

UNIFEI – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
NEST – NÚCLEO DE EXCELÊNCIA EM GERAÇÃO
TERMELÉTRICA E DISTRIBUÍDA
PPGEEN – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA

ANÁLISE EXERGONECONÔMICA DE BIORREFINARIAS
CONVENCIONAIS E AVANÇADAS NO SETOR
SUCROALCOOLEIRO BRASILEIRO

RAFAEL AUGUSTO COSTA SILVA

Itajubá, setembro de 2024

UNIFEI – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
NEST – NÚCLEO DE EXCELÊNCIA EM GERAÇÃO
TERMELÉTRICA E DISTRIBUÍDA
PPGEEN – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA

ANÁLISE EXERGOECONÔMICA DE BIORREFINARIAS
CONVENCIONAIS E AVANÇADAS NO SETOR
SUCROALCOOLEIRO BRASILEIRO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia da Universidade Federal de Itajubá como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Energia

Área de Concentração: Engenharia de Energia – Sistemas energéticos

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Escobar Palácio

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo José Venturini

Itajubá, setembro de 2024

UNIFEI – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
NEST – NÚCLEO DE EXCELÊNCIA EM GERAÇÃO
TERMELÉTRICA E DISTRIBUÍDA
PPGEEN – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA

ANÁLISE EXERGOECONÔMICA DE BIORREFINARIAS
CONVENCIONAIS E AVANÇADAS NO SETOR
SUCROALCOOLEIRO BRASILEIRO

Membros da Banca:

Prof. Dr. José Carlos Escobar Palácio
(Orientador – UNIFEI)

Prof. Dr. Osvaldo José Venturini
(Coorientador – UNIFEI)

Prof. Dr. Dimas José Rua Orozco
(UFLA)

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora
(UNIFEI)

Itajubá, setembro de 2024

Dedico este trabalho ao meu bom Deus, à minha adorada esposa Daíla, à minha querida família e aos meus prezados mestres e orientadores.

AGRADECIMENTOS

Presto minha homenagem e agradeço a todos que auxiliaram para o encerrar desta etapa:

Primeiramente à Deus, pelo dom da vida e sabedoria. Sem ele como meu guia eu não teria seguido em frente com meus objetivos e não estaria aqui escrevendo estas palavras. Agradeço a Ele também por manter meus entes queridos me apoiando ao meu lado com saúde.

À minha amada esposa Daíla, pelo seu incentivo e pela paciência comigo naqueles dias tão atarefados que precederam a entrega deste trabalho. Obrigado pela compreensão, carinho e conforto durante este período no qual não pude dedicar-lhe a devida atenção. O amor que você tem por mim é o que me estimula a lutar e vencer todos os dias!

Aos meus adorados pais, Raimundo e Niuza, e meu querido irmão, Bruno, exemplos de amor, carinho, honestidade e perseverança. Obrigado por sempre me motivarem, entenderem as minhas faltas e me mostrarem o quanto era importante não desistir. Tenho muito orgulho de ser parte da nossa família!

Aos meus amigos e familiares, que forneceram apoio incondicional nos momentos mais difíceis e momentos de descontração, quando foi necessário limpar a mente para que fosse possível alcançar os objetivos com outra perspectiva.

Ao meu orientador José Carlos e demais membros do programa de Pós Graduação em Engenharia de Energia, pela oportunidade e confiança a mim depositada. Obrigado por, com grande excelência, me conduzirem ao término desta pesquisa. Vocês são exemplos que eu quero levar para toda minha vida.

À todos os companheiros e colegas do NEST. Obrigado pelas contribuições, conselhos e “almoços” para a conclusão do trabalho.

À UNIFEI e ao NEST que me forneceram toda a estrutura e suporte técnico.

À CAPES pelo apoio financeiro para a realização desse estudo.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro através do projeto PPM-00601-18.

*“Aprendi através da experiência amarga a suprema lição:
controlar minha ira e torná-la como o calor que é
convertido em energia. Nossa ira controlada pode ser
convertida numa força capaz de mover o mundo.”*

Mahatma Gandhi

I. RESUMO

A utilização de fontes renováveis de energia surge como alternativa viável para abastecer a crescente demanda energética mundial. Dentre estas, a biomassa lignocelulósica aparece com grande potencial de geração. Assim sendo, a ideia de biorrefinaria a partir de biomassa da cana de açúcar surge como uma alternativa promissora de aproveitamento energético. Foram realizados vários estudos de caso para comparação do modelo convencional de usina de açúcar e álcool confrontando-o com outras configurações de biorrefinaria. Foram consideradas alternativas bioquímicas para a produção de etanol lignocelulósico e biobutanol, além de alternativas termoquímicas para produção de syngas. O etanol de segunda geração permite um melhor uso da terra, e o biobutanol é um importante insumo para a indústria química. Também foi considerado o processo termoquímico para a produção de syngas, produto bastante versátil e que pode ser usado para fabricação de diversos produtos. Nesse estudo foi considerado o seu uso para a produção de diesel, gasolina, ceras e graxas através da síntese Fischer-Tropsch. Para um exame qualitativo da energia gerada a metodologia utilizada foi a análise exergoeconômica do processo. Logo foi realizada uma análise técnica e econômica das diferentes biorrefinarias do ponto de vista da 2ª lei da termodinâmica, complementando os diversos estudos prévios da 1ª lei. Os valores limites de distribuição de bagaço de cana e de syngas para cada rota foram determinados por estudos prévios publicados para aperfeiçoar a distribuição de insumos. Os resultados das avaliações mostraram que do ponto de vista energético e exergético é interessante priorizar a produção de combustíveis Fischer-Tropsch. A análise exergoeconômica mostrou que, sob a ótica dos principais produtos, os custos unitários de saída da matriz de valorização externa ficam menores com o aumento da parcela de bagaço para os processos da biorrefinaria.

