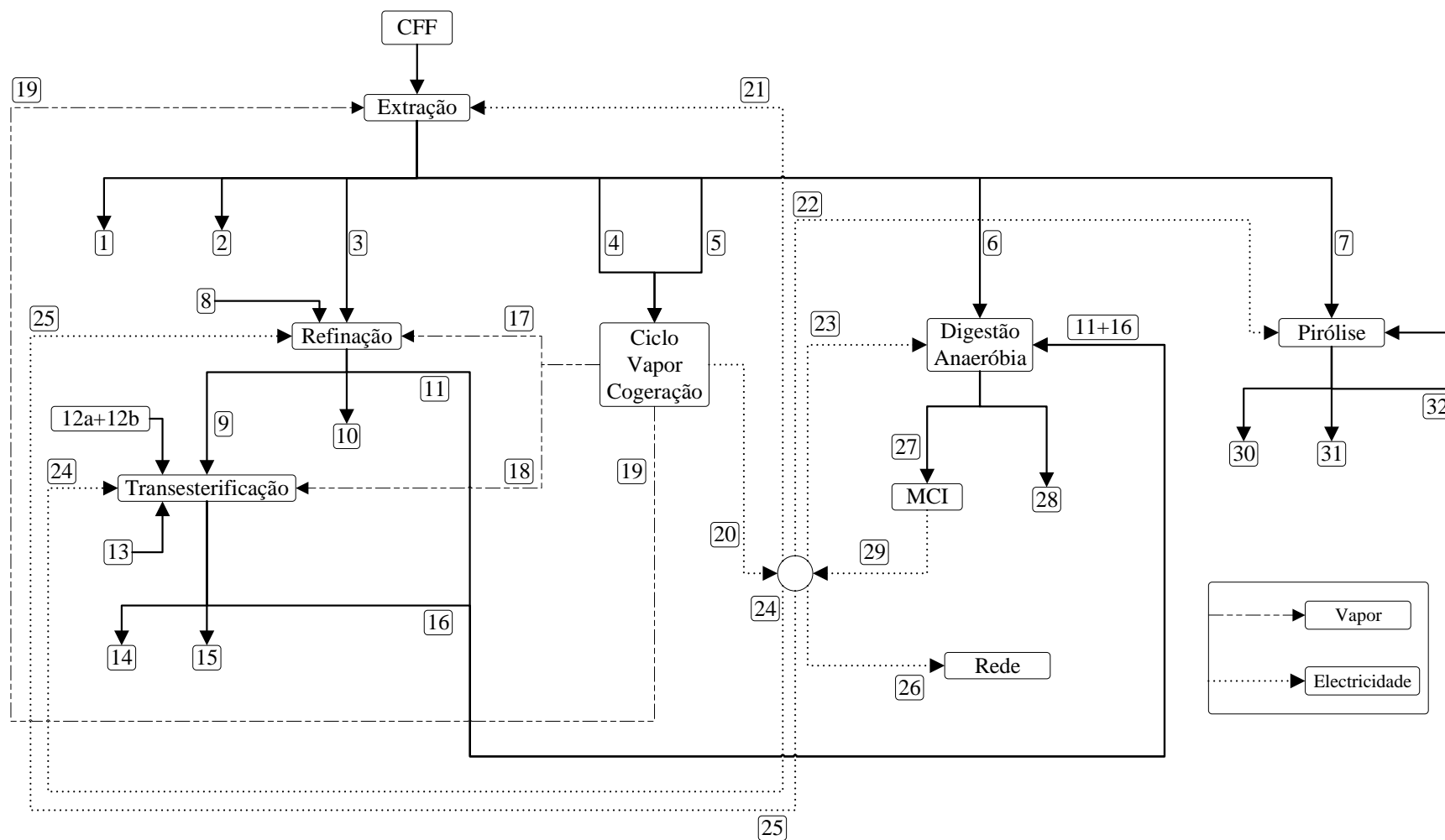


Figura 16. Estrutura física da biorrefinaria de palma de azeite

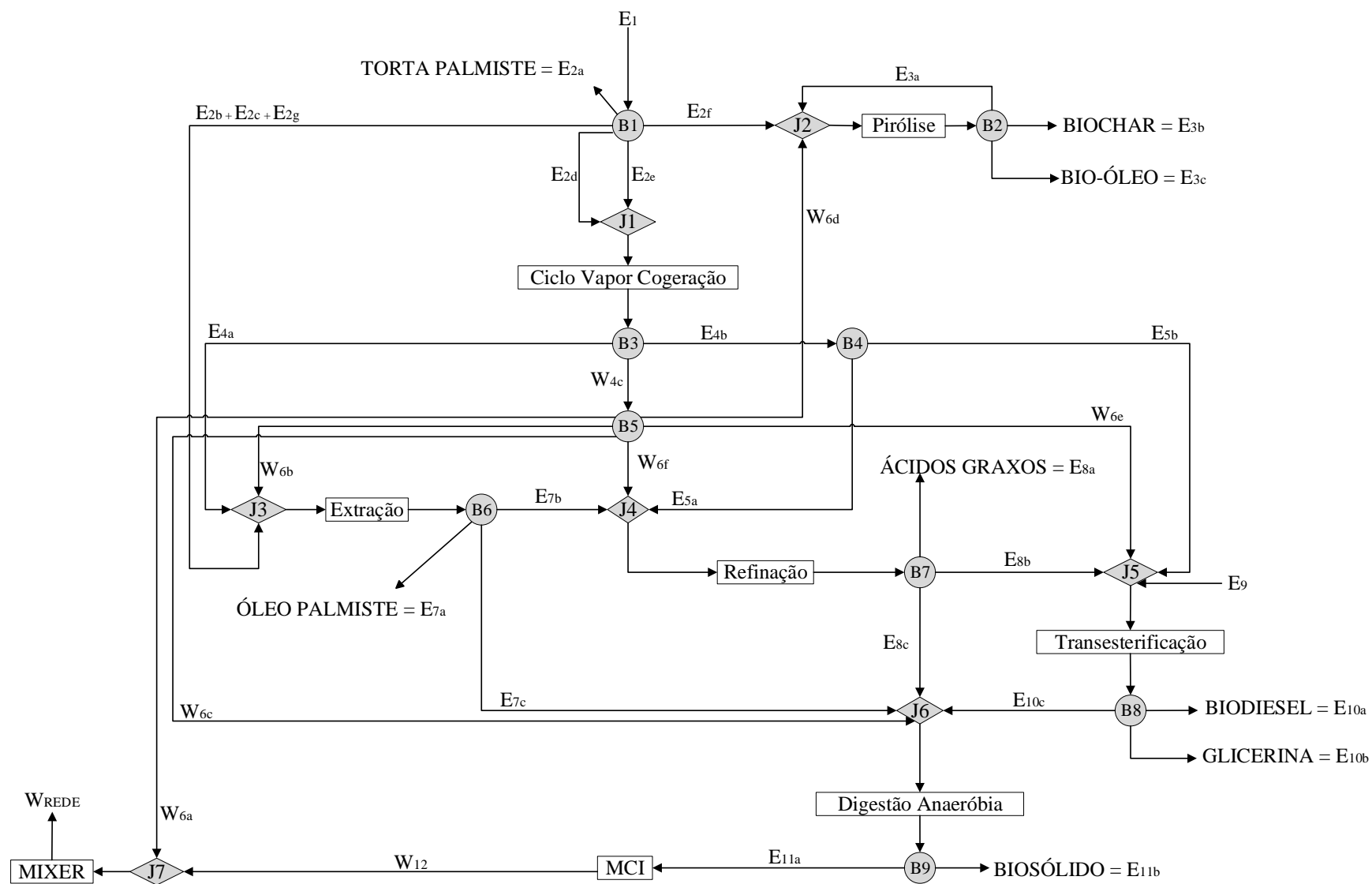


Figura 17. Estrutura produtiva da biorrefinaria de palma de azeite

A estrutura produtiva definida na **Figura 17** busca representar a função produtiva de cada processo que compõe a biorrefinaria de palma de azeite. Sendo assim, a estrutura produtiva foi construída com base no conceito de que cada processo possui um único produto e um único insumo definidos em termos de fluxos exergéticos. Devido a que todos os processos considerados na biorrefinaria possuem mais de um produto, eles apresentam bifurcações (B) na saída, entanto que os processos que possuem mais de um insumo apresentam junções (J) na entrada.

Além dos fluxos produtivos dos processos, estão presentes os fluxos de potência elétrica (W) e os fluxos de exergia dos produtos finais. Foi adicionada uma unidade fictícia chamada de MIXER com o intuito de unir a potência elétrica produzida no MCI e a potência elétrica líquida gerada pela cogeração e dessa forma ter um único produto referente à potência elétrica entregue na rede (W_{rede}).

Enquanto aos fluxos externos, eles correspondem à exergia do metanol e dos cachos de fruta fresca (CFF). É de salientar que foram desconsiderados como fluxos externos de exergia os ácidos fosfórico e clorídrico bem como o hidróxido de sódio, utilizados nos processos de refinação e transesterificação, devido a que o aporte de exergia química dessas substâncias inorgânicas não é significativo. Na **Tabela 31** são relacionados os fluxos da estrutura produtiva.

Com base na estrutura produtiva é definido o modelo termoeconômico segundo a **Equação 3**. A matriz de valorização interna está formada pelas exergias e potências dos fluxos correspondentes aos insumos e produtos de cada processo representado na estrutura produtiva. Será definido o Ambiente como uma unidade fictícia na matriz para indicar que a exergia dos CFF, das perdas de biomassa dos CFF no contabilizadas e do metanol sai do ambiente para o sistema. Para construir a matriz de valorização interna será levado em conta que todo fluxo de exergia ou potência que sai dos processos é positivo (+) e que todo fluxo de exergia ou potência que entra nos processos é negativo (-).

Enquanto ao vetor de valorização externa, considera a exergia que entra no sistema, ou seja, a exergia correspondente aos cachos de fruta fresca, as perdas de biomassa dos CFF no contabilizadas e ao metanol. Uma vez definidos estes dois elementos, é calculada a inversa da

matriz de valorização interna e multiplicada pelo vetor de valorização externa com o objetivo de calcular o custo exergético unitário dos fluxos. Na **Tabela 32** é apresentada a matriz de valorização interna e na **Tabela 33** o vetor de valorização externa. Os resultados dos custos exergéticos unitários dos fluxos são apresentados no capítulo 4.

Tabela 31. Relação de fluxos da estrutura produtiva da biorrefinaria de palma de azeite

Fluxo	Identificação
E ₁	Exergia dos cachos de fruta fresca
E _{2a}	Exergia da torta de palmiste
E _{2b}	Exergia do óleo de palmiste cru
E _{2c}	Exergia do óleo de palma cru
E _{2d}	Exergia da fibra
E _{2e}	Exergia das cascas
E _{2f}	Exergia dos cachos vazios
E _{2g}	Exergia associada às perdas
E _{3a}	Exergia do gás produzido
E _{3b}	Exergia do biochar
E _{3c}	Exergia do bio-óleo
E _{4a}	Exergia do vapor para o processo de extração
E _{4b}	Exergia do vapor para os processos de refinação + transesterificação
W _{4c}	Potência elétrica total gerada no ciclo vapor de contrapressão
E _{5a}	Exergia do vapor para o processo de refinação
E _{5b}	Exergia do vapor para o processo de transesterificação
W _{6a}	Potência elétrica líquida do ciclo vapor de contrapressão
W _{6b}	Potência elétrica requerida pelo processo de extração
W _{6c}	Potência elétrica requerida pelo processo de digestão anaeróbia
W _{6d}	Potência elétrica requerida pelo processo de pirólise
W _{6e}	Potência elétrica requerida pelo processo de transesterificação
W _{6f}	Potência elétrica requerida pelo processo de refinação
E _{7a}	Exergia do óleo de palmiste
E _{7b}	Exergia do óleo de palma cru
E _{7c}	Exergia do POME-1
E _{8a}	Exergia dos ácidos graxos
E _{8b}	Exergia do óleo de palma refinado
E _{8c}	Exergia do POME-2
E ₉	Exergia do metanol
E _{10a}	Exergia do biodiesel
E _{10b}	Exergia da glicerina
E _{10c}	Exergia do POME-3
E _{11a}	Exergia do biogás
E _{11b}	Exergia do Biosólido
W ₁₂	Potência elétrica gerada pelo motor de combustão interna (MCI)
W _{REDE}	Potência elétrica líquida entregue à rede (potência líquida do ciclo vapor de cogeração + potência gerada com o MCI)

Tabela 32. Matriz de valorização interna da biorrefinaria de palma de azeite

	Ambiente	J2 + PIR	J1 + CVC	J3 + EXT	J4 + REF	J5 + TRST	J6 + DA	MCI	B3	B4	B5	B1	B2	B6	B7	B8	B9	J7 + MIX	
Ambiente	E1 + E9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
J2 + PIR	0	E3a + E3b + E3c	0	0	0	0	0	0	0	0	- W6d	- E2f	- E3a	0	0	0	0	0	
J1 + CVC	0	0	E5a + E5b + E4a + W4c	0	0	0	0	0	0	0	0	- E2d - E2e	0	0	0	0	0	0	
J3 + EXT	0	0	0	E2b + E2c + E7c	0	0	0	0	- E4a	0	- W6b	-E2b - E2c - E2g	0	0	0	0	0	0	
J4 + REF	0	0	0	0	E8a + E8b + E8c	0	0	0	0	- E5a	- W6f	0	0	- E7b	0	0	0	0	
J5 + TRST	-E9	0	0	0	0	E10a + E10b + E10c	0	0	0	- E5b	- W6e	0	0	0	- E8b	0	0	0	
J6 + DA	0	0	0	0	0	0	E11a + E11b	0	0	0	- W6c	0	0	- E7c	- E8c	- E10c	0	0	
MCI	0	0	0	0	0	0	0	W12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- E11a	0
B3	0	0	- E5a - E5b - E4a - W4c	0	0	0	0	0	E4a + E4b + W4c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B4	0	0	0	0	0	0	0	0	- E4b	E5a + E5b	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B5	0	0	0	0	0	0	0	0	-W4c	0	W6a + W6b + W6c + W6d + W6e + W6f	0	0	0	0	0	0	0	0
B1	-E1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E2a + E2b + E2c + E2d + E2e + E2f + E2g	0	0	0	0	0	0	0
B2	0	-E3a - E3b - E3c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E3a + E3b + E3c	0	0	0	0	0	0
B6	0	0	0	-E2b - E2c - E17c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E7a + E7b + E7c	0	0	0	0	0
B7	0	0	0	0	- E8a - E8b - E8c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E8a + E8b + E8c	0	0	0	0
B8	0	0	0	0	0	- E10a - E10b - E10c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E10a + E10b + E10c	0	0	0
B9	0	0	0	0	0	0	- E11a - E11b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E11a + E11b	0
J7 + MIX	0	0	0	0	0	0	0	- W12	0	0	- W6a	0	0	0	0	0	0	0	WREDE

PIR=pirólise; CVC=ciclo vapor cogeração; EXT=extração; REF=refinação; TRST=transesterificação; DA=digestão anaeróbia; MCI=motor combustão interna; MIX=mixer; J=junção; B=bifurcação

Tabela 33. Vector de valorização externa da biorrefinaria de palma de azeite

	Vector Valorização Externa
Ambiente	E1 + E9
J2 + PIR	0
J1 + CVC	0
J3 + EXT	0
J4 + REF	0
J5 + TRST	0
J6 + DA	0
MCI	0
B3	0
B4	0
B5	0
B1	0
B2	0
B6	0
B7	0
B8	0
B9	0
J7 + MIX	0

PIR=pirólise; CVC=ciclo vapor cogeração; EXT=extração; REF=refinação; TRST=transesterificação; DA=digestão anaeróbia; MCI=motor combustão interna; MIX=mixer; J=junção; B=bifurcação

- *Custo exergético*: uma vez estimado o custo exergético unitário de cada fluxo que compõe a biorrefinaria de palma de azeite em termos de $[MW_{\text{combustível}}/MW_{\text{produto}}]$, se calculam os custos exergéticos dos fluxos em termos de $[MW_{\text{combustível}}]$, levando em consideração que $MW_{\text{combustível}}$ refere-se à exergia dos cachos de fruta fresca e do metanol (exergia que entra no sistema). Dessa forma, o custo exergético unitário é multiplicado pela exergia total de cada fluxo obtendo o custo exergético. Finalmente, o coeficiente de alocação baseado no custo exergético é calculado segundo a **Equação 21**.

$$\alpha_i = \left[\frac{CE_i}{\sum_{i=1}^n CE_i} \right] \cdot 100 \quad \text{Equação 21}$$

Onde (α_i) é o coeficiente de alocação, (CE_i) é o custo exergético do produto (i) e (n) é o número de produtos considerados no sistema.

3.2.3. Inventario de emissões

Nas seguintes tabelas serão relacionadas as emissões de cada processo que compõe a biorrefinaria hipotética e que serão levadas em conta na ACV. Na **Tabela 35** são apresentadas as emissões ao ar, água e solo correspondentes à etapa de cultivo da palma de azeite.

Tabela 34. Emissões da etapa de cultivo da palma de azeite

Emissões para o Ar	Valor	Unidade	Referência
Amônia – NH ₃	0,324	kg/t CFF	(Choo et al., 2011)
N ₂ O	0,190	kg/t CFF	
NO	0,060	kg/t CFF	
N ₂	0,516	kg/t CFF	
Glifosato	0,0667	kg/t CFF	
Metsulforon-methyl	0,019	kg/t CFF	
Glufosinato de Amonio	0,265	kg/t CFF	
Paraquat	0,022	kg/t CFF	
CO ₂	6,167	kg/t CFF	Calculadas utilizando os fatores de emissão estimados pela EPA (US EPA, 1996)
CO	0,036	kg/t CFF	
NO _x	0,165	kg/t CFF	
SO _x	0,011	kg/t CFF	
Material Particulado -PM10	0,012	kg/t CFF	
Emissões para a Água	Valor	Unidade	(Choo et al., 2011)
Nitratos	2,580	kg/t CFF	
Fostatos	0,046	kg/t CFF	
Glifosatos	0,0667	kg/t CFF	
Metsulforon-methyl	0,019	kg/t CFF	
Carbofuranos	0,0045	kg/t CFF	
Glufosinato de Amonio	0,265	kg/t CFF	
Paraquat	0,022	kg/t CFF	
Emissões para o Solo	Valor	Unidade	
Glifosatos	0,0667	kg/t CFF	
Metsulforon-methyl	0,019	kg/t CFF	
Carbofuranos	0,0045	kg/t CFF	
Glufosinato de Amonio	0,265	kg/t CFF	
Methamidophos	0,0056	kg/t CFF	
Paraquat	0,022	kg/t CFF	

As emissões correspondentes a CO₂, CO, NO_x, SO_x e material particulado associadas à combustão do diesel num motor de combustão interna (MCI) foram calculadas utilizando fatores de emissão estimados pela EPA (US EPA, 1996), levando em consideração o consumo do diesel de cada processo referenciado no capítulo 2, seu PCI e densidade além da eficiência elétrica do motor. Na **Tabela 36** são apresentados os respectivos fatores de emissão usados para um MCI a diesel em termos de g de poluente por kWh de energia elétrica produzida.

Tabela 35. Fatores de emissão – diesel

Fatores de Emissão -Diesel	Valor	Unidade	Referência
CO ₂	704,0	g/kWh	(US EPA, 1996)
CO	4,060	g/kWh	
NO _x	18,80	g/kWh	
SO _x	1,250	g/kWh	
Material Particulado -PM10	1,340	g/kWh	
Eficiência Elétrica do Motor	0,36	EE/Fuel	(Rodrigues et al., 2014)
PCI diesel	44,0	MJ/kg	
Densidade diesel	0,840	kg/L	

Segundo o anterior, na **Tabela 37** são apresentadas as emissões do processo de extração do óleo de palma, as quais correspondem ao uso do MCI como respaldo para a geração de eletricidade.