Palavras chave: Bagaço, Exergoeconomia, Biorrefinaria, Bioetanol, Cana de açúcar

II. ABSTRACT

The use of renewable energy sources has emerged as a viable alternative to meet the growing global energy demand. Among these, lignocellulosic biomass has great potential for generation. Therefore, the idea of a biorefinery using sugarcane biomass emerges as a promising alternative for energy use. Several case studies were conducted to compare the conventional model of a sugar and alcohol plant with other biorefinery configurations. Biochemical alternatives were considered for the production of lignocellulosic ethanol and biobutanol, as well as thermochemical alternatives for the production of syngas. Second-generation ethanol allows for better land use, and biobutanol is an important input for the chemical industry. The thermochemical process for the production of syngas, a highly versatile product that can be used to manufacture a variety of products, was also considered. This study considered its use for the production of diesel, gasoline, waxes, and greases through Fischer-Tropsch synthesis. For a qualitative examination of the energy generated, the methodology used was the exergoeconomic analysis of the process. A technical and economic analysis of the different biorefineries was then carried out from the perspective of the 2nd law of thermodynamics, since the inherent study of the 1st law is already widespread. With this, lignocellulosic ethanol and cellulosic butanol were also defined as plant products, in biochemical processes, and syngas, in a thermochemical process. The limit values for the distribution of sugarcane bagasse and syngas for each route were determined and the Kriging modeling methodology from previous studies was used to improve the distribution of biomass. The results of the evaluations showed that from the energy and exergoeconomic point of view, it is interesting to prioritize the production of FT fuels. The exergoeconomic analysis showed that, from the perspective of the main products, the unit costs of output from the external valorization matrix decrease with the increase in the share of bagasse for the biorefinery processes.

Keywords:: Bagasse, Exergoeconomy, Biorefinary, Bioethanol, Sugarcane.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
I. RESUMO	5
II. ABSTRACT	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Potencial energético do setor sucroalcooleiro	16
3.2 Biorrefinarias na indústria da cana de açúcar.....	18
3.3 Cana de Açúcar	20
3.4 Considerações sobre o uso da biomassa.....	22
3.5 Lignina	23
3.6 Biocombustíveis	25
3.7 Etanol	29
3.8 Etanol lignocelulósico	31
3.9 Biobutanol	34
3.10 Gaseificação	37
3.11 Síntese Fischer-Tropsch	39
3.12 Exergia	42
3.13 Exergoeconomia.....	45
4. METODOLOGIA	47
4.1 Dimensionamento da biorrefinaria	47
4.2 Processo bioquímico: Etanol	52
4.3 Processo bioquímico: Butanol.....	53
4.4 Processo termoquímico: Gaseificação.....	55
4.5 Processo termoquímico: Síntese Fischer Tropsch	61
4.6 Processo termoquímico: BIG-GTCC	65
4.7 Modelagem.....	68
4.8 Determinação dos arranjos	71

4.9	Análise energética	76
4.10	Análise exergética	77
4.11	Análise exergoeconômica	78
5.	RESULTADOS	90
5.1.	Resultado das simulações	93
5.2.	Resultados análise energética	94
5.3.	Resultados análise exergética	96
5.4.	Resultados análise exergoeconômica	102
6.	CONCLUSÕES	109
7.	ANEXOS	111
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Evolução do total produzido de cana de açúcar por região	16
Figura 3.2 - Esquema de funcionamento de uma biorefinaria com múltiplas saídas	19
Figura 3.3 - Esquema simplificado da produção de açúcar e álcool de 1ª geração	20
Figura 3.4 - Concentração da produção de cana de açúcar pelo mundo	21
Figura 3.5 - Composição molecular da biomassa da cana	24
Figura 3.6 - Consumo energético no setor industrial e participação de biomassa neste contexto	27
Figura 3.7- Classificação dos biocombustíveis	29
Figura 3.8 - Produção de etanol em mil metros cúbicos, entre 1980 e 2018.....	30
Figura 3.9 - Venda de etanol hidratado	31
Figura 3.10- Dados de comércio de butanol no Brasil no período de 1998 a 2018	36
Figura 3.11 - Processo de gaseificação	38
Figura 3.12 - Esquema do processo de gaseificação	39
Figura 3.13 - Esquema de produção SFT	41
Figura 4.1 - Fluxograma metodológico da sequência de desenvolvimento do trabalho.	48
Figura 4.2 - Esquema de Usina convencional com cogeração	50
Figura 4.3 - Esquema de Usina convencional + planta de E2G	53
Figura 4.4 - Ciclo produtivo de planta de biobutanol.....	55
Figura 4.5 - Esquema de usina convencional + GASF + BIG-GTCC	58
Figura 4.6 - Sequência de preparo do bagaço para gaseificação.....	58
Figura 4.7 - Ciclo produtivo de usina convencional + rota termoquímica.....	62
Figura 4.8 - Proporção de formação de hidrocarbonetos em FT.....	63
Figura 4.9 - Esquema de biorrefinaria completa.	71
Figura 4.10 - Ciclo produtivo completo de biorrefinaria.	74
Figura 4.11 - Fluxograma de destinação de insumos por rotas	75
Figura 4.12 - Estrutura produtiva lógica	80
Figura 4.13 - Determinação de eficiência exergética	84
Figura 4.14 - Estrutura exergoeconômica produtiva do ciclo completo	87
Figura 5.1 Balanço de massa, balanço energético e balanço exergético dos arranjos.....	98
Figura 5.2 - Exergia destruída nos casos extremos	101
Figura 5.3 - Custos de produção e comercialização dos principais produtos do setor sucroalcooleiro	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição do bagaço de cana	23
Tabela 3.2 - Plantas comerciais de etanol celulósico e hemicelulósico no Brasil e no mundo ...	33
Tabela 3.3 - Indústrias brasileiras produtoras de biobutanol.....	37
Tabela 4.1 - Parâmetros operacionais da usina convencional	49
Tabela 4.2 - Características de biomassa	51
Tabela 4.3 - Parâmetros de equipamentos padrão.....	52
Tabela 4.4 - Parâmetros do processo de etanol lignocelulósico.....	54
Tabela 4.5 - Parâmetros do processo de butanol de 2ª geração	56
Tabela 4.6 - Composição do syngas.....	56
Tabela 4.7 - Composição do syngas após limpeza	61
Tabela 4.8 - Composição do syngas após reforma e condicionamento.....	64
Tabela 4.9 - Parâmetros de formação de hidrocarbonetos	65
Tabela 4.10 - Exemplo de composição da mistura final de syngas limpo e gases C1-C4 FT.....	67
Tabela 4.11 - Distribuição de massas pelos arranjos.....	75
Tabela 4.12 - Consumo específico de eletricidade da biorrefinaria	76
Tabela 4.13 - Formulação da análise exergoeconômica quanto ao balanço de insumos e produtos	81
Tabela 4.14 - Índices de correção de valores de equipamentos	85
Tabela 4.15 - Valores comerciais de insumos.....	88
Tabela 4.16 - Valores específicos dos equipamentos.....	89
Tabela 5.1 - Arranjo termodinâmico da usina convencional.....	90
Tabela 5.2 - Arranjo termodinâmico da Biorrefinaria (Planta de 1ª geração).....	91
Tabela 5.3 - Arranjo termodinâmico da Biorrefinaria (Planta bioquímica de 2ª geração).....	91
Tabela 5.4 - Arranjo termodinâmico da Biorrefinaria (Planta termoquímica).....	92
Tabela 5.5 - Resultados energéticos e exergéticos das simulações.....	93
Tabela 5.6 - Custo exergético por equipamentos (análise quantitativa).....	103
Tabela 7.1 - Resultados de produção quantitativa e energética dentro da biorrefinaria.....	111

1. INTRODUÇÃO

Equilibrar o crescimento econômico e a demanda energética com a preservação ambiental é um dos caminhos para alcançar o desenvolvimento sustentável e cumprir as metas da 26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP26) e o "Pacto Climático de Glasgow" que dela resultou. Muitos economistas acreditam que esses objetivos podem ser contraditórios (BOUBAKER, 2022). De um lado, as atividades humanas são o principal fator de degradação ambiental, especialmente pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂), devido ao uso excessivo de recursos fósseis naturais na produção.

Por outro lado, os esforços para proteger o meio ambiente podem desacelerar o crescimento econômico, ao limitar as ações de empresas e consumidores por meio de regulamentações e medidas fiscais. Estudos anteriores destacam o papel da energia renovável como um fator essencial para impulsionar o crescimento econômico, ao reduzir as emissões de CO₂, e argumentam que a transição para uma economia de baixo carbono exige a implementação de políticas e ações voltadas para a energia de baixo carbono.

O fornecimento de energia sustentável, limpo e acessível é a chave para o sucesso de qualquer organização cujo objetivo é impactar positivamente a sociedade e o meio ambiente, reduzindo a poluição de recursos de combustíveis fósseis, utilizando recursos renováveis prontamente disponíveis e baratos de subprodutos agrícolas (FREITAS, 2021).

O Brasil, em 2021, ofertou 679,2 TWh de energia elétrica. Deste montante 362,8 TWh são de origem hidráulica e somente 52,4 TWh são originados através de biomassa. No ano anterior a oferta brasileira de eletricidade era 3,9% menor, entretanto a parcela referente à biomassa era 6,7% maior, adquirindo o valor de 56,2 TWh (BEN, 2022). Observa-se que o percentual de participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira caiu em 5,7% de um ano para o outro, demonstrando um crescimento da geração termelétrica. Este aumento impulsionou o aumento do total de emissões de CO₂ em 12,4%, impactando nos indicadores projetados pelo PDE 2031.