Tabela 36. Emissões do processo de extração do óleo de palma

Emissões para o Ar	Valor	Unidade	Referência
CO ₂	2,004	kg/t CFF	Calculadas utilizando os fatores de emissão estimados pela EPA (US EPA, 1996)
CO	0,012	kg/t CFF	
NO _x	0,054	kg/t CFF	
SO _x	0,004	kg/t CFF	
Material Particulado -PM10	0,004	kg/t CFF	

CFF = cachos de fruta fresca

Nas **Tabelas 38 e 39** são apresentadas as emissões do processo de refinação do óleo de palma cru e do processo de transesterificação, respectivamente, as quais correspondem à combustão de diesel numa planta de geração elétrica de respaldo ou auxiliar, baseada num MCI. Para a

estimação destas emissões foram utilizados os fatores de emissão e características do MCI descritos previamente na **Tabela 36**.

Tabela 37. Emissões do processo de refinação do óleo de palma cru

Emissões para o Ar	Valor	Unidade	Referência
CO ₂	2,300	kg/t CFF	Calculadas utilizando os fatores de emissão estimados pela EPA (US EPA, 1996)
CO	0,013	kg/t CFF	
NO _x	0,061	kg/t CFF	
SO _x	0,004	kg/t CFF	
Material Particulado -PM10	0,004	kg/t CFF	

CFF = cachos de fruta fresca

Tabela 38. Emissões do processo de transesterificação do óleo de palma refinado

Emissões para o Ar	Valor	Unidade	Referência
CO ₂	6,133	kg/t CFF	Calculadas utilizando os fatores de emissão estimados pela EPA (US EPA, 1996)
CO	0,035	kg/t CFF	
NO _x	0,164	kg/t CFF	
SO _x	0,011	kg/t CFF	
Material Particulado -PM10	0,012	kg/t CFF	

CFF = cachos de fruta fresca

Na **Tabela 40** são apresentadas as emissões associadas ao processo de digestão anaeróbia dos efluentes líquidos-POME e da geração de eletricidade a partir do biogás por meio de um MCI interna. É importante esclarecer que as emissões da geração de eletricidade levam em consideração as emissões relacionadas com a operação contínua do motor (usando o biogás) e as emissões relacionadas com o arranque do motor para o qual se considera o uso de diesel.

Tabela 39. Emissões do processo de digestão anaeróbia do POME e geração de eletricidade a partir do biogás

Emissões para o Ar	Valor	Unidade	Referência
CO _{2 eq} da digestão anaeróbia	0,068	kg/t CFF	(Harsono; Grundmann; Soebronto, 2014)
CO _{2 eq} da geração de eletricidade	0,968	kg/t CFF	
CO _{2 eq} do start-up do MCI	0,095	kg/t CFF	

CFF = cachos de fruta fresca

Na **Tabela 41** são apresentadas as emissões do processo de pirólise dos cachos vazios. Em geral é considerada a produção de CH₄ e CO₂ assim: do total de CH₄ gerado pela pirólise é considerado que um 25% corresponde às emissões fugitivas e que o restante 75% é convertido em CO₂. Além disso, é considerada uma emissão de CO₂ devida ao processo de pirólise dos cachos. Tanto as emissões fugitivas de CH₄ quanto as emissões de CO₂ serão consideradas como de origem biogênico, pois são produzidas a partir de biomassa a qual fixa carbono por meio da fotossíntese consumindo CO₂ atmosférico durante seu crescimento, pelo que as emissões geradas durante sua conversão térmica se podem considerar de natureza neutra.

Tabela 40. Emissões da pirólise dos cachos vazios

Emissões ao Ar	Valor	Unidade	Referência
CH ₄ - Vazamento biogênico	4,117	kg/t CFF	(Kasivisvanathan et al., 2012)
CO ₂ Biogênico da combustão (CH ₄)	33,97	kg/t CFF	
CO ₂ Biogênico do Pirólise	49,84	kg/t CFF	
CO ₂ Biogênico Total	83,81	kg/t CFF	

CFF = cachos de fruta fresca

Enquanto à estimativa das emissões associadas ao ciclo a vapor de cogeração foram utilizados os valores médios dos fatores de emissão apresentados na **Tabela 42**. Esses fatores de emissão correspondem à geração de eletricidade usando biomassa como fonte de energia.

Tabela 41. Fatores de emissão da geração de eletricidade a partir de biomassa

Fatores de Emissão	Faixa valores	Valor meio	Unidade	Referência
CO ₂ eq	8,5 – 130	69,25	kg/MWh	(Turconi; Boldrin; Astrup, 2013)
NO _x	0,08 – 1,7	0,89	kg/MWh	
SO ₂	0,03 – 0,94	0,485	kg/MWh	

3.2.4. Avaliação do impacto

Nesta fase da ACV o inventário de entradas e saídas é transformado em indicadores de potenciais impactos ambientais. Como já foi mencionado, o software que será utilizado é o *SimaPro_v.8,0* criado pelo *Pre-consultants*, e o método selecionado para a avaliação do impacto

será o IMPACT 2002+, o qual foi criado pelo Instituto de Tecnologia Federal Suíço de Lausanne e corresponde a uma compilação das metodologias IMPACT 2002, Ec99, CML2001. Para avaliar o impacto foi selecionada a categoria denominada de Aquecimento Global e, portanto, os impactos serão estimados em termos de kg CO_{2-eq} por kg de produto da biorrefinaria. O método selecionado para a avaliação do impacto (IMPACT 2002+) tem a vantagem de permitir avaliar o impacto numa faixa de categorias mais ampla como a Eutrofização, a Acidificação aquática e terrestre, etc., o que pode ser realizado em trabalhos futuros.

3.3. Abordagem exergoambiental

A avaliação exergoambiental neste caso particular da biorrefinaria de palma de azeite consiste na alocação do potencial impacto ambiental total nos diferentes processos e fluxos considerados na biorrefinaria. O potencial impacto ambiental, neste caso a pegada de carbono total, será estimado por meio do software *SimaPro_v.8,0* utilizando os inventários e o método de avaliação de impacto que serão descritos nos itens 3.2.4 e 3.2.5. Com relação ao método de alocação, será utilizado o coeficiente de custo exergético definido no item anterior.

A distribuição de encargos ambientais em termos de CO_{2-eq} aos fluxos de exergia é realizada de forma análoga à atribuição dos custos exergéticos aos fluxos produtivos da biorrefinaria, onde a matriz de valorização interna é a mesma utilizada na estimação do custo exergético unitário apresentada na **Tabela 32**, enquanto o vetor de valorização externa continua tendo um único elemento como o apresentado na **Tabela 34**, porém ao invés de conter o valor das exergias que saem do ambiente para o sistema, contém o valor do fluxo das emissões totais calculadas com o software *SimaPro v.8,0* em termos de [kg CO_{2-eq}/h]. Dessa forma, ao multiplicar a inversa da matriz de valorização interna pelo vector de valorização externa assim definido, será obtido o custo ambiental unitário de cada fluxo produtivo em termos de [kg CO_{2-eq}/MWh_{produto}].

Finalmente, para determinar o impacto ambiental específico de cada fluxo da biorrefinaria em termos de [kg CO_{2-eq}/kg produto], é multiplicado o custo ambiental unitário [kg CO_{2-eq}/MWh_{produto}] pela exergia total de cada fluxo de [MW_{produto}], o qual permitirá obter seu custo ambiental em termos [kg CO_{2-eq}/h], seguidamente o custo ambiental individual é dividido pela

vazão mássica (em base úmida) em termos de [kg/h]. Assim, o valor do impacto ambiental específico obtido para cada fluxo será comparado com os indicadores estimados mediante a metodologia ACV, utilizando como métodos de alocação os tradicionais e o proposto nesta dissertação baseado no custo exerético. A análise e discussão dos resultados serão apresentados no capítulo 4.

Tabela 42. Vector de valorização externa da biorrefinaria de palma de azeite da análise exergoambiental

	Vector Valorização Externa
Ambiente	kg CO ₂ _eq /h
J2 + PIR	0
J1 + CVC	0
J3 + EXT	0
J4 + REF	0
J5 + TRST	0
J6 + DA	0
MCI	0
B3	0
B4	0
B5	0
B1	0
B2	0
B6	0
B7	0
B8	0
B9	0
J7 + MIX	0

PIR=pirólise; CVC=ciclo vapor cogeração; EXT=extração; REF=refinação; TRST=transesterificação; DA=digestão anaeróbia; MCI=motor combustão interna; MIX=mixer; J=junção; B=bifurcação

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo é apresentado o balanço de massa/energia da biorrefinaria, as exergias específica e total dos fluxos envolvidos no processo, os resultados referentes à estimação dos custos exergéticos unitários para todos os fluxos da biorrefinaria, bem como os custos ambientais unitários avaliados através da abordagem exergoambiental. Da mesma forma, são apresentados os coeficientes de alocação mássico, econômico, energético, exergético e de custo exergético calculados segundo a **Tabela 27** e a **Equação 21**, os quais foram utilizados na análise ACV da biorrefinaria. Uma vez apresentados todos esses resultados, é feita uma análise comparativa ressaltando as vantagens e desvantagens do uso dos diferentes métodos de alocação avaliados para realizar a distribuição dos encargos ambientais nos diferentes produtos da biorrefinaria.

4.1 Balanço de massa e energia da biorrefinaria

Considerando as condições de operação e as produtividades de cada processo que compõem a biorrefinaria, as quais foram descritas no capítulo 3, é apresentado na **Figura 18** e na **Tabela 43** o balanço de massa e os requerimentos energéticos para a biorrefinaria caso de estudo.

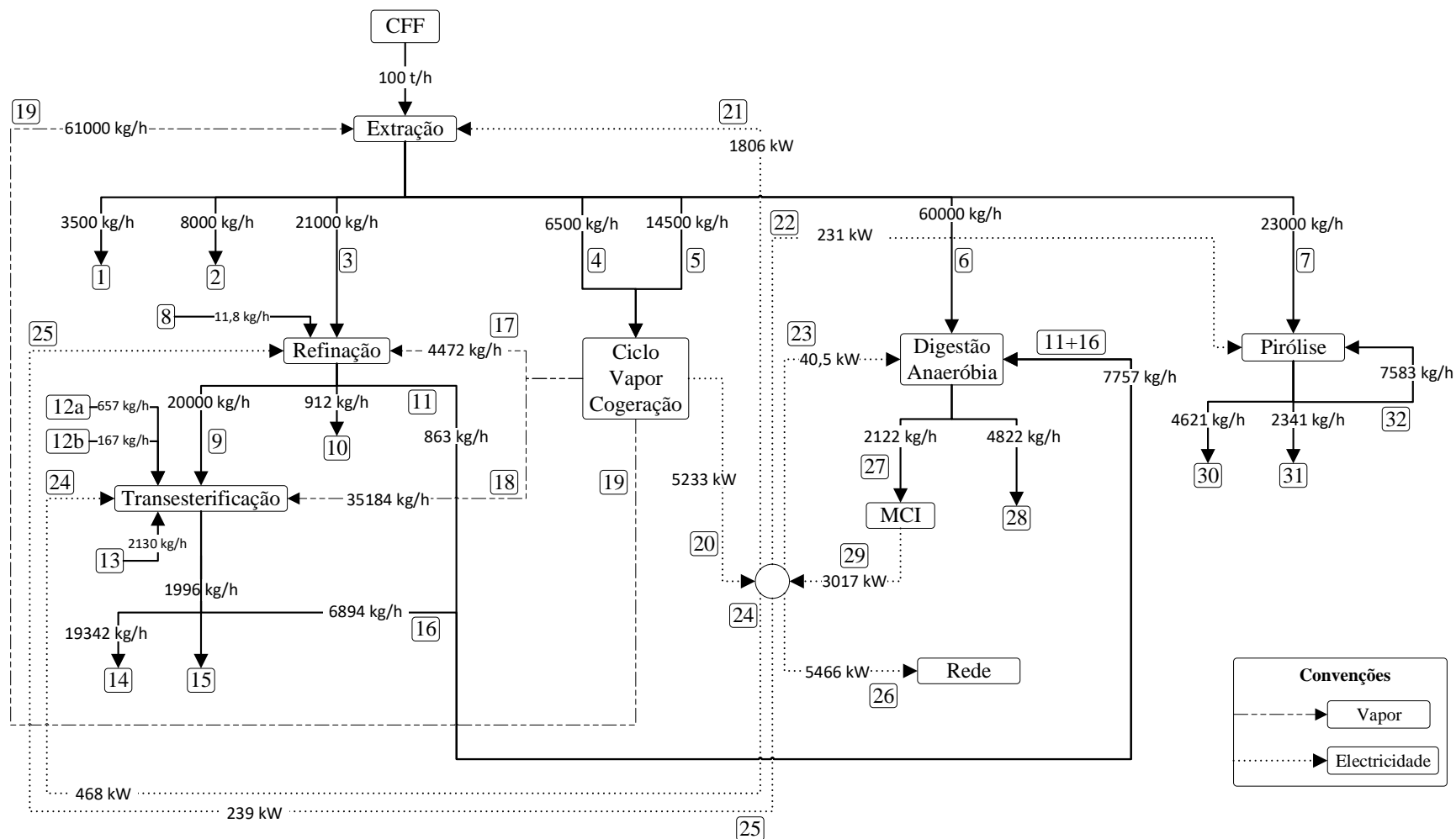


Figura 18. Balanço de massa e energia da biorrefinaria caso de estudo

Tabela 43. Balanço de massa e energia da biorrefinaria caso de estudo

No.	Fluxo	Vazão mássica (úmida)	Umidade [%]	Vazão mássica (seca)	Referência umidade
CFF	Cachos de fruta fresca	100000 kg/h	20%	22,21 kg/s	Calculo autora
1	Torta de palmiste	3500 kg/h	0,0%	0,97 kg/s	(Ngo; Kim; Kim, 2011)
2	Óleo de palmiste cru	8000 kg/h	0,13%	2,22 kg/s	(Ibrahim et al., 2003)
3	Óleo de palma cru	21000 kg/h	0,50%	5,80 kg/s	(Rincón; Martinez, 2009)
4	Cascas	6500 kg/h	21,4%	1,42 kg/s	(Fauzianto, 2014)
5	Fibra	14500 kg/h	37,2	2,53 kg/s	
6	POME-1	60000 kg/h	92,9%	1,19 kg/s	(Garcia-Nunez et al., 2016a)
7	Cachos de fruta vazios	23000 kg/h	57,2%	2,73 kg/s	(Fauzianto, 2014)
8	H ₃ PO ₄	11,8 kg/h	0,0%	3,3E10-3 kg/s	-
9	Óleo de palma refinado	20000 kg/h	0,10%	5,55 kg/s	(Gee, 2007)
10	Ácidos graxos destilados	912 kg/h	0,10%	0,25 kg/s	
11	POME-2	863 kg/h	92,9%	0,02 kg/s	(Garcia-Nunez et al., 2016a)
12a	HCl	657 kg/h	0,0%	0,1825 kg/s	-
12b	NaOH	167 kg/h	0,0%	0,0464 kg/s	-
13	Metanol	2130 kg/h	0,0%	0,592 kg/s	-
14	Biodiesel	19342 kg/h	0,05%	5,37 kg/s	(Reyes; Sierra; García-Nuñez, 2012)
15	Glicerina	1996 kg/h	6,50%	0,51 kg/s	(Quispe; Coronado; Carvalho, 2013)
16	POME-3	6894 kg/h	92,9%	0,14 kg/s	(Garcia-Nunez et al., 2016a)
17	Vapor 20 bar - Refinação	4472 kg/h	-	1,24 kg/s	-
18	Vapor 20 bar - Transesterificação	35184 kg/h	-	9,77 kg/s	-
19	Vapor 4 bar - Extração	61000 kg/h	-	16,94 kg/s	-
20	W _{ciclo a vapor}	5233 kW	-	5233 kW	-
21	W _{extração}	1806 kW	-	1806 kW	-
22	W _{pirólise}	231 kW	-	231 kW	-
23	W _{digestão anaeróbia}	40,5 kW	-	40,5 kW	-
24	W _{transesterificação}	468 kW	-	468 kW	-
25	W _{refinação}	239 kW	-	239 kW	-
26	W _{REDE}	5466 kW	-	5466 kW	5466 kW
27	Biogás	2122 kg/h	0,50%	0,59 kg/s	(Harsono; Grundmann; Soebronto, 2014)
28	Biosólido	4822 kg/h	74,4%	0,34 kg/s	(Santi et al., 2015)
29	W _{MCI}	3017 kW	-	3017 kW	-
30	Bio-óleo	4621 kg/h	24,3%	0,97 kg/s	(Chang, 2014)
31	Biochar	2341 kg/h	1,03%	0,64 kg/s	(Harsono et al., 2013)
32	Gás produzido	7583 kg/h	23,1%	1,62 kg/s	(Do; Lim; Yeo, 2014)

W = potência

4.2 Exergias dos fluxos da biorrefinaria

Na **Tabela 44** são apresentados os valores calculados da exergia específica e dos fluxos associados à estrutura produtiva da biorrefinaria segundo indicado nos itens 3.1.9 até 3.1.14. Para o cálculo da exergia dos fluxos foram levadas em conta as vazões mássicas na base seca.

Tabela 44. Exergias dos fluxos da estrutura produtiva da biorrefinaria

Fluxo		Exergia específica (base seca) [MJ/kg]	Exergia do fluxo [MW]
A	Exergia CFF desconsiderando as perdas	22,64	503,01
B	Exergia associada às perdas*	20,08	23,81
E ₁	Exergia dos cachos de fruta fresca	-	526,82
E _{2a}	Exergia da torta de palmiste	22,29	21,67
E _{2b} = E _{7a}	Exergia do óleo de palmiste cru	42,99	95,39
E _{2c} = E _{7b}	Exergia do óleo de palma cru	40,10	232,76
E _{2d}	Exergia da fibra	22,76	57,58
E _{2e}	Exergia das cascas	24,22	34,37
E _{2f}	Exergia dos cachos vazios	22,25	60,85
E _{2g}	Exergia associada às perdas	20,08	23,81
E _{3a}	Exergia do gás produzido	23,07	37,43
E _{3b}	Exergia do biochar	16,59	10,67
E _{3c}	Exergia do bio-óleo	16,57	16,11
E _{4a}	Exergia do vapor para o processo de extração	0,688	11,65
W _{4c}	Potência elétrica total gerada no ciclo vapor de contrapressão	-	5,233
E _{5a}	Exergia do vapor para o processo de refinação	0,936	1,16
E _{5b}	Exergia do vapor para o processo de transesterificação	0,936	9,14
W _{6a}	Potência elétrica líquida do ciclo vapor de contrapressão	-	2,449
W _{6b}	Potência elétrica requerida pelo processo de extração	-	1,806
W _{6c}	Potência elétrica requerida pelo processo de digestão anaeróbia	-	0,041

Continuação...

Fluxo		Exergia específica (base seca) [MJ/kg]	Exergia do fluxo [MW]
W _{6d}	Potência elétrica requerida pelo processo de pirólise	-	0,231
W _{6e}	Potência elétrica requerida pelo processo de transesterificação	-	0,468
W _{6f}	Potência elétrica requerida pelo processo de refinação	-	0,239
E _{7c}	Exergia do POME-1	20,08	23,81
E _{8a}	Exergia dos ácidos graxos	40,16	10,03
E _{8b}	Exergia do óleo de palma refinado	40,10	222,75
E _{8c}	Exergia do POME-2	20,08	0,34
E ₉	Exergia do metanol	22,44	13,27
E _{10a}	Exergia do biodiesel	41,17	220,96
E _{10b}	Exergia da glicerina	16,25	8,36
E _{10c}	Exergia do POME-3	20,08	2,73
E _{11a}	Exergia do biogas	21,13	12,41
E _{11b}	Exergia do biosólido	18,54	6,36
W ₁₂	W _{MCI}	-	3,017
W _{REDE}	Potência líquida entregue na rede elétrica	-	5,466

* Este fluxo corresponde à somatória das contribuições exergéticas dos compostos de óleo e carbono arrastadas pelos efluentes do processo de extração de óleo de palma, sendo numericamente igual à exergia específica do POME-1.