O desenvolvimento econômico e social do Brasil apresenta um histórico de uso da biomassa, desde os ciclos econômicos ligados ao açúcar até o Programa Brasileiro de Álcool (Proálcool), iniciado na década de 1970. A regulamentação do uso surgiu com o Plano Nacional de Agroenergia (PNA) 2006-2011 (MORALES, 2018). Diretrizes foram traçadas para gerir a produção de biocombustíveis e geração de energia elétrica. As referidas ações visavam coordenar o desenvolvimento tecnológico tanto das matérias-

primas atuais e potenciais do país, bem como otimizar os processos para a produção de etanol, biodiesel e outros bioprodutos, preservando os recursos naturais (MARTINELLI, 2022).

Em complementariedade, com o objetivo de aumentar o consumo de biocombustíveis e sua expansão na matriz energética brasileira a partir de uma política de profunda redução de gases de efeito estufa (GEE), a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), criada em dezembro de 2017, introduz uma metodologia que aloca custos em externalidades para atingir metas ambientais, bem como incentiva a expansão da produção de biocombustíveis (GRANGEIA, 2022). Em suma, o RenovaBio foi lançado com o objetivo de cumprir os compromissos do Brasil no Acordo de Paris. Essa política inclui mecanismos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), comercialização e previsibilidade do mercado de combustíveis, além de aumentar o uso de biocombustíveis, apoiar a segurança energética nacional (DA SILVA, 2022)

O RenovaBio foi desenvolvido como resultado da ratificação pelo governo brasileiro do Acordo de Paris em 2016, onde o país se comprometeu a aumentar sua participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira, estabelecendo uma meta de promover a redução de suas emissões de GEE em 50% até 2030 (COP26; MME, 2021). Para tanto, o organismo pretende introduzir mecanismos de mercado para reconhecer a capacidade de cada biocombustível de reduzir emissões, individualmente, por unidade de produção (BRESSANIN, 2021; GONÇALVES, 2021).

Estudos mostram que geração de energia através de subprodutos ou resíduos são uma opção viável (LAZARO, 2021). Existe dessa forma um incremento na geração de energia elétrica, baixa emissão de poluentes e custo reduzido. A exploração de biomassa também a partir de insumos agrícolas (esterco de gado e resíduos de culturas) apresenta características benéficas, pois não há interferência na produção de alimentos primários e está disponível a baixo custo (TRINDADE, 2018).

Ainda segundo KLEBSON (2020), o conceito de sistema de várias gerações visa recuperar a energia térmica no calor residual, a fim de melhorar a eficiência e a economia do sistema. Apesar das inúmeras vantagens de produtos químicos e combustíveis de base biológica, as usinas de produto único não são aconselháveis do ponto de vista econômico e ambiental, pois essas abordagens podem não levar à valorização máxima da biomassa utilizada e em adicional podem gerar fluxos de resquícios prejudiciais ao meio ambiente. A eficiência exérgica, transformações eficientes de exergia e recuperação eficaz de exergia devem ser asseguradas para evitar a produção desnecessária de entropia, mas

também para tornar os processos mais econômicos e ecologicamente corretos (KRAJAČIĆ, 2016).

Para abordar essas questões, o conceito de biorrefinaria ganhou muita atenção recentemente. Em uma planta desta definição, a biomassa é fragmentada e convertida em uma ampla variedade de produtos, incluindo biocombustíveis, produtos químicos, bioenergia e potência térmica de maneira ecologicamente benigna e econômica. Esses sistemas de cogeração têm a capacidade de diminuir a geração de resíduos e, ao mesmo tempo, reduzir os custos de geração de produtos finais, consequentemente promovendo o conceito de desenvolvimento sustentável (FLORIO, 2019).

Nesse sentido, vários esforços de pesquisa foram publicados sobre a aplicação do conceito de biorrefinaria na produção de vários biomateriais de diferentes fontes, com foco na viabilidade técnica e viabilidade econômica. Com base nas descobertas de artigos publicados anteriormente, não há dúvida de que o conceito de biorrefinaria pode ser aplicado em ambientes industriais, de importância já consolidada em território nacional, com desempenho satisfatório. Porém, apesar das grandes expectativas geradas, ainda é importante buscar os esquemas de biorrefinaria mais econômicos e ecologicamente corretos para comercialização. Para isso, métodos avançados de engenharia, como abordagens baseadas em exergia, devem ser empregados para explorar os aspectos financeiros e ambientais das configurações de biorrefinaria.

Recentemente, análises avançadas de exergia foram usadas na avaliação de diferentes tipos de sistemas de conversão de energia. MOROSUK (2019) aplica essa metodologia a uma análise de desempenho de secadores solares e de bomba de calor. Outra aplicação é feita por MOROSUK (2019) numa avaliação energética, exergética e exergoeconômica em ciclos transcíticos de refrigeração com um subresfriamento mecânico dedicado. Todos esses estudos mostram como essa metodologia é agora fundamental na avaliação de um sistema de conversão de energia e mostram como a destruição de exergia associada a um processo pode ser reduzida.