4.3 Custos exergéticos dos fluxos da biorrefinaria

Para o cálculo dos custos exergéticos dos fluxos envolvidos na biorrefinaria de palma de azeite através da metodologia descrita no capítulo 3, foi considerado o sistema de equações lineares descrito mediante as **Equações 22-39**. Da mesma forma foi levado em conta os fluxos de exergia apresentados previamente apresentados na **Tabela 44**, bem como os principais componentes definidos a partir da estrutura produtiva, sendo definidas 18 equações (correspondente aos componentes) e 18 incógnitas (referentes aos custos exergéticos unitários).

- **Componente: Ambiente**

$$C_1 \cdot (E_1 + E_9) = E_1 + E_9 = E_{amb} \quad \text{Equação 22}$$

- **Componente: J2 + PIR**

$$C_2 \cdot (E_{3a} + E_{3b} + E_{3c}) - (C_{11} \cdot W_{6d}) - (C_{12} \cdot E_{2f}) - (C_{13} \cdot E_{3a}) = 0 \quad \text{Equação 23}$$

- **Componente: J1 + CVC**

$$C_3 \cdot (E_{5a} + E_{5b} + E_{4a} + W_{4c}) - C_{12} \cdot (E_{2d} + E_{2e}) = 0 \quad \text{Equação 24}$$

- **Componente: J3 + EXT**

$$C_4 \cdot (E_{2b} + E_{2c} + E_{7c}) - (C_9 \cdot E_{4a}) - (C_{11} \cdot W_{6b}) - C_{12} \cdot (E_{2b} + E_{2c} + E_{2g}) = 0 \quad \text{Equação 25}$$

- **Componente: J4 + REF**

$$C_5 \cdot (E_{8a} + E_{8b} + E_{8c}) - (C_{10} \cdot E_{5a}) - (C_{11} \cdot W_{6f}) - (C_{14} \cdot E_{7b}) = 0 \quad \text{Equação 26}$$

- **Componente: J5 + TRST**

$$-(C_1 \cdot E_9) + C_6 \cdot (E_{10a} + E_{10b} + E_{10c}) - (C_{10} \cdot E_{5b}) - (C_{11} \cdot W_{6e}) - (C_{15} \cdot E_{8b}) = 0 \quad \text{Equação 27}$$

- **Componente: J6 + DA**

$$C_7 \cdot (E_{11a} + E_{11b}) - (C_{11} \cdot W_{6c}) - (C_{14} \cdot E_{7c}) - (C_{15} \cdot E_{8c}) - (C_{16} \cdot E_{10c}) = 0 \quad \text{Equação 28}$$

- **Componente: MCI**

$$(C_8 \cdot W_{12}) - (C_{17} \cdot E_{11a}) = 0 \quad \text{Equação 29}$$

- **Componente: B3**

$$-C_3 \cdot (E_{5a} + E_{5b} + E_{4a} + W_{4c}) + C_9 \cdot (E_{4a} + E_{4b} + W_{4c}) = 0 \quad \text{Equação 30}$$

- **Componente: B4**

$$-(C_9 \cdot E_{4b}) + C_{10} \cdot (E_{5a} + E_{5b}) = 0 \quad \text{Equação 31}$$

- **Componente: B5**

$$-(C_9 \cdot W_{4c}) + C_{10} \cdot (W_{6a} + W_{6b} + W_{6c} + W_{6d} + W_{6e} + W_{6f}) = 0 \quad \text{Equação 32}$$

- **Componente: B1**

$$-(C_1 \cdot E_1) + C_{12} \cdot (E_{2a} + E_{2b} + E_{2c} + E_{2d} + E_{2e} + E_{2f} + E_{2g}) = 0 \quad \text{Equação 33}$$

- **Componente: B2**

$$-C_2 \cdot (E_{3a} + E_{3b} + E_{3c}) + C_{13} \cdot (E_{3a} + E_{3b} + E_{3c}) = 0 \quad \text{Equação 34}$$

- **Componente: B6**

$$-C_4 \cdot (E_{2b} + E_{2c} + E_{17c}) + C_{14} \cdot (E_{7a} + E_{7b} + E_{7c}) = 0 \quad \text{Equação 35}$$

- **Componente: B7**

$$-C_5 \cdot (E_{8a} + E_{8b} + E_{8c}) + C_{15} \cdot (E_{8a} + E_{8b} + E_{8c}) = 0 \quad \text{Equação 36}$$

- **Componente: B8**

$$-C_6 \cdot (E_{10a} + E_{10b} + E_{10c}) + C_{16} \cdot (E_{10a} + E_{10b} + E_{10c}) = 0 \quad \text{Equação 37}$$

- **Componente: B9**

$$-C_7 \cdot (E_{11a} + E_{11b}) + C_{17} \cdot (E_{11a} + E_{11b}) = 0 \quad \text{Equação 38}$$

- **Componente: J7 + MIX**

$$-(C_8 \cdot W_{12}) - (C_{11} \cdot W_{6a}) + (C_{18} \cdot W_{REDE}) = 0 \quad \text{Equação 39}$$

A **Tabela 45** apresenta o vetor de valorização externa, bem como os valores dos custos exergéticos unitários $[C_i]$ obtidos para todos os fluxos (expressados em termos de $MW_{\text{combustível}}/MW_{\text{produto}}$), em concordância com os componentes definidos a partir da estrutura produtiva da biorrefinaria de palma de azeite. No entanto, para a avaliação dos custos exergéticos unitários foi necessário criar um sistema matricial de equações, composto principalmente por um vetor de valorização externa $[E_{amb}]$, o qual apresenta um único elemento correspondente à exergia total procedente do ambiente ($540,1 MW_{\text{combustível}}$). Adicionalmente, é levada em consideração uma matriz quadrada, que corresponde à matriz de valorização interna referente às exergias dos fluxos $[E_i]$, conforme mostrado na **Tabela 46**.

Tabela 45. Vector de valorização externa e de custo exergético unitário

Componente	Vector Valorização Externa [MW_{combustível}]	Vector Custo Exergético Unitário [MW_{combustível}/MW_{produto}]	Custo Exergético Unitário [C_i]
Ambiente	540,1	1,00	C ₁
J2 + PIR	0	2,30	C ₂
J1 + CVC	0	3,38	C ₃
J3 + EXT	0	1,13	C ₄
J4 + REF	0	1,15	C ₅
J5 + TRST	0	1,30	C ₆
J6 + DA	0	1,65	C ₇
MCI	0	6,79	C ₈
B3	0	3,38	C ₉
B4	0	3,38	C ₁₀
B5	0	3,38	C ₁₁
B1	0	1,00073	C ₁₂
B2	0	2,30	C ₁₃
B6	0	1,13	C ₁₄
B7	0	1,15	C ₁₅
B8	0	1,30	C ₁₆
B9	0	1,65	C ₁₇
J7 + MIX	0	5,26	C ₁₈

Tabela 46. Matriz de valorização interna da biorrefinaria de palma de azeite

	Ambiente	J2 + PIR	J1 + CVC	J3 + EXT	J4 + REF	J5 + TRST	J6 + DA	MCI	B3	B4	B5	B1	B2	B6	B7	B8	B9	J7 + MIX
Ambiente	540,09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
J2 + PIR	0	64,21	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,231	-60,85	-37,43	0	0	0	0	0
J1 + CVC	0	0	27,19	0	0	0	0	0	0	0	0	-91,95	0	0	0	0	0	0
J3 + EXT	0	0	0	351,95	0	0	0	0	-11,65	0	-1,81	-351,95	0	0	0	0	0	0
J4 + REF	0	0	0	0	233,13	0	0	0	0	-1,16	-0,24	0	0	-232,76	0	0	0	0
J5 + TRST	-13,27	0	0	0	0	232,05	0	0	0	-9,14	-0,47	0	0	0	-222,75	0	0	0
J6 + DA	0	0	0	0	0	0	18,77	0	0	0	-0,04	0	0	-23,81	-0,34	-2,73	0	0
MCI	0	0	0	0	0	0	0	3,02	0	0	0	0	0	0	0	0	-12,41	0
B3	0	0	-27,19	0	0	0	0	0	27,19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B4	0	0	0	0	0	0	0	0	-10,30	10,30	0	0	0	0	0	0	0	0
B5	0	0	0	0	0	0	0	0	-5,23	0	5,23	0	0	0	0	0	0	0
B1	-526,82	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	526,43	0	0	0	0	0	0
B2	0	-64,21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	64,21	0	0	0	0	0
B6	0	0	0	-351,95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	351,95	0	0	0	0
B7	0	0	0	0	-233,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	233,13	0	0	0
B8	0	0	0	0	0	-232,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	232,05	0	0
B9	0	0	0	0	0	0	-18,77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18,77	0
J7 + MIX	0	0	0	0	0	0	0	-3,02	0	0	-2,4485	0	0	0	0	0	0	5,47

PIR=pirólise; CVC=ciclo vapor cogeração; EXT=extração; REF=refinação; TRST=transesterificação; DA=digestão anaeróbia; MCI=motor combustão interna; MIX=mixer; J=junção; B=bifurcação.

Por outra parte a **Tabela 47** mostra os valores dos custos exergeticos para todos os fluxos envolvidos na biorrefinaria de palma de azeite (em termos de $MW_{\text{combustível}}$). Para isto foram utilizadas as exergias dos fluxos reportadas na **Tabela 44**, bem como os custos exergeticos unitários [C_i] previamente avaliados e indicados na **Tabela 45**.

Tabela 47. Custos exergeticos dos fluxos da biorrefinaria de palma de azeite

Fluxo da biorrefinaria	Custo Exergetico [$MW_{\text{combustível}}$]
Torta de palmiste	21,69
Óleo de palmiste cru	107,81
Óleo de palma cru	263,05
Fibra	57,62
Cascas	34,40
Cachos Vazios	60,90
Gás produzido	86,19
Perdas	23,82
Biochar	24,58
Bio-óleo	37,10
Vapor 4 bar - Extração	39,43
$W_{\text{ciclo vapor}}$	17,71
Vapor 20 bar – Refinação	3,93
Vapor 20 bar - Transesterificação	30,95
$W_{\text{extração}}$	6,11
$W_{\text{digestão anaeróbia}}$	0,14
$W_{\text{pirólise}}$	0,78
$W_{\text{transesterificação}}$	1,58
$W_{\text{refinação}}$	0,81
POME-1	26,90
Ácidos graxos destilados	11,52
Óleo de palma refinado	255,87
POME-2	0,39
Biodiesel	287,26
Glicerina	10,87
POME-3	3,55
Biogás	20,48
Biosólido	10,50
W_{MCI}	20,48
W_{REDE}	28,77

4.4 Avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria – Metodologia ACV

Nesta seção são apresentados os resultados do desempenho ambiental da biorrefinaria de palma de azeite através da metodologia ACV. Assim, foram estabelecidos os potenciais impactos ambientais para todos os produtos derivados da biorrefinaria, os quais são expressados em termos de kg CO₂ equivalente por kg de produto obtido. Para isto foram considerados diferentes coeficientes de alocação de encargos ambientais, visando identificar possíveis influências dos critérios de alocação sobre os índices de emissão de CO₂ equivalente para todos os produtos da biorrefinaria de palma de azeite.

4.4.1 Coeficientes de alocação utilizados na metodologia ACV

As **Tabelas 48-53**, mostram os coeficientes de alocação de encargos ambientais considerados para todos os processos intermediários da biorrefinaria de palma de azeite, tendo em conta diferentes critérios de alocação, entre eles: vazão mássica, valor econômico específico, valor calorífico (em termos do PCI), exergia e custos exergéticos associados aos fluxos envolvidos na biorrefinaria.

Tabela 48. Coeficientes de alocação no processo de extração de óleo de palma

Produto	% Massa	% Valor Econômico	% Energia	% Exergia	% Custo Exergético
Óleo de palma	27,3%	55,4%	47,3%	46,3%	48,1%
Óleo de palmiste	10,5%	39,3%	19,4%	19,0%	19,8%
Cachos vazios	30,1%	1,5%	11,4%	12,1%	11,2%
Fibra	19,0%	1,4%	11,4%	11,5%	10,6%
Cascas	8,5%	0,8%	6,9%	6,8%	6,3%
Torta de palmiste	4,6%	1,6%	3,6%	4,3%	4,0%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%

No caso particular do método de alocação de encargos ambientais baseado no custo exergético, observa-se que indiretamente são levadas em conta as irreversibilidades associadas aos processos intermediários da biorefinaria de palma de azeite, principalmente a extração/conversão do óleo de palma, bem como a conversão termoquímica da biomassa e efluentes residuais.

Tabela 49. Coeficientes de alocação no processo de refinação de óleo de palma

Produto	% Massa	% Valor Econômico	% Energia	% Exergia	% Custo Exergético
Óleo de palma refinado	95,7%	96,5%	95,7%	95,7%	95,7%
Ácidos graxos destilados	4,3%	3,5%	4,3%	4,3%	4,3%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%

Tabela 50. Coeficientes de alocação no processo de transesterificação de óleo de palma

Produto	% Massa	% Valor Econômico	% Energia	% Exergia	% Custo Exergético
Biodiesel	90,7%	95,1%	96,1%	96,4%	96,4%
Glicerina	9,3%	4,9%	3,9%	3,6%	3,6%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%

Tabela 51. Coeficientes de alocação no ciclo de cogeração de energia térmica e elétrica

Produto	% Massa	% Valor Econômico	% Energia	% Exergia	% Custo Exergético
W _{CVC}	0,0%	39,5%	5,9%	16,0%	14,7%
W _{REDE}	0,0%	36,2%	6,2%	16,7%	23,8%
Vapor 4 bar	60,6%	14,7%	52,4%	35,7%	32,6%
Vapor 20 bar	39,4%	9,6%	35,5%	31,6%	28,9%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%

Tabela 52. Coeficientes de alocação no processo de pirólise

Produto	% Massa	% Valor Econômico	% Energia	% Exergia	% Custo Exergético
Bio-óleo	31,8%	74,4%	22,8%	25,1%	25,1%
Gás Produzido	52,1%	0,0%	55,2%	58,3%	58,3%
Biochar	16,1%	25,6%	22,0%	16,6%	16,6%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%

Tabela 53. Coeficientes de alocação no processo de digestão anaeróbia

Produto	% Massa	% Valor Econômico	% Energia	% Exergia	% Custo Exergético
Biogás	30,6%	61,7%	70,3%	66,1%	66,1%
Biosólido	69,4%	38,3%	29,7%	33,9%	33,9%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%

4.4.2 Análise comparativa dos métodos de alocação tradicionais e termoeconômicos

Para a análise comparativa dos métodos alocação e sua influência no desempenho ambiental da biorrefinaria de palma de azeite, inicialmente foram classificados todos os produtos da biorrefinaria em três grupos denominados: (i) Derivados energéticos (biodiesel, bio-óleo e eletricidade), (ii) Suplementos agroindustriais (biosólido, biochar e torta de palmiste), (iii) Insumos da oleoquímica (óleo de palmiste, glicerina e ácidos graxos destilados).

Desta forma, na **Figura 19** se apresenta o índice de emissão de CO₂ equivalente para os derivados energéticos produzidos na biorrefinaria de palma de azeite considerando os diferentes critérios de alocação de encargos ambientais. Observou-se que o índice de emissão para a eletricidade variou entre 0,028 e 0,032 kg CO₂-eq/kWh quando foram considerados critérios de alocação baseados no valor econômico e no conteúdo energético, respectivamente. No entanto, a alocação baseada no método energético não leva em consideração a qualidade da energia, o que por sua vez poderia ser um método não adequado para sistema-produtos onde o incremento da

entropia e subsequente destruição da exergia (como consequências das irreversibilidades associadas ao processo) tornassem relevantes, caso particular de uma biorrefinaria de palma de azeite. Similarmente, o método mássico de alocação considera a vazão mássica associada à eletricidade como nula, o que se traduz num índice de emissão também nulo e, portanto, não seria o critério mais apropriado.

Por outra parte, quando foram levados em conta os métodos baseados na exergia e no custo exergético, verificou-se que o índice de emissão estimado para a eletricidade mudou entre 0,084 e 0,109 kg CO₂-eq/kWh, respectivamente, em concordância com os índices de emissão calculados por Turconi, Boldrin e Astrup, (2013) na faixa de 0,008 e 0,130 kg CO₂-eq/kWh, os quais analisaram um sistema de geração elétrica a partir de biomassa residual. Desta forma, infere-se que os critérios de exergia e de custo exergético poderiam ser mais apropriados para a alocação de encargos ambientais para este tipo de produto em particular.

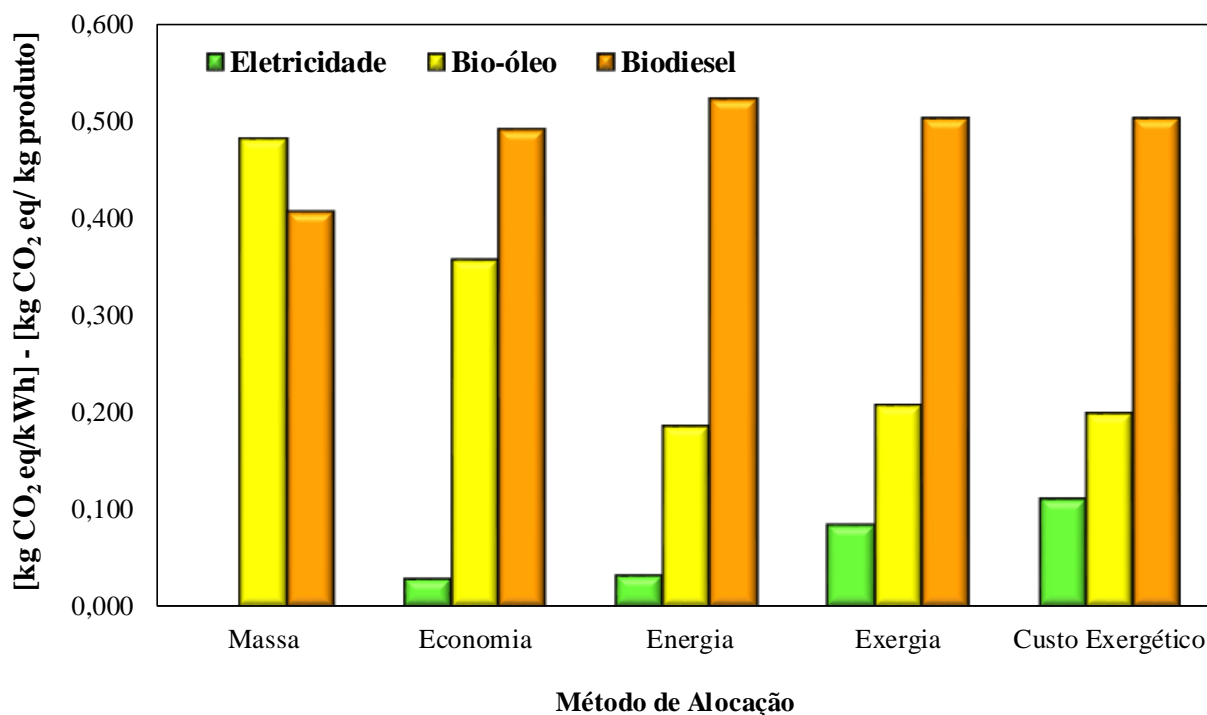


Figura 19. Índice de emissão de CO₂ equivalente para os derivados energéticos

Observou-se também que o bio-óleo mostrou um maior impacto ambiental (em termos de aquecimento global) quando foram considerados critérios de alocação de encargos ambientais baseados na vazão mássica e o valor econômico, obtendo-se um índice de emissão de 0,481 e 0,356 kg CO₂-eq/kg bio-óleo, respectivamente, mostrando uma variação de 30% com relação ao valor médio entre eles (0,419 kg CO₂-eq/kg bio-óleo). No entanto, quando foram considerados coeficientes de alocação baseados em critérios energéticos, exergéticos e termoeconômicos, a metodologia ACV mostrou um índice de desempenho ambiental menor para o bio-óleo (na faixa de 0,185 e 0,208 kg CO₂-eq/kWh) em comparação com os critérios mássicos e econômicos. Da mesma forma, foi observado uma variação de 12% em relação ao índice médio de emissão para estes três critérios (0,197 kg CO₂-eq/kg bio-óleo).

No caso particular do biodiesel, o índice de emissão obtido mediante a metodologia ACV apresentou um valor na faixa de 0,407 e 0,491 kg CO₂-eq/kg bio-óleo, considerando os critérios mássicos e econômicos, respectivamente, o qual indica uma porcentagem de variação em torno de 19% com relação ao valor médio de emissão entre estes dois métodos de alocação (0,449 kg CO₂-eq/kg biodiesel). No que diz respeito ao índice de emissão estimado sob critérios energéticos e termoeconômicos, observou-se uma variação significativamente menor (de 4%) em contraste com os métodos não energéticos. Isto tomando como referência um valor médio de emissão de 0,509 kg CO₂-eq/kg biodiesel.

Em termos gerais e considerando os resultados obtidos no desempenho ambiental para os derivados energéticos de biorrefinaria de palma de azeite, o método de alocação de encargos ambientais baseado na termoeconomia (particularmente nos custos exergéticos) mostrou maior compatibilidade com os métodos baseados no conteúdo energético e exergético dos fluxos. Adicionalmente, foi observada uma maior variação do índice de emissão de CO₂ equivalente baseado em conceitos termoeconômicos de alocação em relação ao índice de emissão avaliado sob critérios mássicos e econômicos.

Por outro lado, a **Figura 20** mostra o desempenho ambiental dos produtos da biorrefinaria de palma de azeite classificados como suplementos agroindustriais, tendo em conta os diferentes métodos de alocação de encargos ambientais na metodologia ACV. Considerado a baixa

produtividade do biosólido, baixo valor econômico no mercado e conteúdo energético (em termos de valor calorífico e exergético), bem como seu baixo custo exergético, observou-se que este produto apresentou um índice de emissão médio de 0,001 kg CO₂-eq/kg biosólido para todos os métodos de alocação avaliados, indicando que o biosólido derivado da digestão anaeróbia dos efluentes da biorrefinaria (considerados neste trabalho como resíduos e não como produtos intermediários) corresponde ao produto com menor impacto ambiental, particularmente na categoria de aquecimento global.

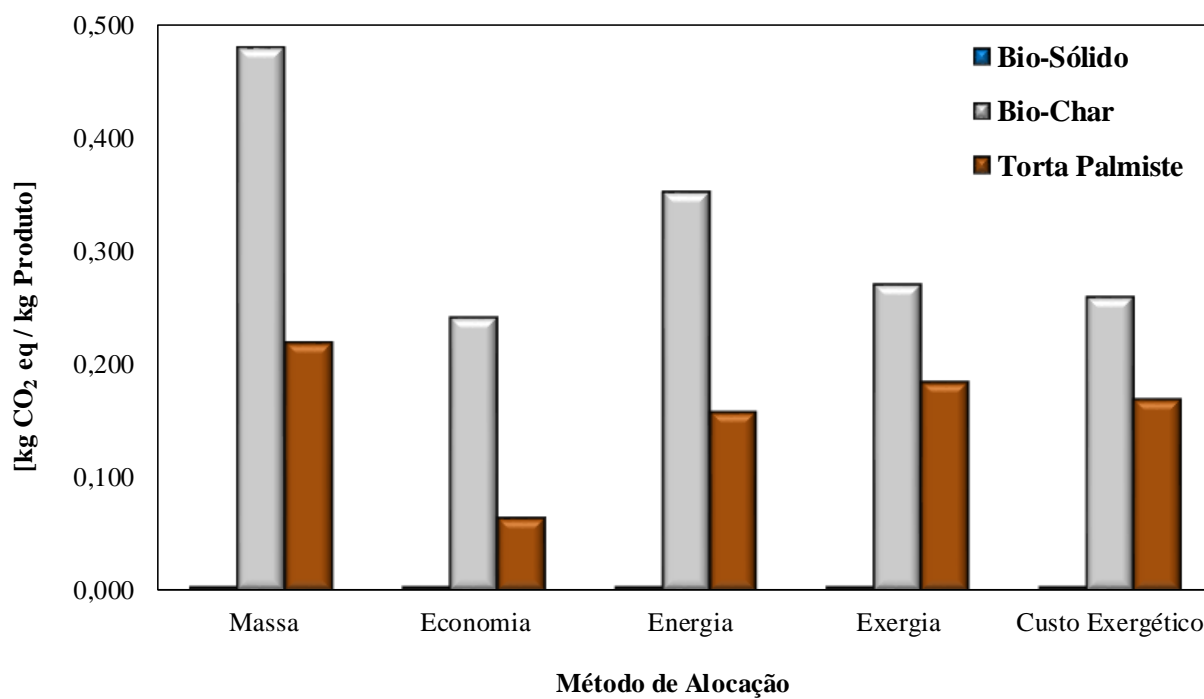


Figura 20. Índice de emissão de CO₂ equivalente para os suplementos agroindustriais

Com relação à torta de palmiste verificou-se que o índice de emissão passou de 0,218 para 0,063 kg CO₂-eq/kg torta, principalmente quando foram considerados os métodos de alocação mássico e econômico na metodologia ACV, respectivamente. Assim, estima-se uma porcentagem de variação superior ao 100% com relação ao médio do índice de emissão entre estes dois critérios (0,141 kg CO₂-eq/kg torta). No entanto, o índice de emissão associado à produção de torta de palmiste variou na faixa de 0,158 para 0,183 kg CO₂-eq/kg torta, especificamente quando foram considerados os métodos de alocação energéticos, exergético e de custo exergético. Deste

modo, observou-se uma menor variação (de 15%) em comparação com os critérios não energéticos de alocação e o valor médio de emissão estimado em 0,170 kg CO₂-eq/kg torta.

Com relação ao biochar, pode-se observar que o índice de emissão associado a este produto diminuiu de 0,481 para 0,242 kg CO₂-eq/kg biochar, quando o método de alocação mássico mudou para o método baseado em critérios econômicos, obtendo-se uma variação de 66% com relação ao índice médio de emissão entre estes dois critérios de alocação (0,362 kg CO₂-eq/kg biochar). Isto pode-se explicar inicialmente pelo fato de desconsiderar o valor econômico do gás de síntese produzido na pirólise da biomassa, o qual é recirculado ao processo como uma fonte alterna de fornecimento de energia térmica ao processo. Deste modo, os encargos ambientais associados ao processo de pirólise são distribuídos entre o biochar e o bio-óleo, sendo que a produção de biochar atingiu um menor índice de emissão de CO₂ equivalente. Além disso o baixo valor econômico do biochar no mercado (0,38 \$R/kg) e sua baixa produtividade com relação ao bio-óleo produzido durante o processo de pirólise (0,5 kg biochar/kg bio-óleo, aproximadamente) conduz à produção de biochar com um melhor desempenho ambiental (menores encargos ambientais associados ao produto) do que o bio-óleo.

No caso particular dos métodos de alocação energéticos (valor calorífico e exergia) e termoeconômico (custo exergético) relacionados ao biochar, mostraram que o índice de emissão variou na faixa de 0,260 e 0,353 kg CO₂-eq/kg biochar, o que por sua vez representa uma menor variação (32% aproximadamente) deste indicador em contraste com os índices de emissão obtidos mediante os métodos de alocação mássico e econômico. Esta redução no índice de emissão no biochar, deve-se principalmente ao fato de considerar o conteúdo energético e exergético, bem como os custos exergéticos associados aos gases produzidos durante a pirólise dos cachos vazios. Assim, observa-se que uma parte dos encargos ambientais do processo de pirólise são alocados no produto gasoso, o qual conduz a uma diminuição dos encargos ambientais a serem distribuídos nos produtos restantes da pirólise (biochar e bio-óleo).

De outra parte, a **Figura 21** mostra o desempenho ambiental dos produtos da biorrefinaria de palma de azeite classificados como insumos da indústria oleoquímica, principalmente glicerina, ácidos graxos e óleo de palmiste. Da mesma forma, é comparado o índice de emissão obtido sob

diferentes métodos de alocação de encargos ambientais, visando identificar possíveis influências do critério de alocação na avaliação do desempenho ambiental destes produtos, tendo em vista o aquecimento global como a principal categoria de impacto avaliada através da metodologia ACV. Assim, observou-se que o índice de emissão da glicerina atingiu valores de 0,404 e 0,245 kg CO₂-eq/kg glicerina, principalmente, quando foram usados métodos de alocação de encargos ambientais relacionados com a massa e o valor econômico da glicerina, respectivamente. Esta redução de aproximadamente 50% no índice de emissão deve-se também à redução do valor econômico da glicerina com relação ao biodiesel, o qual apresenta um preço no mercado de 100% acima do preço da glicerina, bem como um índice de produtividade cerca de 10 kg biodiesel/kg glicerina, o que por sua vez se traduz numa maior alocação de encargos ambientais no biodiesel do que na glicerina, em concordância com a metodologia ACV de avaliação de impactos ambientais.

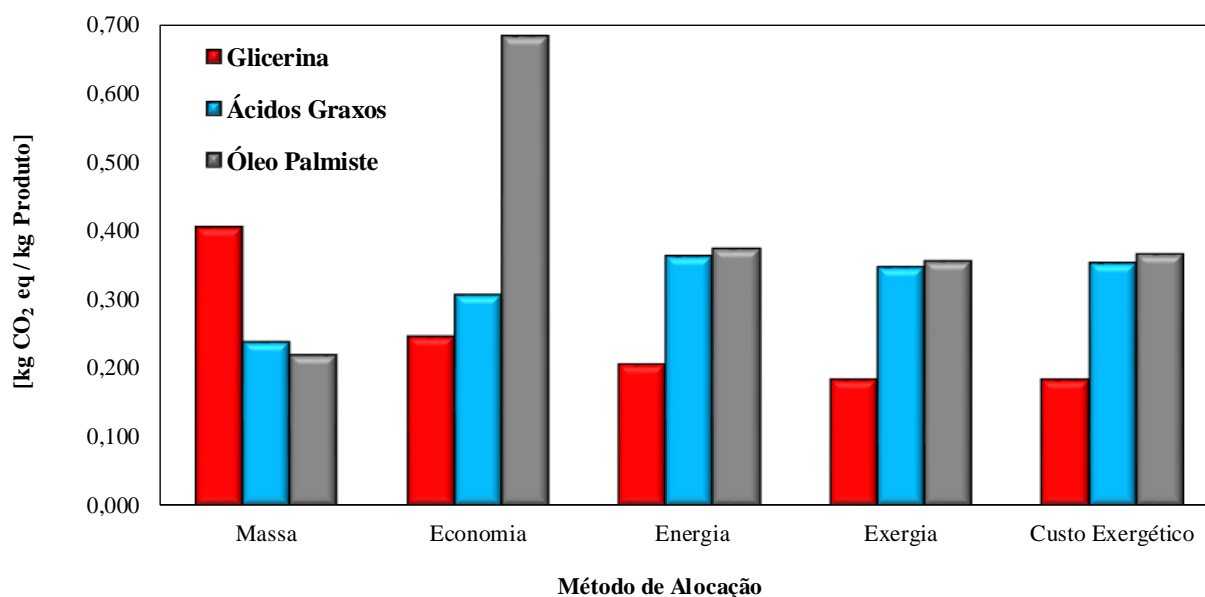


Figura 21. Índice de emissão de CO₂ equivalente para os insumos da oleoquímica

Verificou-se também que o índice de emissão da glicerina apresentou uma variação de 49% com relação ao valor médio do índice de emissão (0,325 kg CO₂-eq/kg glicerina) obtido a partir dos métodos de alocação de encargos ambientais baseados na vazão mássica e valor econômico. No entanto, quando foram considerados os métodos de alocação de encargos ambientais baseados

no conteúdo energético, exergético e custo exergético, observou-se uma variação menor no índice de emissão da glicerina (cerca de 12%) com relação ao valor médio (0,190 kg CO₂-eq/kg glicerina). Assim, a pegada de carbono deste produto em particular variou na faixa de 0,182 e 0,205 kg CO₂-eq/kg glicerina, conforme se mostra na **Figura 21**.

Com relação ao óleo de palmiste, o método de alocação de encargos ambientais baseado em critérios econômicos, mostrou uma maior influência no índice de emissão para este produto em comparação com os demais métodos de alocação. Assim, foi obtido um índice de emissão para o óleo de palmiste em torno de 0,218 e 0,682 kg CO₂-eq/kg produto considerando os métodos mássico e econômico de alocação, respectivamente, o que por sua vez conduz a um alto grau de variação deste indicador (acima do 100%). Isto pode-se explicar a partir da relevância adquirida pelo óleo de palmiste em termos econômicos, devido a seu alto valor econômico no mercado (100% acima do preço do óleo de palma de azeite cru), o qual conduz a um incremento da alocação de encargos ambientais conforme o produto se valoriza no mercado. Por outra parte, os métodos de alocação baseados em critérios energéticos e termoeconômicos permitiram atingir um índice de emissão na faixa de 0,355 e 0,372 kg CO₂-eq/kg óleo de palmiste, o qual representa uma variação consideravelmente menor (em torno de 5%) com relação ao valor médio do índice de emissão (0,364 kg CO₂-eq/kg óleo de palmiste).

Em termos gerais, demonstrou-se que o efeito das irreversibilidades associadas aos processos de extração mecânica e conversão química do óleo de palma cru como: extração de óleo (produção de óleo de palma cru, óleo de palmiste e torta de palmiste), refinação de óleo (produção de óleo refinado e ácidos graxos) e transesterificação (produção de biodiesel e glicerina), não mostraram efeitos significativos no índice de emissão de CO₂ equivalente associado aos produtos derivados destes processos, conforme mostrado na **Figura 22**. Portanto, a seleção de um método de alocação de encargos ambientais baseado em critérios energéticos, exergéticos ou de custo exergético poderia ser uma alternativa adequada para abordar a distribuição de impactos ambientais associados à produção de derivados da extração física e conversão química do óleo de palma.

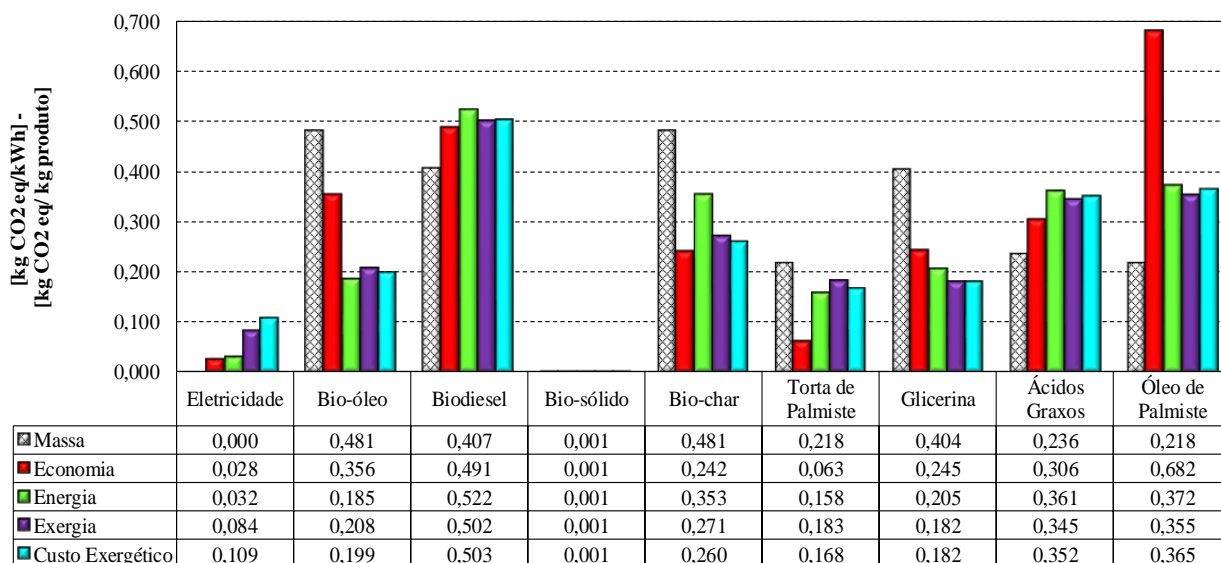


Figura 22. Índice de emissão de CO₂ equivalente para todos os produtos da biorrefinaria

Por outra parte, produtos derivados da conversão termoquímica da biomassa como o bio-óleo e biochar mediante a pirólise, mostraram maiores índices de emissão quando são considerados métodos de alocação de encargos ambientais baseados no rendimento mássico dos produtos em contraste com métodos de alocação baseados no conteúdo energético e exergético dos fluxos, bem como nos custos exergéticos, onde as irreversibilidades associadas ao processo são levadas em consideração. Finalmente, no caso particular da geração de energia elétrica a partir da conversão térmica da biomassa, observa-se que este processo apresenta altas irreversibilidades, o que se traduz num alto custo exergético unitário (acima de $5 \text{ MW}_{\text{combustível}} / \text{MW}_{\text{produto}}$) e, consequentemente num maior índice de emissão de gases de CO₂ equivalente.

4.4.3 Análise do método de expansão do sistema no desempenho ambiental da biorrefinaria

Uma das técnicas utilizadas recentemente para a avaliação de potenciais impactos ambientais associados a um sistema-produto corresponde à metodologia de ACV, a qual foi usada para avaliar o desempenho ambiental de uma biorrefinaria hipotética de palma de azeite. De acordo com a metodologia, dois critérios de alocação de encargos ambientais de forma geral podem ser abordados na metodologia ACV: (i) Alocação baseada em atributos dos produtos e (ii) Alocação

consequencial baseada na substituição de produtos equivalentes. A fim de comparar o desempenho ambiental da biorrefinaria de palma de azeite considerando diversos métodos de alocação atribucionais (abordado no item anterior), foi estendido a análise do desempenho ambiental da mesma biorrefinaria, porém, considerando critérios de alocação consequenciais. Para isto, os nove produtos obtidos na biorrefinaria são reduzidos a dois produtos principais (biodiesel e bio-óleo), os demais são considerados coprodutos, os quais são destinados ao mercado, onde finalmente deslocam e/ou substituem outros produtos de características equivalentes (denominados de produtos evitados). Deste modo, as emissões e encargos ambientais associadas aos produtos evitados são subtraídas do inventário inicial de emissões dos sistema-produto, neste caso da biorrefinaria de palma de azeite.

A **Figura 23** mostra o índice de emissão de CO₂-eq para os produtos principais da biorrefinaria de palma de azeite após substituição de produtos equivalentes no mercado pelos coprodutos derivados da biorrefinaria. Assim o biodiesel e bio-óleo atingiram um índice de emissão de -0,874 kg CO₂-eq/kg biodiesel e 0,401 kg CO₂-eq/kg bio-óleo, respectivamente.