Está bem documentado que os métodos baseados em exergia são ferramentas de engenharia vantajosas para o projeto e otimização de sistemas complexos e interdependentes, como os sistemas de cogeração de biorrefinarias (HANSEN, 2011). Em suma, a exergia pode ser considerada como o máximo trabalho útil teórico que pode ser extraído de um sistema termodinâmico, uma vez que entra em um equilíbrio termodinâmico com o ambiente ao redor (AGHBASHLO, 2018). A análise de exergia pode fornecer informações úteis para melhorar o desempenho das unidades de conversão

de energia, identificando, localizando e quantificando suas ineficiências ou irreversibilidades termodinâmicas.

Entretanto, apesar das análises exergéticas conseguirem identificar os projetos mais econômicos através da sua taxa de irreversibilidade (MANDEGARI, 2015), as restrições econômicas no ambiente da engenharia e do mercado também devem ser consideradas como uma variável de decisão correta (AGHBASHLO, 2018). Esse problema pode ser resolvido usando um método bidimensional baseado em exergia chamado “análise exergoeconômica”, alocando os custos reais associados aos processos de produção. O objetivo da aplicação dessa abordagem é manifestar os processos de formação de custos e determinar os custos exergoeconômicos unitários dos fluxos de produtos.

A abordagem exergoeconômica tem sido amplamente utilizada para modelar, desenvolver e otimizar vários sistemas de conversão de energia. Porém durante o processo de pesquisa e busca de referencial técnico, o método exergoeconômico não possui amplo numero de relatórios de análise e aplicação em biorefinarias de açúcar e álcool. Logo, este estudo foi dedicado à investigação de sistemas de cogeração em uma biorefinaria à base de cana com pluralização de produtos, tais como etanol lignocelulósico, biobutanol, syngas, biocombustíveis Fischer- Tropsch e eletricidade, além do convencional açúcar e etanol de 1ª geração.

Como fator motivacional é possível citar também o crescente aumento da quantidade de biomassa residual no setor canavieiro brasileiro (EPE, 2020), a necessidade de diversificação da matriz energética brasileira, baseada em recursos hídricos e combustíveis fósseis, Além disso, é desejável que essa diversificação ocorra por meio de fontes renováveis, sendo a biomassa da cana de açúcar uma das alternativas com maior potencial para o país.

Em suma, este trabalho está interessado em caracterizar como a 2ª lei da termodinâmica pode ser utilizada para avaliar a sustentabilidade técnica e econômica do consumo de recursos em processos industriais. Logo, este trabalho irá confrontar uma antiga tecnologia (Usina Sucroalcooleira Tradicional) com novas tecnologias (Biorrefinarias Sucroalcooleiras) a fim de responder qual é mais eficiente no consumo dos recursos de biomassa e quais caminhos e variações da biorefinaria são mais eficientes sob a ótica das eficiências globais energéticas e exergéticas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar novas formas de tomada de decisão multicritério para decisão de caminhos de produção. A ferramenta utilizada será a avaliação exergoeconômica de diferentes esquemas de biorrefinarias, visando um melhor aproveitamento energético e exergético da cana de açúcar.

Para que o objetivo acima descrito seja alcançado, os seguintes objetivos específicos devem ser atingidos:

- Definir os esquemas de biorrefinarias que podem ser implementados no setor sucroalcooleiro considerando rotas de conversão bioquímicas e termoquímicas.
- Analisar os parâmetros de operação dos esquemas definidos considerando a distribuição ótima do bagaço de cana de açúcar entre os diferentes processos de conversão de energia.
- Propor diferentes indicadores de desempenho termodinâmicos e termoeconômicos baseados em análise da 1ª e 2ª lei da termodinâmica.
- Estabelecer quais são os esquemas de biorrefinarias que realizam um melhor aproveitamento energético e exergético da cana de açúcar.
- Determinar os custos de produção dos principais produtos da planta e comparar eles com o valor de mercado tendo as particularidades dos processos de conversão de energia considerados.