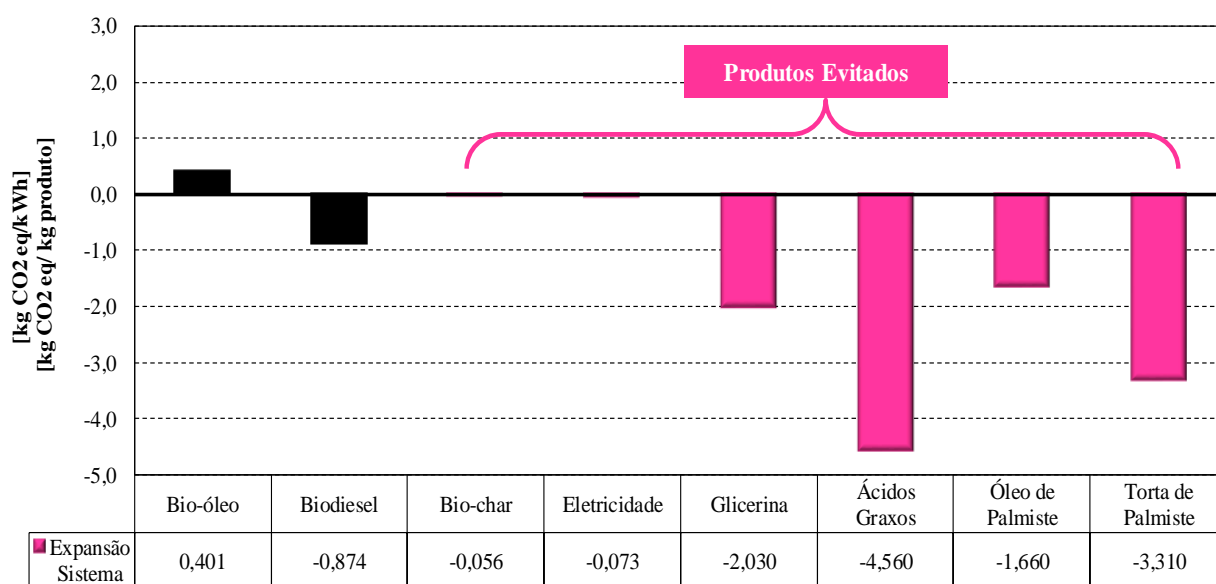


Figura 23. Índice de emissão de CO₂ equivalente segundo a expansão do sistema

No que diz respeito ao sinal negativo do índice de emissão do biodiesel, refere-se ao potencial de captura e redução neta de emissões de CO₂-eq. Da mesma forma, observa-se que dentre os produtos evitados os ácidos graxos apresentam o maior potencial de redução de emissões (-4,560 kg CO₂-eq/kg produto evitado), enquanto o biochar e a eletricidade mostraram o menor potencial de redução de emissões, atingindo valores na faixa de (-0,073) e (-0,056) kg CO₂-eq/kg produto evitado.

No caso particular do bio-óleo, verificou-se que as emissões associadas aos produtos evitados não acarretaram mudanças significativas no índice de emissão deste produto, o qual mantém um índice de emissão positivo em torno de 0,401 kg CO₂-eq/kg bio-óleo, indicando uma potencial contribuição nas categorias de impacto associadas ao aquecimento global e mudanças climáticas.

4.5 Avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria – Abordagem Exergoambiental

A **Tabela 54** mostra os componentes da estrutura produtiva da biorrefinaria de palma de azeite, o vetor de valorização externa (o qual corresponde ao fluxo de emissões totais da biorrefinaria estimadas a partir da metodologia ACV) e seus respectivos custos ambientais unitários [A_i] para todos os fluxos envolvidos na biorrefinaria (expressados em termos de kg CO₂-eq/MWh_{produto}), conforme foi descrito no item 3.3.

Com relação à avaliação dos custos ambientais unitários associados a todos os fluxos da biorrefinaria de palma de azeite foi considerado o sistema de equações lineares descrito mediante as **Equações 40-57**. Este sistema de equações lineares baseia-se na mesma matriz quadrada de valorização interna utilizada no cálculo do custo exergético unitário, onde [E_i] corresponde à exergia dos fluxos envolvidos na biorrefinaria de palma de azeite. Da mesma forma, foi levado em conta o vetor de valor de valorização externa [ε_i], o qual tem como único elemento o fluxo total de emissões geradas na biorrefinaria [ε_1], equivalente a 16029 kg CO₂-eq/h.

- **Componente: Ambiente**

$$A_1 \cdot (E_1 + E_9) = \varepsilon_1 \quad \text{Equação 40}$$

- **Componente: J2 + PIR**

$$A_2 \cdot (E_{3a} + E_{3b} + E_{3c}) - (A_{11} \cdot W_{6d}) - (A_{12} \cdot E_{2f}) - (A_{13} \cdot E_{3a}) = 0 \quad \text{Equação 41}$$

- **Componente: J1 + CVC**

$$A_3 \cdot (E_{5a} + E_{5b} + E_{4a} + W_{4c}) - A_{12} \cdot (E_{2d} + E_{2e}) = 0 \quad \text{Equação 42}$$

- **Componente: J3 + EXT**

$$A_4 \cdot (E_{2b} + E_{2c} + E_{7c}) - (A_9 \cdot E_{4a}) - (A_{11} \cdot W_{6b}) - A_{12} \cdot (E_{2b} + E_{2c} + E_{2g}) = 0 \quad \text{Equação 43}$$

- **Componente: J4 + REF**

$$A_5 \cdot (E_{8a} + E_{8b} + E_{8c}) - (A_{10} \cdot E_{5a}) - (A_{11} \cdot W_{6f}) - (A_{14} \cdot E_{7b}) = 0 \quad \text{Equação 44}$$

- **Componente: J5 + TRST**

$$-(A_1 \cdot E_9) + A_6 \cdot (E_{10a} + E_{10b} + E_{10c}) - (A_{10} \cdot E_{5b}) - (A_{11} \cdot W_{6e}) - (A_{15} \cdot E_{8b}) = 0 \quad \text{Equação 45}$$

- **Componente: J6 + DA**

$$A_7 \cdot (E_{11a} + E_{11b}) - (A_{11} \cdot W_{6c}) - (A_{14} \cdot E_{7c}) - (A_{15} \cdot E_{8c}) - (A_{16} \cdot E_{10c}) = 0 \quad \text{Equação 46}$$

- **Componente: MCI**

$$(A_8 \cdot W_{12}) - (A_{17} \cdot E_{11a}) = 0 \quad \text{Equação 47}$$

- **Componente: B3**

$$-A_3 \cdot (E_{5a} + E_{5b} + E_{4a} + W_{4c}) + A_9 \cdot (E_{4a} + E_{4b} + W_{4c}) = 0 \quad \text{Equação 48}$$

- **Componente: B4**

$$-(A_9 \cdot E_{4b}) + A_{10} \cdot (E_{5a} + E_{5b}) = 0 \quad \text{Equação 49}$$

- **Componente: B5**

$$-(A_9 \cdot W_{4c}) + A_{10} \cdot (W_{6a} + W_{6b} + W_{6c} + W_{6d} + W_{6e} + W_{6f}) = 0 \quad \text{Equação 50}$$

- **Componente: B1**

$$-(A_1 \cdot E_1) + A_{12} \cdot (E_{2a} + E_{2b} + E_{2c} + E_{2d} + E_{2e} + E_{2f} + E_{2g}) = 0 \quad \text{Equação 51}$$

- **Componente: B2**

$$-A_2 \cdot (E_{3a} + E_{3b} + E_{3c}) + A_{13} \cdot (E_{3a} + E_{3b} + E_{3c}) = 0 \quad \text{Equação 52}$$

- **Componente: B6**

$$-A_4 \cdot (E_{2b} + E_{2c} + E_{17c}) + A_{14} \cdot (E_{7a} + E_{7b} + E_{7c}) = 0 \quad \text{Equação 53}$$

- **Componente: B7**

$$-A_5 \cdot (E_{8a} + E_{8b} + E_{8c}) + A_{15} \cdot (E_{8a} + E_{8b} + E_{8c}) = 0 \quad \text{Equação 54}$$

- **Componente: B8**

$$-A_6 \cdot (E_{10a} + E_{10b} + E_{10c}) + A_{16} \cdot (E_{10a} + E_{10b} + E_{10c}) = 0 \quad \text{Equação 55}$$

- **Componente: B9**

$$-A_7 \cdot (E_{11a} + E_{11b}) + A_{17} \cdot (E_{11a} + E_{11b}) = 0 \quad \text{Equação 56}$$

- **Componente: J7 + MIX**

$$-(A_8 \cdot W_{12}) - (A_{11} \cdot W_{6a}) + (C_{18} \cdot W_{REDE}) = 0 \quad \text{Equação 57}$$

Por outra parte a **Tabela 55** mostra o índice de emissão específica para todos os fluxos envolvidos na biorrefinaria de palma de azeite (em termos de kg CO₂-eq/kg produto). Para isto foram utilizados os custos ambientais unitários indicados previamente na **Tabela 54**, as exergias dos fluxos, bem como as vazões mássicas de todas as correntes intermediárias da biorrefinaria.

Tabela 54. Vector de valorização externa e custo ambiental unitário

Componente	Vector Valorização Externa (kg CO ₂ -eq/h)	Vector Custo Ambiental Unitário (kg CO ₂ -eq/MWh _{produto})	Custo Ambiental Unitário [A _i]
Ambiente	16029	29,7	A ₁
J2 + PIR	0	68,3	A ₂
J1 + CVC	0	100,4	A ₃
J3 + EXT	0	33,5	A ₄
J4 + REF	0	34,1	A ₅
J5 + TRST	0	38,6	A ₆
J6 + DA	0	49,0	A ₇
MCI	0	201,5	A ₈
B3	0	100,4	A ₉
B4	0	100,4	A ₁₀
B5	0	100,4	A ₁₁
B1	0	29,7	A ₁₂
B2	0	68,3	A ₁₃
B6	0	33,5	A ₁₄
B7	0	34,1	A ₁₅
B8	0	38,6	A ₁₆
B9	0	49,0	A ₁₇
J7 + MIX	0	156,2	A ₁₈

Tendo em vista os métodos tradicionais alocação de encargos ambientais considerados na metodologia ACV para uma biorefinaria hipotética de palma de azeite, pode-se observar na **Figura 24-25** as emissões de CO₂-eq por unidade funcional (t CFF) associadas a todos os produtos/coprodutos da biorefinaria, principalmente quando a análise de ACV é comparada com a abordagem exergoambiental (denominada de EXA), a qual leva em consideração as irreversibilidades dos processos intermediários da extração/conversão do óleo de palma e conversão termoquímica da biomassa. Da mesma forma, verificou-se que a metodologia EXA apresentou diferenças significativas com a metodologia ACV, particularmente quando a análise ACV usa coeficientes de alocação de encargos ambientais baseados em critérios mássicos e econômicos, onde basicamente são considerados aspectos unicamente relacionados com o rendimento do sistema-produto (eficiência da produção em termos mássicos) e aspectos do mercado de natureza exógena à biorrefinaria, respectivamente.

Tabela 55. Índice de emissão dos fluxos intermediários da biorrefinaria de palma de azeite

Fluxo da biorrefinaria	Índice de Emissão (kg CO₂-eq/kg produto) - (kg CO₂-eq/kWh)
Torta de palmiste	0,184
Óleo de palmiste cru	0,400
Óleo de palma cru	0,372
Fibra	0,118
Cascas	0,157
Cachos Vazios	0,079
Gás produzido	0,337
Biochar	0,312
Bio-óleo	0,238
Vapor 4 bar - Extração	0,019
W _{ciclo vapor}	0,100
Vapor 20 bar – Refinação	0,026
Vapor 20 bar - Transesterificação	0,026
W _{extração}	0,100
W _{digestão anaeróbia}	0,100
W _{pirólise}	0,100
W _{transesterificação}	0,100
W _{refinação}	0,100
POME-1	0,013
Ácidos graxos destilados	0,380
Óleo de palma refinado	0,379
POME-2	0,014
Biodiesel	0,441
Glicerina	0,163
POME-3	0,015
Biogás	0,286
Biosólido	0,065
W _{MCI}	0,201
W _{REDE}	0,156

No entanto, o desenvolvimento da metodologia ACV tomando como critérios de alocação de encargos ambientais baseados no conteúdo energético, exergético ou de custo exergético mostraram uma distribuição de emissões de CO₂-eq por unidade funcional bastante próxima à obtida através da abordagem exergoambiental.

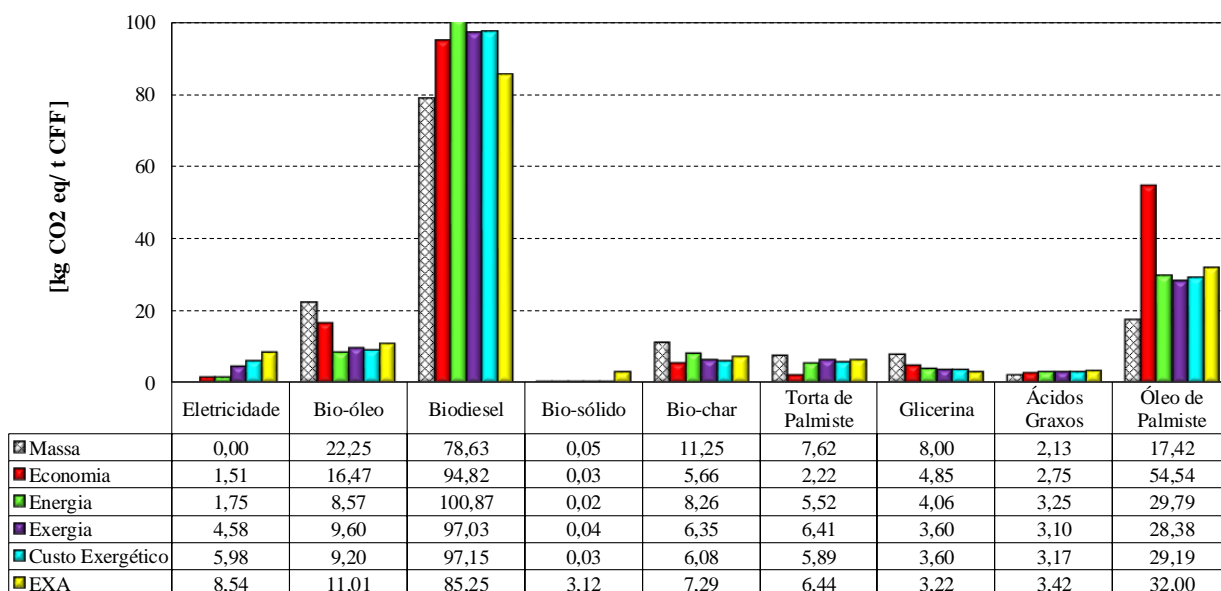


Figura 24. Comparativo dos métodos de alocação tradicionais e termoeconômicos

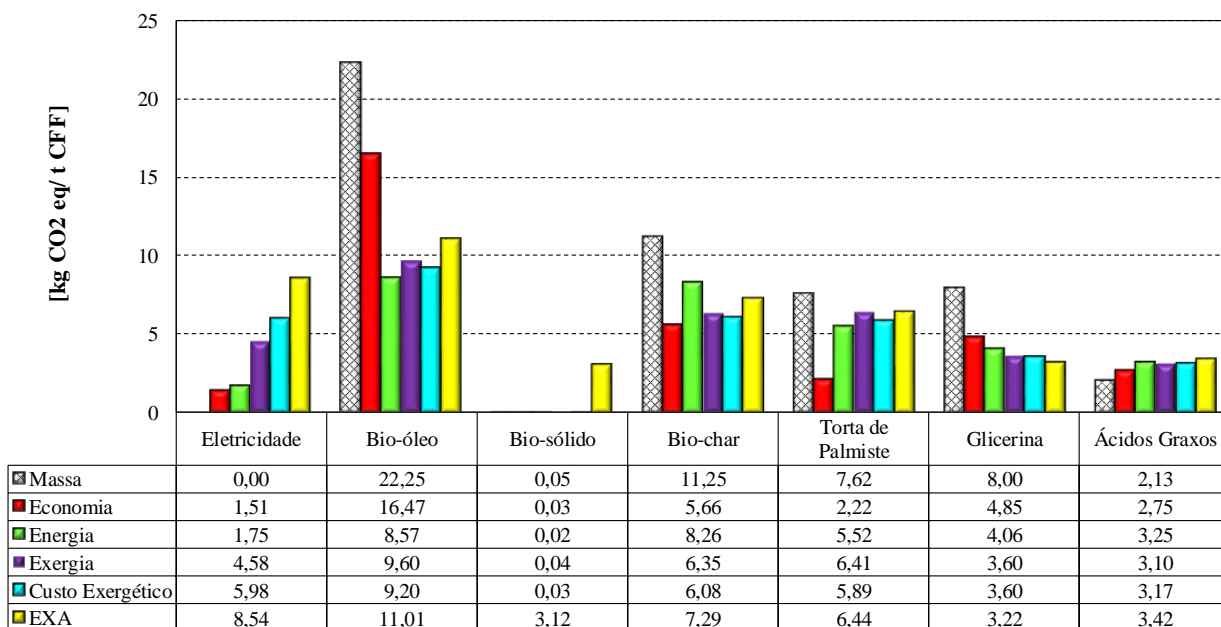


Figura 25. Comparativo dos métodos de alocação tradicionais e termoeconômicos (sem biodiesel e óleo de palmiste)

A **Figura 26** mostra os índices de emissão para todos os produtos da biorrefinaria de palma de azeite em termos de CO₂-eq por kg de produto ou kWh (caso da energia elétrica). Assim, observa-se o comparativo de duas metodologias para a avaliação do desempenho ambiental da biorrefinaria. Uma delas corresponde à metodologia ACV, na qual foi utilizado um critério de alocação de encargos ambientais baseado na termoeconomia, particularmente nos custos

exergéticos associados aos fluxos envolvidos no processo (método abordado neste trabalho). Enquanto a outra metodologia refere-se à alçação de encargos ambientais de forma direta, denominada de exergoambiental. Esta metodologia leva em consideração a matriz de valorização interna (correspondente às exergias dos fluxos da biorrefinaria definidos a partir da estrutura produtiva), bem como o vetor de valorização externa (conformado pelo fluxo total de emissões de CO₂-eq da biorrefinaria, o qual é estimado a partir da análise ACV).

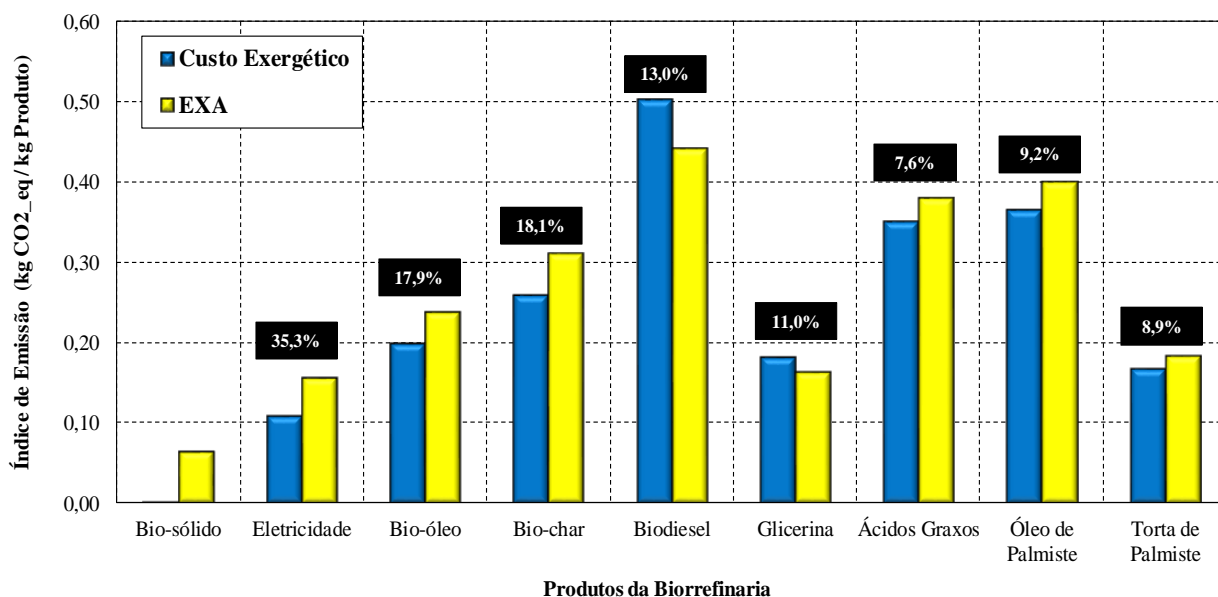


Figura 26. Comparativo do índice de emissão de CO₂-eq baseado nas metodologias ACV e Exergoambiental

Em termos gerais verificou-se que as metodologias ACV e exergoambiental não mostraram diferenças significativas na estimação do índice de emissão de CO₂-equivalente, principalmente para os produtos e coprodutos derivados da extração e conversão química do óleo de palma (Óleo de palmiste, torta de palmiste, ácidos graxos, glicerina e biodiesel), obtendo-se uma porcentagem de variação entre 7,6% e 13,0% quando as duas metodologias são comparadas. No entanto, para o caso dos produtos derivados da pirólise de cachos vazios (bio-óleo e biochar) e da energia elétrica (derivada da conversão térmica da fibra, cascas, cachos vazios e biogás), estimou-se uma porcentagem de variação entre 18% e 35% para as duas metodologias analisadas. Da mesma forma, observa-se que os custos ambientais unitários avaliados mediante a abordagem exergoambiental aumentam conforme as irreversibilidades associadas aos processos subsequentes

à extração e conversão química do óleo de palma se incrementam. Isto acarreta maiores índices de emissão para os produtos e coprodutos obtidos em processos com maior destruição de exergia, como a pirólise e combustão dos resíduos de biomassa.

Com relação ao biosólido observou-se que a metodologia ACV estimou um valor específico de emissões em torno de 0,001 kg CO₂-eq/kg biosólido, enquanto a abordagem exergoambiental designou um valor de 0,065 CO₂-eq kg/kg biosólido. Esta diferença considerável entre as duas metodologias pode-se explicar pelo alto custo ambiental unitário (cerca de 50 kg CO₂-eq kg/MW biosólido) avaliado mediante o método exergoambiental conforme mostrado na **Figura 27**, o que se traduz num maior índice de emissão para o biosólido em comparação com o valor obtido através da metodologia ACV.

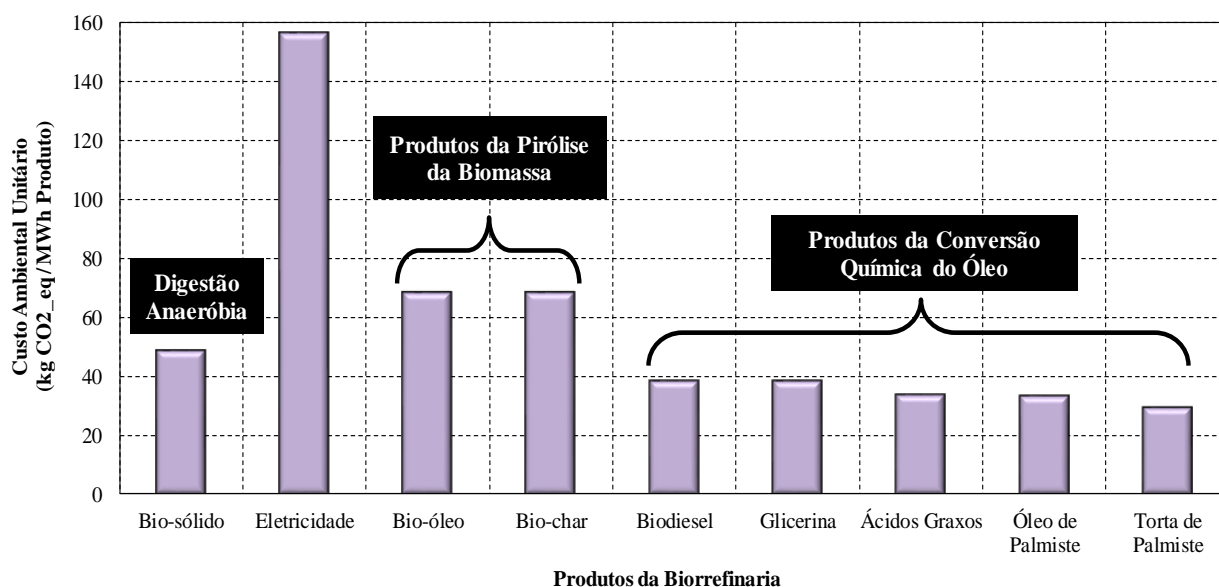


Figura 27. Custo ambiental unitário para os produtos da biorrefinaria de palma de azeite

Adicionalmente, na análise ACV da biorrefinaria de palma de azeite considerou-se os efluentes como resíduos (o que indica que não correspondem a um produto o coproduto da biorrefinaria) e, conseqüentemente foram excluídos da alocação de encargos ambientais, atingindo um índice baixo de emissões de CO₂-eq. Tendo em vista que os efluentes correspondem à principal matéria prima do processo de digestão anaeróbia, espera-se também

desde o ponto de vista da análise ACV que o biosólido apresente um menor no índice de emissão para todos os produtos e coprodutos (biosólido e biogás) do processo anaeróbio em comparação com o obtido mediante a abordagem exergoambiental.

As **Figuras 28-29**, mostram o índice de emissão em relação à unidade funcional (1,0 t de CFF) e a porcentagem de distribuição de emissões de CO₂-eq da biorrefinaria de palma de azeite, respectivamente. Isto, considerando as duas metodologias de alocação de encargos ambientais: (i) ACV (baseado no custo exergético) e (ii) Abordagem exergoambiental.

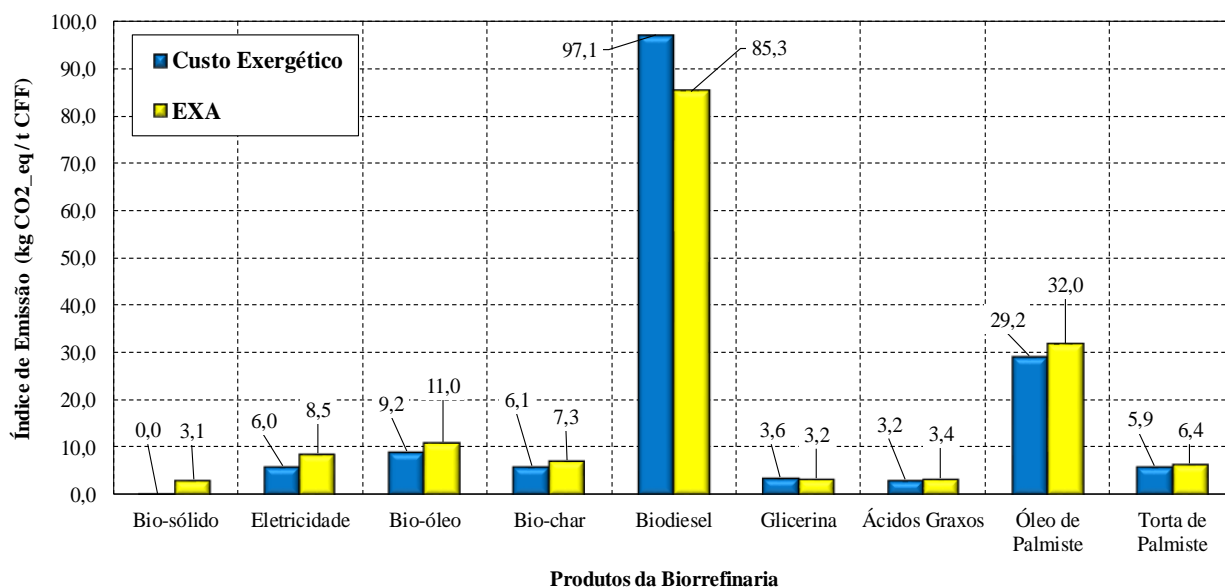


Figura 28. Índice de emissão de acordo com as análises ACV e Exergoambiental

Em termos gerais, observou-se que as duas metodologias analisadas não apresentaram diferenças significativas no desempenho ambiental para a maioria dos produtos da biorrefinaria. No entanto, a produção de biodiesel mostrou a maior diferença em termos de emissões específicas (12 kg CO₂-eq/ t CFF) entre os produtos analisados, sendo que a metodologia ACV atingiu um maior índice de emissão de CO₂-eq como consequência das irreversibilidades associadas ao processo de transesterificação de óleo de palma de azeite refinado, bem como aos encargos ambientais acumulados nas matérias primas e serviços industriais deste processo. Da mesma forma, demonstrou-se que as duas metodologias de alocação de encargos ambientais

analisadas indicaram que aproximadamente 60% das emissões específicas totais de CO₂-eq da biorrefinaria de palma de azeite são atribuídas ao biodiesel, 20% à produção de óleo palmiste, enquanto o 20% restante é alocado nos demais coprodutos dos processos de conversão de óleo de palma, biomassa e efluentes residuais.

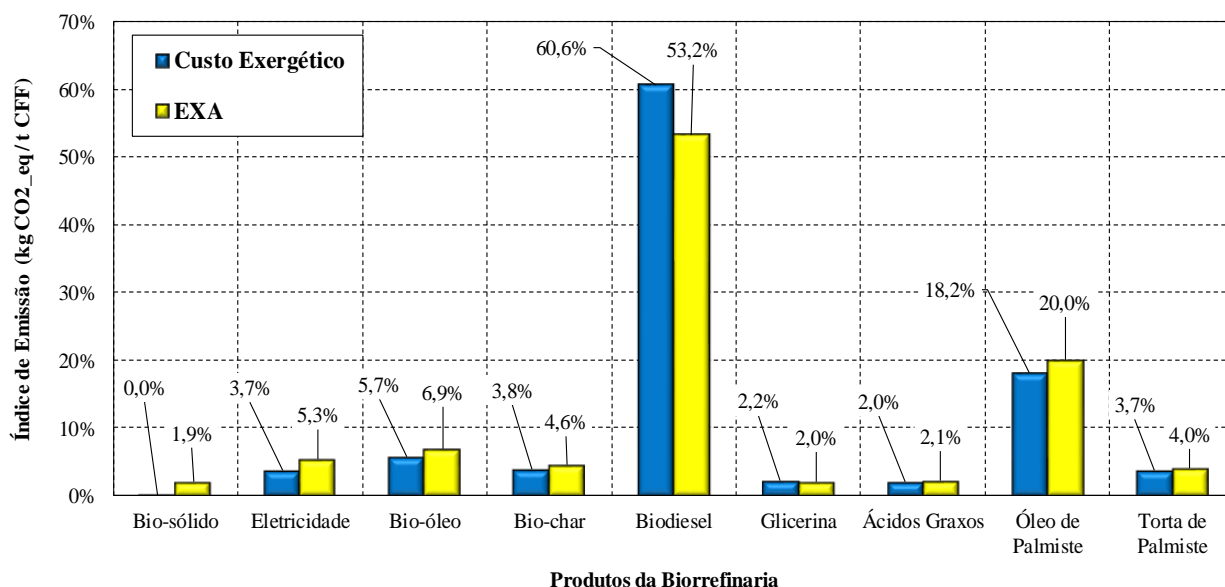


Figura 29. Distribuição de CO₂-eq na biorrefinaria para todos os produtos

De outro lado, observa-se que o índice de emissões de CO₂-eq para a produção de biodiesel na refinaria hipotética proposta neste trabalho, apresento um valor médio de 13,05 g CO₂-eq/MJ (considerando a metodologia ACV com alocação utilizando o coeficiente de custo exergético e a exergoambiental), o qual é comparável com o índice de emissão obtido por alguns autores para o sistema convencional de produção de biodiesel a partir de palma de azeite: Silalertruksa; Gheewala, (2012) que estimaram 40,09 g CO₂-eq/MJ e Lam et al., (2009) que estimaram 28,20 g CO₂-eq/MJ.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi utilizada a termoeconomia como uma alternativa para a alocação de encargos ambientais dentro da metodologia avaliação de ciclo de vida (ACV), tomando como caso de estudo uma biorrefinaria hipotética de palma de azeite, onde foram considerados critérios de alocação de encargos ambientais tanto de tipo atribucional (atributos físicos e/ou econômicos) quanto de natureza consequencial (expansão dos limites do sistema-produto). Para a avaliação do desempenho ambiental através da metodologia ACV, os principais produtos da biorrefinaria foram classificados em três grupos denominados: (i) Derivados energéticos (biodiesel, bio-óleo e eletricidade), (ii) Suplementos agroindustriais (biosólido, biochar e torta de palmiste), (iii) Insumos da oleoquímica (óleo de palmiste, glicerina e ácidos graxos destilados).

A abordagem da metodologia ACV permitiu analisar a influência dos métodos de alocação de encargos ambientais termoeconômicos e tradicionais (baseados em critérios mássicos, de valor econômico, energético, exergético, custo exergético e de expansão do sistema) no desempenho ambiental da biorrefinaria de palma de azeite. Da mesma forma, a análise comparativa entre as metodologias de ACV e a abordagem exergoambiental da biorrefinaria de palma de azeite permitiu estabelecer a influência das irreversibilidades dos processos intermediários (destruição de exergia promovida pela geração de entropia) no índice de desempenho ambiental da biorrefinaria.

No caso particular do método de alocação de encargos ambientais baseado no critério mássico, conclui-se que este método não seria o mais apropriado para a designação de encargos

ambientais numa biorrefinaria de palma de azeite. Isto, considerando as dificuldades apresentadas na alocação quando são levados em conta produtos como a energia elétrica, a qual teria um coeficiente de alocação nulo, o que por sua vez conduz a um incremento na porcentagem de distribuição de encargos ambientais associada à geração de energia térmica. Consequentemente, os produtos derivados de processos intermediários da biorrefinaria de palma de azeite com demandas consideráveis de vapor tendem a apresentar altos índices de emissões de CO₂-eq e, portanto, um baixo desempenho ambiental.

Com relação ao método de alocação de encargos ambientais baseado no valor econômico dos produtos, observou-se a desvantagem da incerteza associada aos coeficientes de alocação calculados mediante este critério, bem como dos resultados obtidos após análise ACV. Assim, a inclusão de aspectos exógenos à biorrefinaria de palma de azeite como a natureza cambiante do mercado e a volatilidade dos preços, os quais mudam com maior frequência do que as características físicas dos produtos (volume específico, conteúdo energético ou exergético) permitem concluir que este método de alocação não seria o mais idôneo para abordar o desempenho ambiental da biorrefinaria referida.

No que diz respeito à alocação baseada no conteúdo energético dos produtos, demonstrou-se que, conforme a qualidade da energia não é levada em consideração, o coeficiente de alocação de encargos ambientais associados à produção de vapor poderia ser até 6-8 vezes maior do que o estimado para a eletricidade. Isto acarreta diferenças significativas no índice de emissões em sistema-produtos como o ciclo de cogeração de potência elétrica e calor, onde a produção de energia térmica (vapor de 20 e 4 bar) é desfavorecida em relação à geração de energia elétrica. Desta forma, conclui-se que o método de alocação de encargos ambientais mediante o critério exclusivamente energético na análise ACV para uma biorrefinaria não seria o mais adequado, principalmente quando a maioria dos processos intermediários incluem o vapor como a principal fonte de energia térmica.

Por outra parte, quando foram levados em conta os métodos baseados na exergia e no custo exergético para a análise ACV da biorrefinaria de palma de azeite, onde indiretamente são consideradas as irreversibilidades dos processos intermediários através dos coeficientes de

alocação de encargos ambientais, verificou-se que o índice de emissão estimado mediante estes critérios não apresentou diferenças significativas (variações < 5%). Assim, infere-se que os critérios de exergia e de custo exergético poderiam ser mais apropriados para a alocação de encargos ambientais para este tipo de produto em particular.

Com relação à abordagem exergoambiental e análise ACV da biorrefinaria de palma de azeite, pode-se concluir que os ácidos graxos correspondem ao produto que menos variação apresentou entre as duas metodologias analisadas, sendo obtido um índice específico de emissões na faixa de 2,13 – 3,42 kg CO₂ eq/t CFF, considerado 1,0 tonelada de CFF como a unidade funcional, usando tanto os métodos de alocação de encargos tradicionais quanto termoeconômicos. Observou-se também que o biosólido gerado no processo de digestão anaeróbia foi o produto que mais diferenças apresentou quando as duas metodologias foram analisadas, tendo em vista todos os métodos de alocação estudados.

Enquanto à expansão do sistema como método consequencial de alocação de encargos ambientais, demonstrou-se que os principais produtos da biorrefinaria de azeite de palma poderiam ser reduzidos a dois produtos (bio-óleo e biodiesel), considerando a substituição de produtos equivalentes no mercado a partir de alguns produtos da própria biorrefinaria. A aplicação deste método de alocação de encargos ambientais através da metodologia ACV mostrou um índice de emissões negativo para o caso do biodiesel, indicando que a produção do biodiesel se torna num processo que captura emissões com uma redução neta das mesmas, o que por sua vez se traduz num benefício positivo no desempenho ambiental da biorrefinaria de palma de azeite.

No que diz respeito aos produtos que acumulam mais processos precedentes para sua respectiva produção bem como menores volumes de produção em relação a suas matérias primas (caso da glicerina, biosólido, bio-óleo e biochar, principalmente), verificou-se que estes produtos tendem a apresentar maiores custos exergéticos e ambientais unitários como consequência das irreversibilidades dos processos intermediários, o que se traduz num incremento considerável do índice de emissão, particularmente quando é usada a metodologia exergoambiental em vez da análise ACV. Similarmente, demonstrou-se que o uso das metodologias exergoambiental e ACV não mostraram diferenças significativas na estimação do índice de emissões associado à geração

de eletricidade, principalmente quando na análise ACV são levados em consideração a exergia ou os custos exergéticos unitários dos fluxos para o cálculo do coeficiente de alocação de encargos ambientais.

Por outra parte, observou-se que as irreversibilidades associadas a um determinado sistema-produto, frequentemente são desconsideradas durante a avaliação dos potenciais impactos ambientais, principalmente quando é utilizada uma metodologia como a análise ACV. No entanto, quando são abordados sistemas multiprodutos com funcionalidades diferentes (produtos destinados como insumos oleoquímicos, suplementos agroindustriais ou provedores de energia térmica/elétrica), as irreversibilidades geradas no processo tornam-se relevantes na abordagem do desempenho ambiental do sistema multiproduto, particularmente quando são gerados derivados energéticos (caso do vapor e energia elétrica), onde a qualidade da energia mostrou apresentar determinada influência no índice de emissão destes produtos.

Assim, no presente trabalho demonstrou-se que uma das alternativas para avaliação do desempenho ambiental do sistema multiproduto (biorrefinaria de palma de azeite), que por sua vez permite levar em conta o efeito das irreversibilidades associadas aos processos intermediários de um sistema multiproduto, corresponde à abordagem exergoambiental. Adicionalmente, verificou-se que a metodologia ACV também pode ser aplicada na análise ambiental destes sistemas multiprodutos, com algumas diferenças nos índices de desempenho ambiental obtidos. Finalmente, demonstrou-se também que as diferenças entre a abordagem exergoambiental e a metodologia ACV na avaliação do desempenho ambiental de um sistema multiproduto como a biorrefinaria de palma de azeite, reduzem-se conforme os coeficientes de alocação de encargos ambientais baseados em critérios termoeconômicos (custos exergéticos associados aos fluxos) são considerados na metodologia ACV.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; SULAIMAN, F.; GERHAUSER, H. Characterisation of oil palm empty fruit bunches for fuel application. **Journal of Physical Science**, v. 22, n. 1, p. 1–24, 2011.
- ABNISA, F.; ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; SAHU, J. N. Characterization of Bio-oil and Bio-char from Pyrolysis of Palm Oil Wastes. **Bioenergy Research**, v. 6, n. 2, p. 830–840, 2013.
- ABNISA, F.; DAUD W.M.A. WAN, W. M. A. W.; HUSIN, W. N. W.; SAHU, J. N. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1863–1872, 2011.
- ABNT. **NBR ISO 14040: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2009a.
- ABNT. **NBR ISO 14044: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2009b.
- ABUSOGLU, A.; KANOGLU, M. Exergoeconomic analysis and optimization of combined heat and power production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2295–2308, 2009.
- AHLGREN, S.; BJÖRKLUND, A.; EKMAN, A.; KARLSSON, H.; BERLIN, J.; BÖRJESSON, P.; EKVALL, T.; FINNVEDEN, G.; JANSSEN, M.; STRID, I. **LCA of biorefineries identification of key issues and methodological recommendations. Report No 2013:25, f3 The Swedish Knowledge Centre for Renewable Transportation Fuels**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.f3centre.se/projects/RD-lca-of-biorefineries>>. Acesso em: 25 ago.2018.
- ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 691–698, 2011.
- ALI, A. A. M.; OTHMAN, M. R.; SHIRAI, Y.; HASSAN, M. A. Sustainable and integrated palm oil biorefinery concept with value-addition of biomass and zero emission system. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 96–99, 2015.
- ANGARITA, E. E. Y. **Avaliação do impacto energético e ambiental da cogeração no balanço energético e no ciclo de vida do biodiesel de óleo de palma africana**. 2008. 253 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, M.G., 2008.
- ARENA, A. P.; BORCHIPELLINI, R. Application of different productive structures for thermoeconomic diagnosis of a combined cycle power plant. **International journal of thermal sciences**, v. 38, n. 7, p. 601–612, 1999.
- ASADULLAH, M.; ADI, A. M.; SUHADA, N.; MALEK, N. H.; SARINGAT, M. I.; AZDARPOUR, A. Optimization of palm kernel shell torrefaction to produce energy densified bio-coal. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 1086–1093, 2014.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. Linear programming as a tool in life cycle assessment. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 3, n. 6, p. 305–316, 1998.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. Allocation of environmental burdens in multiple-function systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 7, n. 2, p. 101–119, 1999.