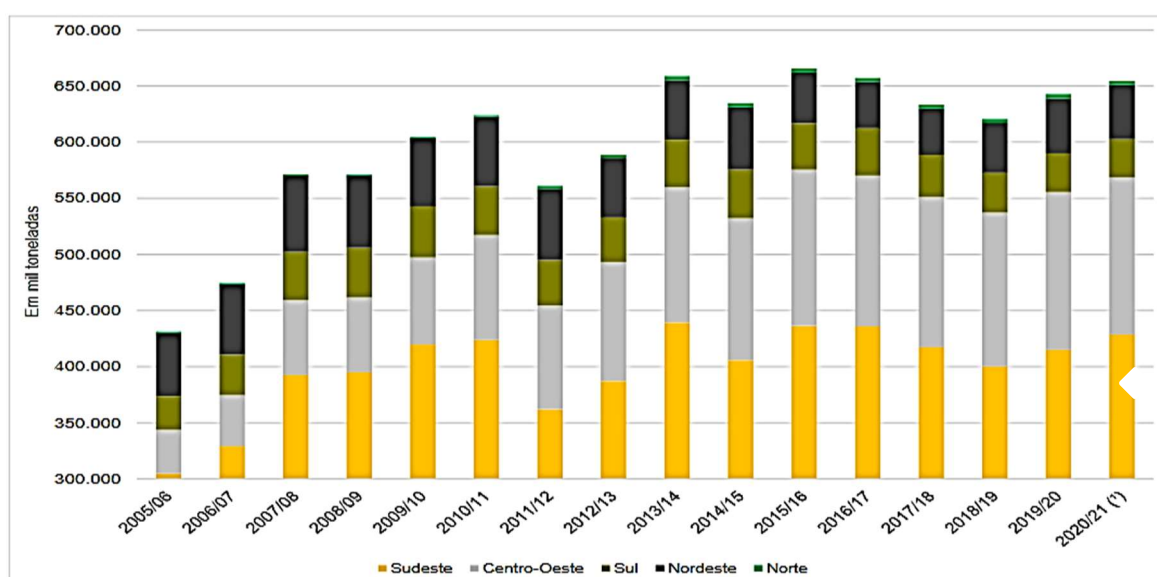
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Potencial energético do setor sucroalcooleiro

É notório que o setor sucroalcooleiro tornou-se um dos principais ramos do agronegócio no Brasil. Na safra de 2021/22 alcançou 8,6 milhões de hectares plantados em todo o Brasil. A produção de açúcar neste período atingiu 33,9 milhões de toneladas enquanto a produção de etanol contabilizou 25,83 bilhões de litros. (CONAB, 2022). Também foi responsável, em termos energéticos, com a contribuição de 17,4% da oferta primária de energia do país e deste valor 8,5% são especificamente voltados para a produção de energia elétrica. (BEN, 2022).

Este fato torna o Brasil o maior produtor mundial de cana de açúcar. O aumento da demanda mundial por etanol, oriundo de fontes renováveis, aliado às grandes áreas cultiváveis e condições climáticas favoráveis à cana de açúcar, tornam o Brasil um país promissor para a exportação desse produto (Figura 3.1).

Figura 3.1 - Evolução do total produzido de cana de açúcar por região



Fonte: BEN 2022

O Proálcool foi um dos marcos para o desenvolvimento de um mercado brasileiro relevante de biocombustíveis (SILVA, 2019). Esse programa incentivou fortemente a produção de etanol e é considerado responsável pela modernização, expansão e construção de novas usinas e fazendas (DUNHAM, 2011). Este programa teve como objetivo reduzir a dependência de combustíveis fósseis durante a crise na década de 70.

Como nota de enaltecimento, durante um período de 15 anos de programa a produção de etanol aumentou ao passo de 20 vezes (STATTMAN, 2013).

Outro fato competitivo para demonstrar o potencial da produção de etanol no Brasil é que desde 2003 os veículos flexíveis passaram a substituir os carros de combustível único. Para grandes produções de combustível é necessário que se crie grandes demandas de produto. Com isso, atualmente, os veículos flex representam 88,6% das vendas de veículos no Brasil (ANFAVEA, 2018).

A biomassa da cana de açúcar brasileira é a mais competitiva do mundo, comparada ao milho e à beterraba, o que leva o Brasil a ser o segundo maior produtor mundial de etanol. Este fato se deve ao baixo custo de produção de etanol de cana (50% menor do que com milho) e à uma grande produtividade de cana por hectare (131% maior do que o milho (MANOCHIO et al 2017; DONKE et al 2016)).

Estima-se que sejam necessários cerca de 67 milhões de hectares de terras agricultáveis para a produção de combustíveis de primeira geração, que substituam os combustíveis derivados do petróleo. Essa área corresponde a aproximadamente 4% das terras agricultáveis disponíveis, sendo que pode haver competição do uso da terra para a produção de biocombustíveis em detrimento a produção de alimentos. Tendo em vista o custo benefício do setor, nota-se que o aumento da área plantada deva ser limitada para salvaguardar o plantio de outras culturas alimentícias. Logo, cada vez mais aplicam-se tecnologias que aumentam o aproveitamento da cana de açúcar como um todo, sendo que a utilização dos subprodutos da cana (bagaço e palha), atualmente são utilizados para a produção de eletricidade, em ciclo de cogeração cada vez mais eficientes. No entanto, mesmo as usinas sendo energeticamente autossuficientes, ainda existe um potencial inexplorado na geração de eletricidade no setor sucroalcooleiro (BNDES, 2018).

O setor sucroalcooleiro brasileiro pode ser dividido em industrial e agrícola. A parte industrial é, devido aos investimentos citados anteriormente, considerada madura (MORAES et al., 2019) mesmo quando se compara com o perfil temporal de impossibilidade de avanços tecnológicos. Contudo, ao analisar a subutilização de resíduos agroindustriais, essa consideração pode ser questionada. Este fato abre grandes oportunidades de inovação em etapas cruciais do processo, como extração, fermentação e utilização de biomassa (bagaço e vinhaça) (LOPES, 2016).