BABUSIAUX, D. Allocation of the CO₂ and Pollutant Emissions of a Refinery of Petroleum Finished Products. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 58, n. 6, p. 685–692, 2003.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. [s.l.] Academic Press, 2010.

BEDDOES, J. C.; BRACMORT, K. S.; BURNS, R. T.; LAZARUS, W. F. **An Analysis of Energy Production Costs from Anaerobic Digestion Systems on U. S. Livestock Production Facilities**. October, 2007. Disponível em: <http://www.agmrc.org/media/cms/manuredigesters_FC5C31F0F7B78.pdf>. Acesso em: 7 jun.2018.

BETIKU, E.; ODUDE, V. O.; ISHOLA, N. B.; BAMIMORE, A.; OSUNLEKE, A. S.; OKELEYE, A. A. Predictive capability evaluation of RSM, ANFIS and ANN: A case of reduction of high free fatty acid of palm kernel oil via esterification process. **Energy Conversion and Management**, v. 124, p. 219–230, 2016.

BÖSCH, M. E.; HELLWEG, S.; HUIJBREGTS, M. A. J.; FRISCHKNECHT, R. Applying Cumulative Exergy Demand (CExD) indicators to the ecoinvent database. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 12, n. 3, p. 181–190, 2007.

CASAS-LEDÓN, Y.; SPAUDO, F.; ARTEAGA-PÉREZ, L. E. Exergoenvironmental analysis of a waste-based Integrated Combined Cycle (WICC) for heat and power production. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 187–197, 2017.

CASTANHEIRA, É. G.; ACEVEDO, H.; FREIRE, F. Greenhouse gas intensity of palm oil produced in Colombia addressing alternative land use change and fertilization scenarios. **Applied Energy**, v. 114, p. 958–967, 2014.

CHAN, Y. H.; TAN, R. R.; YUSUP, S.; LAM, H. L.; QUITAIN, A. T. Comparative life cycle assessment (LCA) of bio-oil production from fast pyrolysis and hydrothermal liquefaction of oil palm empty fruit bunch (EFB). **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 6, p. 1759–1768, 2016.

CHANG, S. H. An overview of empty fruit bunch from oil palm as feedstock for bio-oil production. **Biomass and Bioenergy**, v. 62, p. 174–181, 2014.

CHEN, Q.; HUA, B. Application of exergoeconomics to the analysis and optimization of process systems. **Journal of Thermal Science**, v. 5, n. 1, p. 1–10, 1996.

CHERUBINI, F.; STRØMMAN, A. H.; ULGIATI, S. Influence of allocation methods on the environmental performance of biorefinery products - A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 1070–1077, 2011.

- CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1056–1086, 2007.
- CHIN, C. F. S.; FURUYA, Y.; ZAINUDIN, M. H. M.; RAMLI, N.; HASSAN, M. A.; TASHIRO, Y.; SAKAI, K. Novel multifunctional plant growth-promoting bacteria in co-compost of palm oil industry waste. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 124, n. 5, p. 506–513, 2017.
- CHOI, G. G.; OH, S. J.; LEE, S. J.; KIM, J. S. Production of bio-based phenolic resin and activated carbon from bio-oil and biochar derived from fast pyrolysis of palm kernel shells. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 99–107, 2015.
- CHOO, Y. M.; MUHAMAD, H.; HASHIM, Z.; SUBRAMANIAM, V.; PUAH, C. W.; TAN, Y. Determination of GHG contributions by subsystems in the oil palm supply chain using the LCA approach. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 16, n. 7, p. 669–681, 2011.
- CORNELISSE, R. **Thermodynamics and sustainable development: The use of exergy analysis and the reduction of irreversibility**. 1997. 150 f. Tese - Universidade de Twente, Holanda, 1997. Disponível em: <<https://research.utwente.nl/en/publications/thermodynamics-and-sustainable-development>>. Acesso em: 30 ago.2018.
- CORNELISSEN, R.; HIRS, G. The value of the exergetic life cycle assessment besides the LCA. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1417–1424., 2002.
- DA SILVA, D. C. **Análise Termoeconômica Comparativa de Ciclos Avançados de Usinas Termoelétricas a Carvão Mineral e Usinas Termonucleares**. 2016. 213 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, M.G., 2016.
- DA SILVA, J. A. M.; DE OLIVEIRA JUNIOR, S. Unit exergy cost and CO₂ emissions of offshore petroleum production. **Energy**, v. 147, p. 757–766, 2018.
- DA SILVA, J. A. M.; SANTOS, J. J. C. S.; CARVALHO, M.; DE OLIVEIRA, S. On the thermoeconomic and LCA methods for waste and fuel allocation in multiproduct systems. **Energy**, v. 127, p. 775–785, 2017.
- DE SOUZA, S. P.; PACCA, S.; DE ÁVILA, M. T.; BORGES, J. L. B. Greenhouse gas emissions and energy balance of palm oil biofuel. **Renewable Energy**, v. 35, n. 11, p. 2552–2561, 2010.
- DELIVAND, M. K.; GNANSOUNOU, E. Life cycle environmental impacts of a prospective palm-based biorefinery in Pará State-Brazil. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 438–446, 2013.
- DEWULF, J.; BOESCH, M. E.; DE MEESTER, B.; VAN DER VORST, G.; VAN LANGENHOVE, H. R.; HELLWEG, S.; HUIJBREGTS, M. A. J. Cumulative Exergy Extraction from the natural environment (CEENE): a comprehensive Life Cycle Impact Assessment method for resource accounting. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 8477–8483, 2007.

- DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; DIRCKX, J. Exergy analysis in the assessment of the sustainability of waste gas treatment systems. **The Science of the total environment**, v. 273, p. 41–52, 2001.
- DING, Y.; LIU, C.; ZHANG, C.; XU, X.; LI, Q.; MAO, L. Exergoenvironmental model of Organic Rankine Cycle system including the manufacture and leakage of working fluid. **Energy**, v. 145, p. 52–64, 2018.
- DO, T. X.; LIM, Y. II; YEO, H. Techno-economic analysis of biooil production process from palm empty fruit bunches. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 525–534, 2014.
- DOS SANTOS, R. G. **Avaliação dos Modelos Termodinâmicos e Abordagem da Alocação de CO₂ em Termoeconomia**. 2015. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, E.S., 2015.
- DOS SANTOS, R. G.; DE FARIA, P. R.; SANTOS, J. J. C. S.; DA SILVA, J. A. M.; FLÓREZ-ORREGO, D. Thermoeconomic modeling for CO₂ allocation in steam and gas turbine cogeneration systems. **Energy**, v. 117, p. 590–603, dez. 2016.
- EKVALL, T.; FINNVEDEN, G. Allocation in ISO 14041 - a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 9, n. 3, p. 197–208, 2001.
- ERLACH, B.; SERRA, L.; VALERO, A. Structural theory as standard for thermoeconomics. **Energy Conversion and Management**, v. 40, n. 15–16, p. 1627–1649, out. 1999.
- ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YÁÑEZ, E. E.; CASTILLO, E. F.; ALMAZAN, O. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1275–1287, 2009.
- FAUZIANTO, R. Implementation of Bioenergy from Palm Oil Waste in Indonesia. **Journal of Sustainable Development Studies**, v. 5, n. 1, p. 100–115, 2014.
- FEDEBIOCOMBUSTIBLES. **Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia**. Disponível em: <<http://www.fedebiocombustibles.com>>. Acesso em: 7 mar. 2018.
- FLÓREZ-ORREGO, D.; DE OLIVEIRA JUNIOR, S. On the efficiency, exergy costs and CO₂ emission cost allocation for an integrated syngas and ammonia production plant. **Energy**, v. 117, n. 2016, p. 341–360, 2016.
- FRANGOPOULOS, C. A. Application of the thermoeconomic functional approach to the CGAM problem. **Energy**, v. 19, n. 3, p. 323–342, 1994.
- GAO, J.; ZHANG, Q.; WANG, X.; SONG, D.; LIU, W.; LIU, W. Exergy and exergoeconomic analyses with modeling for CO₂ allocation of coal-fired CHP plants. **Energy**, v. 152, p. 562–575, 2018.
- GARCIA-NUNEZ, J. A.; RAMIREZ-CONTRERAS, N. E.; RODRIGUEZ, D. T.; SILVA-LORA, E.; FREAR, C. S.; STOCKLE, C.; GARCIA-PEREZ, M. Evolution of palm oil mills into bio-refineries: Literature review on current and potential uses of residual biomass and effluents. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 110, p. 99–114, 2016a.

GARCIA-NUNEZ, J. A.; RODRIGUEZ, D. T.; FONTANILLA, C. A.; RAMIREZ, N. E.; SILVA LORA, E. E.; FREAR, C. S.; STOCKLE, C.; AMONETTE, J.; GARCIA-PEREZ, M. Evaluation of alternatives for the evolution of palm oil mills into biorefineries. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 310–329, 2016b.

GEE, P. T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 4, p. 373–379, 2007.

GIUSTOZZI, N. **Exergy analysis and sustainability assessment of renewable energy systems by means of the Total Cumulative Exergy Loss method**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Energética) - Università Degli Studi di Padova, Pádua, 2016.

GNANSOUNOU, E. Coproducts performances in biorefineries: Development of Claiming-based allocation models for environmental policy. **Bioresource Technology**, v. 254, n. January, p. 31–39, 2018.

GUO, J.; GUI, B.; XIANG, S.; BAO, X.; ZHANG, H.; LUA, A. C. Preparation of activated carbons by utilizing solid wastes from palm oil processing mills. **Journal of Porous Materials**, v. 15, n. 5, p. 535–540, 2008.

HARSONO, S. S.; GRUNDMAN, P.; LAU, L. H.; HANSEN, A.; SALLEH, M. A. M.; MEYER-AURICH, A.; IDRIS, A.; GHAZI, T. I. M. Energy balances, greenhouse gas emissions and economics of biochar production from palm oil empty fruit bunches. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 77, p. 108–115, 2013.

HARSONO, S. S.; GRUNDMANN, P.; SOEBRINTO, S. Anaerobic treatment of palm oil mill effluents: Potential contribution to net energy yield and reduction of greenhouse gas emissions from biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 619–627, 2014.

IBRAHIM, N. A.; KUNTOM, A.; SUE, T. T.; LIN, S. W. Current Status of Malaysian Crude Palm Kernel Oil Characteristics. **Oil Palm Bulletin**, v. 47, n. November, p. 15–27, 2003. Disponível em: <<http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/OPB/opb47-nuzul.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2018.

IEA. **Sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food & feed ingredients, products (chemicals, materials) and energy (fuels, power, heat) - IEA Bioenergy, Task 42 Biorefining**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com/en/ieabiorefinery/Publications/Reports.htm>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

INDEX MUNDI. **Palm Kernel Oil Monthly Price**. Disponível em: <www.indexmundi.com/commodities/?commodity=palm-kernel-oil>. Acesso em: 7 mar. 2018a.

INDEX MUNDI. **Crude Palm Oil Futures End of Day Settlement Price**. Disponível em: <www.indexmundi.com/commodities/?commodity=palm-oil>. Acesso em: 7 mar. 2018b.

IRENA. **Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series Biomass for Power Generation**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/RE_Technologies_Cost_Analysis-BIOMASS.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2018.

IRIBARREN, D.; SUSMOZAS, A.; DUFOUR, J. Life-cycle assessment of Fischer-Tropsch products from biosyngas. **Renewable Energy**, v. 59, p. 229–236, 2013.

ISTA MIELKE GMBH. **World Supply, Demand and Price Forecasts for Oilseeds, Oils and Meals-Oil World weekly**. Hamburg, Germany: ISTA Mielke GmbH, 2017. . Disponível em: <https://www.oilworld.biz/t/sample/sample_20.pdf>. Acesso em: 7 mar. 2018.

JOLLIET, O.; SAADÉ-SBEIH, M.; SHAKED, S.; JOLLIET, A.; CRETТАZ, P. **Environmental life cycle assessment**. [s.l.] CRC Press, 2016.

KABIR, G.; MOHD DIN, A. T.; HAMEED, B. H. Pyrolysis of oil palm mesocarp fiber and palm frond in a slow-heating fixed-bed reactor: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 563–572, 2017.

KASIVISVANATHAN, H.; NG, R. T. L.; TAY, D. H. S.; NG, D. K. S. Fuzzy optimisation for retrofitting a palm oil mill into a sustainable palm oil-based integrated biorefinery. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 694–709, 2012.

KASIVISVANATHAN, H.; TAN, R. R.; NG, D. K. S.; ABDUL AZIZ, M. K.; FOO, D. C. Y. Heuristic framework for the debottlenecking of a palm oil-based integrated biorefinery. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2071–2082, 2014.

KEÇEBAŞ, A. Exergoenvironmental analysis for a geothermal district heating system: An application. **Energy**, v. 94, p. 391–400, 2016.

KHATUN, R.; REZA, M. I. H.; MONIRUZZAMAN, M.; YAAKOB, Z. Sustainable oil palm industry: The possibilities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. March, p. 608–619, 2017.

KLÖPFFER, W.; GRAHL, B. **Life cycle assessment (LCA): A guide to best practice**. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.

KONG, S. H.; LOH, S. K.; BACHMANN, R. T.; RAHIM, S. A.; SALIMON, J. Biochar from oil palm biomass: A review of its potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 729–739, 2014.

KOTAS, T. J. **The exergy method of thermal plant analysis**. First ed. London: Butterworths, 1985.

KRISHNAN, Y.; BONG, C. P. C.; AZMAN, N. F.; ZAKARIA, Z.; OTHMAN, N.; ABDULLAH, N.; HO, C. S.; LEE, C. T.; HANSEN, S. B.; HARA, H. Co-composting of palm empty fruit bunch and palm oil mill effluent: Microbial diversity and potential mitigation of greenhouse gas emission. **Journal of Cleaner Production**, v. 146, p. 94–100, 2017.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R.; PINANG, P. Life cycle assessment for the production of biodiesel : A case study in Malaysia for palm oil versus jatropha oil. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 6, p. 601–612, 2009.

LEE, X. J.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; NG, H. K. Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization

and pyrolytic kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 236, p. 155–163, 2017a.

LEE, X. J.; LEE, L. Y.; HIEW, B. Y. Z.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; KIAT NG, H. Multistage optimizations of slow pyrolysis synthesis of biochar from palm oil sludge for adsorption of lead. **Bioresource Technology**, v. 245, n. August, p. 944–953, 2017b.

LIEW, R. K.; NAM, W. L.; CHONG, M. Y.; PHANG, X. Y.; SU, M. H.; YEK, P. N. Y.; MA, N. L.; CHENG, C. K.; CHONG, C. T.; LAM, S. S. Oil palm waste: An abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 115, p. 57-69, 2018.

LOH, S. K. The potential of the Malaysian oil palm biomass as a renewable energy source. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 285–298, 2017.

LOH, S. K.; NASRIN, A. B.; MOHAMAD AZRI, S.; NURUL ADELA, B.; MUZZAMMIL, N.; DARYL JAY, T.; STASHA ELEANOR, R. A.; LIM, W. S.; CHOO, Y. M.; KALTSCHMITT, M. First Report on Malaysia's experiences and development in biogas capture and utilization from palm oil mill effluent under the Economic Transformation Programme: Current and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. September 2015, p. 1257–1274, 2017.

LOZANO, M. A.; VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**, v. 18, n. 9, p. 939–960, 1993.

MALAYSIAN PALM OIL BOARD. **MPOB DAILY FFB REFERENCE PRICE SUMMARY BY REGION**. Disponível em: <bepi.mpob.gov.my/index.php/en/statistics/price/daily.html>. Acesso em: 7 mar. 2018a.

MALAYSIAN PALM OIL BOARD. **MPOB DAILY EXPORT PRICES OF PROCESSED PALM KERNEL OIL & PALM KERNEL EXPELLER**. Disponível em: <bepi.mpob.gov.my/index.php/en/statistics/price/daily.html>. Acesso em: 7 mar. 2018b.

MEHTA, P. S.; ANAND, K. Estimation of a lower heating value of vegetable oil and biodiesel fuel. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 8, p. 3893–3898, 2009.

MEYER, L.; TSATSARONIS, G.; BUCHGEISTER, J.; SCHEBEK, L. Exergoenvironmental analysis for evaluation of the environmental impact of energy conversion systems. **Energy**, v. 34, n. 1, p. 75–89, 2009.

MORAN, M.; SHAPIRO, H.; BOETTNER, D.; BAILEY, M. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 7th. ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2011.

MORETTI, C.; MORO, A.; EDWARDS, R.; ROCCO, M. V.; COLOMBO, E. Analysis of standard and innovative methods for allocating upstream and refinery GHG emissions to oil products. **Applied Energy**, v. 206, n. August, p. 372–381, 2017.

NASRIN, A. B.; CHOO, Y. M.; LIM, W. S.; JOSEPH, L.; MICHAEL, S.; ROHAYA, M. H.; ASTIMAR, A. A.; LOH, S. K. Briquetting of Empty Fruit Bunch fibre and palm shell as a renewable energy fuel. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, n. 6, p. 446–451, 2011.

NG, D.; NG, R. Applications of process system engineering in palm-based biomass processing industry. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 448–454, 2013a.

NG, R.; NG, D. Systematic Approach for Synthesis of Integrated Palm Oil Processing Complex. Part 1: Single Owner. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 30, p. 10206–10220, 2013b.

NGO, T. A.; KIM, J.; KIM, S. S. Fast pyrolysis of palm kernel cake in a closed-tubular reactor: Product compositions and kinetic model. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4273–4276, 2011.

OHIMAIN, E. I.; IZAH, S. C. A review of biogas production from palm oil mill effluents using different configurations of bioreactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. November 2016, p. 242–253, 2017.

OLEOLINE. **Glycerine market report**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.hbint.com/datas/media/590204fd077a6e381ef1a252/sample-quarterly-glycerine.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2018.

OOI, C. K.; CHOO, Y. M.; YAP, S. C.; MA, A. N. Refinación del aceite rojo de palma * Refining of red palm oil. **Palmas**, v. 19, n. I, p. 61–67, 1998. Disponível em: <<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/611>> Acesso em: 5 jun. 2018.

OSMAN, N. B.; SHAMSUDDIN, N.; UEMURA, Y. Activated Carbon of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB); Core and Shaggy. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 758–764, 2016.

OSORIO, C. Uso integral de la biomasa de palma de aceite. **Palmas**, v. 34, n. Especial Tomo II, p. 315–323, 2013. Disponível em: <<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/10730/10716>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

PALACIO, J. C. E. **Análise Termoeconômica Integrada das Plantas de Cogeração e Etanol em uma Destilaria Autônoma**. 2010. 255 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, M.G., 2010.

PALM OIL ANALYTICS. **PALM FATTY ACID DISTILLATE (PFAD) - FOB MALAYSIA - MONTHLY AVERAGE PRICES**. Disponível em: <www.palmoilanalytics.com/price/2>. Acesso em: 7 mar. 2018.

PEREIRA, J. **Optimização Termoeconômica de uma Máquina de Absorção de Pequena Potência Alimentada a Energia Solar**. 2008. , 78p. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.

PERYOGA, Y.; DEWI SOLIKHAH, M.; AGUS RAKSODEWANTO, A. Production Cost Assessment of Palm Empty Fruit Bunch Conversion to Bio-Oil via Fast Pyrolysis. **International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology**, v. 4, n. 6, p. 394, 2014.

PFAU, S. F.; HAGENS, J. E.; DANKBAAR, B.; SMITS, A. J. M. Visions of sustainability in bioeconomy research. **Sustainability**, v. 6, n. 3, p. 1222–1249, 2014.

PORTHA, J. F.; LOURET, S.; PONS, M. N.; JAUBERT, J. N. Estimation of the environmental impact of a petrochemical process using coupled LCA and exergy analysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 5, p. 291–298, 2010.

PRAPASPONGSA, T.; MUSIKAVONG, C.; GHEEWALA, S. H. Life cycle assessment of palm biodiesel production in Thailand: Impacts from modelling choices, co-product utilisation, improvement technologies, and land use change. **Journal of Cleaner Production**, v. 153, p. 435–447, 2017.

PTASINSKI, K. J. **Efficiency of biomass energy: an exergy approach to biofuels, power and biorefineries**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 474–486, 2017a.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277–290, 2017b.

RAZUAN, R.; CHEN, Q.; ZHANG, X.; SHARIFI, V.; SWITENBANK, J. Pyrolysis and combustion of oil palm stone and palm kernel cake in fixed-bed reactors. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4622–4629, 2010.

REAP, J.; ROMAN, F.; DUNCAN, S.; BRAS, B. A survey of unresolved problems in life cycle assessment. Part 1: Goal and scope and inventory analysis. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 13, n. 4, p. 290–300, 2008.

REYES, J.; SIERRA, G.; GARCÍA-NUÑEZ, J. Parámetros de calidad del biodiésel de aceite de palma, las mezclas diésel - biodiésel y su incidencia en el desempeño de motores diésel. **Palmas**, v. 33, n. 1, p. 37–49, 2012. Disponível em: <<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/10773/10763>>. Acesso em: 1 mar. 2018.

RINCÓN, S. M.; MARTINEZ, D. M. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. **Palmas**, v. 30, n. 2, p. 11–24, 2009. Disponível em: <<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1432>>. Acesso em: 1 mar. 2018.

RIVERO, R.; GARFIAS, M. Standard chemical exergy of elements updated. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3310–3326, 2006.

- ROCCO, M. V.; COLOMBO, E.; SCIUBBA, E. Advances in exergy analysis: A novel assessment of the Extended Exergy Accounting method. **Applied Energy**, v. 113, p. 1405–1420, 2014.
- RODRIGUES, T. O.; CALDEIRA-PIRES, A.; LUZ, S.; FRATE, C. A. GHG balance of crude palm oil for biodiesel production in the northern region of Brazil. **Renewable Energy**, v. 62, p. 516–521, 2014.
- ROSEN, M. A. Exergy as a tool for sustainability. In: Proceedings of the 3rd IASME/WSEAS international conference on Energy & environment, Cambridge, UK. **Anais...** Cambridge, UK: World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), 2008.
- ROZARIO, M. **National Biomass Strategy 2020: New wealth creation for Malaysia's biomass industry-Agensi Inovasi, Malaysia, Kuala Lumpur**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <es.scribd.com/document/161324592/Biomass-Stgy2013RptAIM>. Acesso em: 7 mar. 2018.
- SAMIRAN, N. A.; JAAFAR, M. N. M.; NG, J. H.; LAM, S. S.; CHONG, C. T. Progress in biomass gasification technique - With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1047–1062, 2016.
- SANDIN, G.; RØYNE, F.; BERLIN, J.; PETERS, G. M.; SVANSTRÖM, M. Allocation in LCAs of biorefinery products: Implications for results and decision-making. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 213–221, 2015.
- SANTI, G.; PROIETTI, S.; MOSCATELLO, S.; STEFANONI, W.; BATTISTELLI, A. Anaerobic digestion of corn silage on a commercial scale: Differential utilization of its chemical constituents and characterization of the solid digestate. **Biomass and Bioenergy**, v. 83, p. 17–22, 2015.
- SCIUBBA, E. Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems. **Exergy, An International Journal**, v. 1, n. 2, p. 68–84, 2001.
- SILALERTRUKSA, T.; GHEEWALA, S. H. Environmental sustainability assessment of palm biodiesel production in Thailand. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 306–314, 2012.
- SILVA, J. A. M.; OLIVEIRA, S. An exergy-based approach to determine production cost and CO₂ allocation in refineries. **Energy**, v. 67, p. 607–616, 2014.
- SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C.; GARCÍA NÚÑEZ, J. A.; BARRERA HERNANDEZ, J. C. . Bioenergía y biorrefinerías para caña de azúcar y palma de aceite*. **Palmas**, v. 37, n. Especial Tomo II, p. 290–294, 2016. Disponível em: <<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/11928/11921>>. Acesso em: 20 jan. 2018.
- SONG, G.; XIAO, J.; ZHAO, H.; SHEN, L. A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. **Energy**, v. 40, n. 1, p. 164–173, 2012.

STOUGIE, L. **Exergy and sustainability: Insights to the value of exergy analysis in sustainability assessment of technological systems**. 2014. 217 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Sistemas e Serviços) - Universidade Tecnológica de Delft, Holanda, 2014. Disponível em: <<https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:0428e608-03ca-446c-b16a-0a5404f5a6c5?collection=research>>. Acesso em: 1 set. 2018.

SUKSONG, W.; PROMNUAN, K.; SEENGENYOUNG, J.; O-THONG, S. Anaerobic Co-Digestion of Palm Oil Mill Waste Residues with Sewage Sludge for Biogas Production. **Energy Procedia**, v. 138, p. 789–794, 2017.

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

TEHRANI NEJAD, A. Allocation of CO₂ emissions in petroleum refineries to petroleum joint products: A linear programming model for practical application. **Energy Economics**, v. 29, n. 4, p. 974–997, 2007.

TRIBUS, M.; EVANS, R. B. **Thermo-economics of sea water conversion**. UCLA Engineering Department - Report No 62-53. Los Angeles, CA, 1963. .

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

TSATSARONIS, G.; PISA, J. Exergoeconomic evaluation and optimization of energy systems - Application to the CGAM Problem. **Energy**, v. 19, n. 3, p. 287–321, 1994.

TURCONI, R.; BOLDRIN, A.; ASTRUP, T. Life cycle assessment (LCA) of electricity generation technologies: Overview, comparability and limitations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 555–565, 2013.

US EPA. **Background Document for AP-42 Section 3.3, Gasoline and Diesel Industrial Engines**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch03/bgdocs/b03s03.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2018.

US EPA. **Biomass Combined Heat and Power Catalog of Technologies**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/catalog_of_chp_technologies.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2018.

USDA-FAS. **Oilseeds: World Markets and Trade - Report**. United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2018.

VALDERRAMA RIOS, M. L.; GONZÁLEZ, A. M.; LORA, E. E. S.; ALMAZÁN DEL OLMO, O. A. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 108, n. November 2017, p. 345–370, 2018.

VALERO, A.; LOZANO, M. A.; SERRA, L.; TSATSARONIS, G.; PISA, J.; FRANGOPOULOS, C.; VON SPAKOVSKY, M. R. CGAM problem: Definition and conventional solution. **Energy**, v. 19, n. 3, p. 279–286, 1994.

VALERO, A.; SERRA, L.; LOZANO, M. A. Structural Theory of Thermoconomics. In: International symposium on thermodynamics and the desing, analysis and improvement of energy systems, ASME Book H 00874, New Orleans. **Anais...** New Orleans: 1993.

VALERO, A.; SERRA, L.; TORRES, C. A general theory of thermoconomics: Part I: Structural Analysis. In: International Symposium ECOS'92, ASME Book I 00331, Zaragoza. **Anais...** Zaragoza: 1992.

VALERO, A.; SERRA, L.; UCHE, J. Fundamentals of Exergy Cost Accounting and Thermoconomics. Part I: Theory. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 128, n. 1, p. 8, 2006.

VAN DEURSEN, C. C. A. **LCA , a tool to stay? A search for critical factors influencing the reliability and use of life cycle assessment**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Utrecht, Utrecht, Holanda., 2015. Disponível em: <<https://dspace.library.uu.nl/handle/1874/322292>>. Acesso em: 5 set. 2018.

VARANDA, M. G.; PINTO, G.; MARTINS, F. Life cycle analysis of biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1087–1094, 2011.

VASKAN, P.; PACHÓN, E. R.; GNANSOUNOU, E. Techno-economic and life-cycle assessments of biorefineries based on palm empty fruit bunches in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 3655–3668, 2018.

VICTORIA, A. H. R. **Metodologia de Análise e Avaliação Exergoambiental de Plantas Termoelétricas Operando em Combustão Combinada Carvão - Biomassa**. 2012. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, S.C., 2012.

WEI, Y.; FAN, Y.; WANG, M. A cost analysis of sewage sludge composting for small and mid-scale municipal wastewater treatment plants. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 33, p. 203–216, 2001.

YAN, R.; YANG, H.; CHIN, T.; LIANG, D. T.; CHEN, H.; ZHENG, C. Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes. **Combustion and Flame**, v. 142, n. 1–2, p. 24–32, 2005.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; LIANG, D. T.; ZHENG, C. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 935–942, 2006.

YOSHIZAKI, T.; SHIRAI, Y.; HASSAN, M. A.; BAHARUDDIN, A. S.; RAJA ABDULLAH, N. M.; SULAIMAN, A.; BUSU, Z. Improved economic viability of integrated biogas energy and compost production for sustainable palm oil mill management. **Journal of Cleaner Production**, v. 44, p. 1–7, 2013.

YUSOFF, S. Renewable energy from palm oil - Innovation on effective utilization of waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 1, p. 87–93, 2006.

ZAINUDIN, M. H. M.; HASSAN, M. A.; TOKURA, M.; SHIRAI, Y. Indigenous cellulolytic and hemicellulolytic bacteria enhanced rapid co-composting of lignocellulose oil palm empty fruit bunch with palm oil mill effluent anaerobic sludge. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 632–635, 2013.

ANEXO A

A1. RESULTADOS GLOBAIS DO DESEMPENHO DO CICLO A VAPOR DE COGERAÇÃO

Coletados do reporte de execução do software *GateCycle*

Overall System Results

Power of Steam Cycle

ST Shaft Power	5313.015	kW
ST Generator Output	5233.319	kW
Net Steam Cycle Power	5140.483	kW

Power of Gas Cycle

GT Shaft Power	0	kW
Net Gas Turbine Power	0	kW

Overall Plant Power

Net Cycle Power	5140.483	kW
-----------------	----------	----

Losses of Steam Cycle

ST Generator Losses	79.6951	kW
Steam Cycle BOP Losses	92.8359	kW

Losses of Gas Cycle

GT Generator Losses	0	kW
GT Auxiliary and BOP Losses	0	kW

LHV Energy Input

Total Lower Heating Value (LHV) Fuel Cons.	83504.2	kJ/sec
Fuel Cons. in Duct Burners	83504.2	kJ/sec

Efficiency & Heat Rate

GT Simple-Cycle Lower Heating Value (LHV) Efficiency	0	
Net Cycle Lower Heating Value (LHV) Efficiency	6.1557	
Net Cycle Lower Heating Value (LHV) Heat Rate	16.2444	kJ/kW-sec
Adjusted Cycle Lower Heating Value (LHV) Efficiency	6.1557	

Adj. Cycle Lower Heating Value (LHV) Heat Rate	16.2444	kJ/kW-sec
--	---------	-----------

Credits applied for adjusted Efficiency & Heat Rate

Credit for Equivalent Power	0	kW
Credit for Equivalent Fuel	0	kJ/sec

Ambient Conditions

Ambient Temperature	288.15	K
Wet Bulb Temperature	284.0125	K
Dew Point Temperature	280.4554	K
Ambient Pressure	101.32	kPa
Equivalent Elevation	0.449	m
Ambient Relative Humidity	0.6	
Ambient Air H2O Mole Fraction	0.0101	fraction

Balance of Plant Calculations

Ignore Compressor Power Requirement	UnChecked	
ST Generator Efficiency	0.98	
BOP Loss as ST Power Fraction	0	fraction
BOP Loss as Fixed Value	0	kW

A2. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS FLUXOS ENERGÉTICOS

Coletados do reporte de execução do software *GateCycle*

GateCycle Report	Stream Report
Model :Martha1 Case :Martha1	7/13/2018 10:00:37
Prepared using GateCycle Version	6.1.2.0
Date and Time of Last Run	
Last Execution Status	User Modified

Stream Report

Stream	From	To	Flow	Pressure	Temperature	Enthalpy	Quality
			kg/sec	kPa	K	kJ/kg	
Blowdown Outlet	AUX1	AUX1	0	2200	425.2906	642.4412	0
S0	AUX1	ST1	33.9	2200	513.15	2865.9889	1
S1	ST1	SP2	33.9	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
S10	PUMP1	M1	16.9303	105	323.1504	209.3381	0
S11	PUMP2	M1	1.24	105	323.1504	209.3381	0
S12	PUMP3	M1	9.77	105	323.1504	209.3381	0
S13	M1	PUMP4	27.9403	105	323.1504	209.3381	0
S14	PUMP4	DA1	27.9403	500	323.1886	209.8378	0
S15	DA1	PUMP5	33.9	500	424.9938	640.1188	0
S16	PUMP5	AUX1	33.9	2200	425.2906	642.4412	0
S17	DA1	SINK1	0.005	500	424.9938	2747.5483	1
S18	SP1	ST3	16.9303	500	424.9938	2659.6023	0.9583
S19	ST3	FPT2	16.9303	400	416.7731	2632.6288	0.9508
S2	SP2	FPT3	1.24	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
S20	MU1	DA1	0.005	500	288.71	65.7616	0
S21	ST3	GEN1	0	0	0	0	0.5
S22	ST1	ST2	0	0	0	0	0.5
S23	ST2	ST3	0	0	0	0	0.5
S3	ST2	SP1	22.89	500	424.9938	2659.6023	0.9583
S4	SP2	ST2	22.89	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
S5	SP2	FPT1	9.77	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
S6	SP1	DA1	5.9597	500	424.9938	2659.6023	0.9583
S7	FPT2	PUMP1	16.9303	101	323.15	209.3329	0
S8	FPT3	PUMP2	1.24	101	323.15	209.3329	0
S9	FPT1	PUMP3	9.77	101	323.15	209.3329	0
Expansion Line End	ST1	ST1	33.9	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Expansion Line End	ST2	ST2	22.89	500	424.9938	2659.6023	0.9583
Internal Pump Flow	PUMP1	PUMP1	16.9303	101	323.15	209.3329	0
Internal Pump Flow	PUMP2	PUMP2	1.24	101	323.15	209.3329	0
Internal Pump Flow	PUMP3	PUMP3	9.77	101	323.15	209.3329	0
Internal Pump Flow	PUMP4	PUMP4	27.9403	105	323.1504	209.3381	0

Internal Pump Flow	PUMP5	PUMP5	33.9	500	424.9938	640.1188	0
Expansion Line End	ST3	ST3	16.9303	400	416.7731	2632.6288	0.9508

Equipment/Ports	Flow	Pressure	Temperature	Enthalpy	Quality
	kg/sec	kPa	K	kJ/kg	
AUX1 [AUXBLR]: Auxiliary Boiler					
Main Inlet	33.9	2200	425.2906	642.4412	0
Main Outlet	33.9	2200	513.15	2865.9889	1
Blowdown Outlet	0	2200	425.2906	642.4412	0
DA1 [DEAER]: Deaerator					
Main Steam Inlet	5.9597	500	424.9938	2659.6023	0.9583
Main Boiler Feed Water Inlet	27.9403	500	323.1886	209.8378	0
Main Boiler Feed Water Outlet	33.9	500	424.9938	640.1188	0
Vent Steam Outlet	0.005	500	424.9938	2747.5483	1
Second Auxiliary Inlet	0.005	500	288.71	65.7616	0
FPT1 [FPTMOD]: FPT Modifier					
Inlet	9.77	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Outlet	9.77	101	323.15	209.3329	0
FPT2 [FPTMOD]: FPT Modifier					
Inlet	16.9303	400	416.7731	2632.6288	0.9508
Outlet	16.9303	101	323.15	209.3329	0
FPT3 [FPTMOD]: FPT Modifier					
Inlet	1.24	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Outlet	1.24	101	323.15	209.3329	0
GEN1 [GENRTR]: Generator					
Shaft 1	0	0	0	0	0.5
M1 [MIXER]: Mixer					
Primary Inlet	1.24	105	323.1504	209.3381	0
Outlet	27.9403	105	323.1504	209.3381	0
Secondary Inlet	16.9303	105	323.1504	209.3381	0
Tertiary Inlet	9.77	105	323.1504	209.3381	0
MU1 [MAKEUP]: Makeup					
Outlet	0.005	500	288.71	65.7616	0
PUMP1 [PUMP]: Pump					
Main Inlet	16.9303	101	323.15	209.3329	0
Control Valve Outlet	16.9303	105	323.1504	209.3381	0
Internal Pump Flow	16.9303	101	323.15	209.3329	0

Equipment/Ports	Flow	Pressure	Temperature	Enthalpy	Quality
	kg/sec	kPa	K	kJ/kg	
PUMP2 [PUMP]: Pump					
Main Inlet	1.24	101	323.15	209.3329	0
Control Valve Outlet	1.24	105	323.1504	209.3381	0
Internal Pump Flow	1.24	101	323.15	209.3329	0
PUMP3 [PUMP]: Pump					
Main Inlet	9.77	101	323.15	209.3329	0
Control Valve Outlet	9.77	105	323.1504	209.3381	0
Internal Pump Flow	9.77	101	323.15	209.3329	0
PUMP4 [PUMP]: Pump					
Main Inlet	27.9403	105	323.1504	209.3381	0
Control Valve Outlet	27.9403	500	323.1886	209.8378	0
Internal Pump Flow	27.9403	105	323.1504	209.3381	0
PUMP5 [PUMP]: Pump					
Main Inlet	33.9	500	424.9938	640.1188	0
Control Valve Outlet	33.9	2200	425.2906	642.4412	0
Internal Pump Flow	33.9	500	424.9938	640.1188	0
SINK1 [SINK]: Sink					
Inlet	0.005	500	424.9938	2747.5483	1
SP1 [SPLITR]: Splitter					
Inlet	22.89	500	424.9938	2659.6023	0.9583
Secondary Outlet	5.9597	500	424.9938	2659.6023	0.9583
Tertiary Outlet	16.9303	500	424.9938	2659.6023	0.9583
SP2 [SPLITR]: Splitter					
Inlet	33.9	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Primary Outlet	1.24	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Secondary Outlet	9.77	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Tertiary Outlet	22.89	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
ST1 [ST]: Steam Turbine					
Steam Inlet	33.9	2200	513.15	2865.9889	1
Main Outlet	33.9	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Expansion Line End	33.9	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Second Shaft	0	0	0	0	0.5
ST2 [ST]: Steam Turbine					
Steam Inlet	22.89	2000.0001	505.1459	2854.0036	1
Main Outlet	22.89	500	424.9938	2659.6023	0.9583
Expansion Line End	22.89	500	424.9938	2659.6023	0.9583

First Shaft	0	0	0	0	0.5
Second Shaft	0	0	0	0	0.5
Equipment/Ports	Flow	Pressure	Temperature	Enthalpy	Quality
	kg/sec	kPa	K	kJ/kg	
ST3 [ST]: Steam Turbine					
Steam Inlet	16.9303	500	424.9938	2659.6023	0.9583
Main Outlet	16.9303	400	416.7731	2632.6288	0.9508
Expansion Line End	16.9303	400	416.7731	2632.6288	0.9508
First Shaft	0	0	0	0	0.5
Second Shaft	0	0	0	0	0.5