3.2 Biorrefinarias na indústria da cana de açúcar

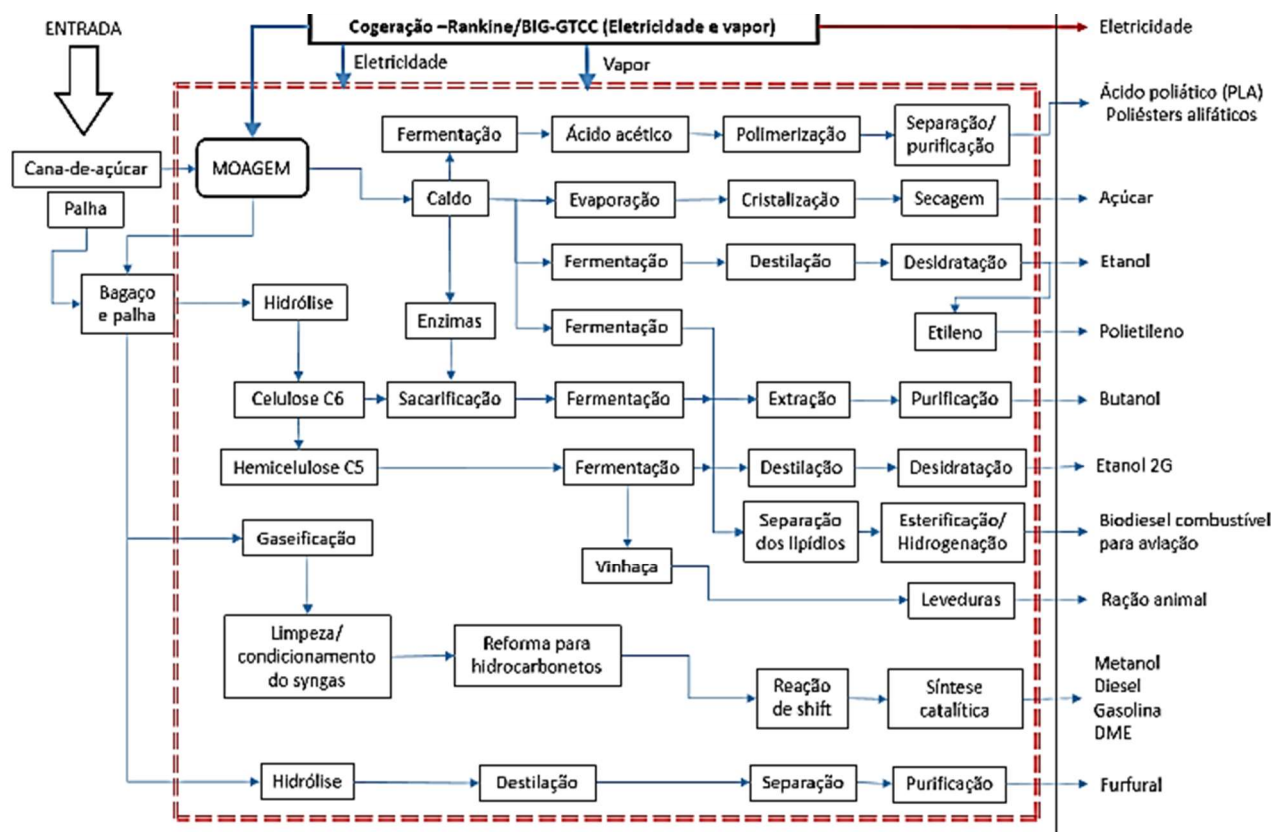
Segundo Renó e colaboradores (2014), as biorrefinarias podem ser classificadas de acordo com duas variáveis: o tipo de biomassa consumido e de resíduo produzido. Como já citado anteriormente, no Brasil o tipo de biomassa utilizado nas biorrefinarias é a cana de açúcar e consequentemente seu bagaço devido à grande disponibilidade dos mesmos. Em contrapartida, em países cuja área para plantio e para descarte de resíduos é limitada, as biorrefinarias baseiam-se mais no reaproveitamento de rejeitos em matéria prima. Entretanto esta modalidade de negócio surgiu para acrescentar uma nova forma de classificação da biorrefinaria: o modelo WTE (*Waste to Energy*, “desperdício para energia”). Esta classificação tem como objetivo criar energia renovável a partir de qualquer tipo de resíduo e ou subproduto (DEMIRBAS, 2011).

O conceito de biorrefinaria visa substituir as refinarias de petróleo através da redução da quantidade de combustíveis fósseis em diferentes áreas de produção. A substituição de produtos à base de combustível fósseis é possível se os produtos alternativos de biorrefinarias estiverem disponíveis no mercado (PARAJULI et al., 2015). Apesar da importância socioeconômica da transformação de indústrias convencionais em biorrefinarias, a questão ambiental deve ser cuidadosamente avaliada a fim de que se encontrem tecnologias consolidadas, afim de produzir produtos eficientes e sustentáveis.

Uma biorrefinaria geralmente é construída através da incorporação de novos estágios industriais aos estágios já existentes em uma usina tradicional, como visto na Figura 3.2. O desempenho desses “subsistemas” pode ser descrita em termos termodinâmicos através da formulação de balanços de massa, energia e entropia. Em cada etapa, todos os processos interagem com o ambiente e cada novo processo acarreta em novas perdas intrínsecas que são devidas às saídas de processos irreversíveis. Desta forma, faz-se necessário avaliar se biorrefinarias são mais eficientes, pois um melhor nível de sustentabilidade está relacionado com uma tecnologia que consome menos recursos. Os desafios para o desenvolvimento das biorrefinarias no Brasil passam pelos gargalos técnico-científicos, processamento industrial e integração com cadeias produtivas regionalizadas (EMBRAPA, 2016).

A primeira geração de biorrefinarias incluiu as usinas de açúcar e de etanol. A comercialização dos produtos depende de muitos fatores, como disponibilidade de recursos agrícolas, situação dos mercados domésticos de biocombustíveis, formas de investimento, pesquisa na área e programas governamentais facilitadores .

Figura 3.2 - Esquema de funcionamento de uma biorefinaria com múltiplas saídas



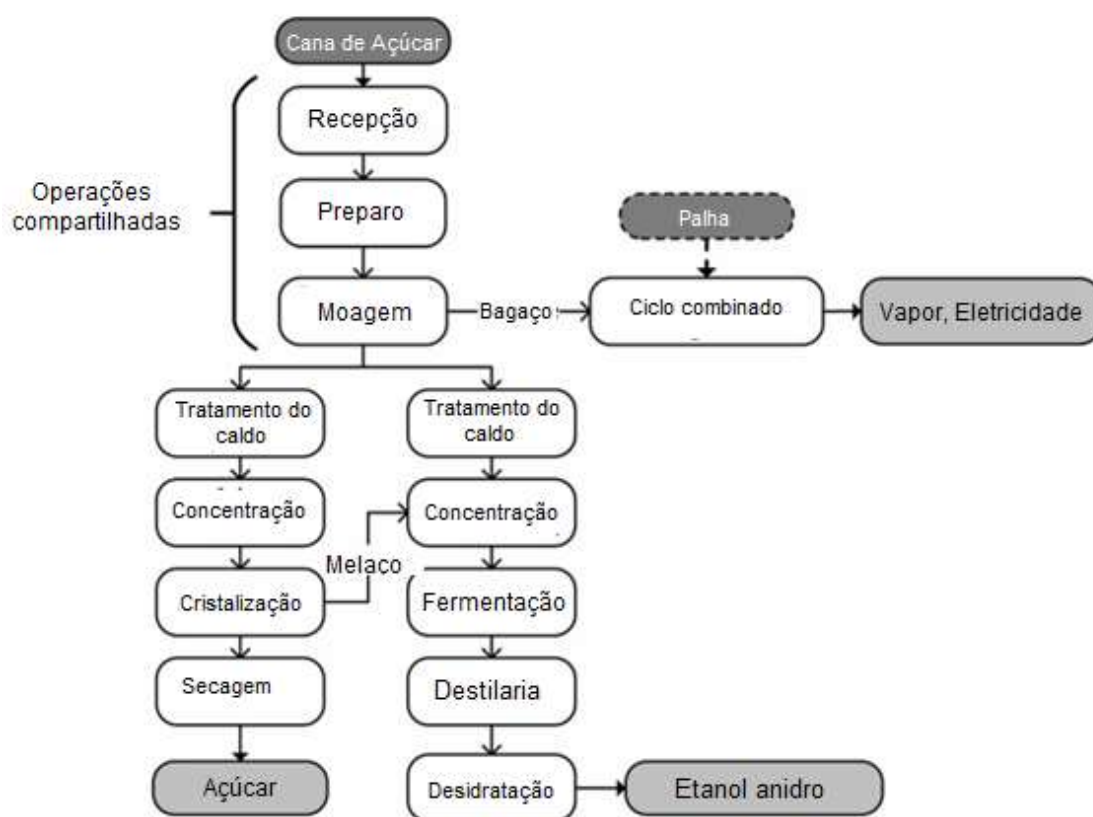
Fonte: JUNIOR, 2017

Espera-se que as biorrefinarias atinjam tal grau de desenvolvimento que todas as partes da biomassa sejam utilizadas. Como exemplo, a lignina de uma planta de produção de etanol lignocelulósico se torna um insumo para outras indústrias, como um sistema bioindustrial integral (CHERUBINI, 2010). A biomassa lignocelulósica é a matéria-prima mais promissora, considerando sua grande disponibilidade e baixo custo. Como será abordado posteriormente, este material possui grande poder calorífico e será muito utilizado em sistemas de cogeração e geração de vapor.

As rotas tecnológicas em uma biorrefinaria podem ser divididas em: termoquímica, bioquímica e mecânico/físico. O processo termoquímico envolve elevadas temperaturas para processos de oxidação. a gaseificação, Os processos bioquímicos englobam fermentações e digestões anaeróbicas., os tipos mais comuns são fermentação e digestão anaeróbica. Por fim, o processo mecânico/físico inclui pressão e extração, sendo retirados os produtos quase sem alteração química. Diferentes combinações de vias de biorrefinaria podem ser organizadas de acordo com os diferentes tipos de matéria-

prima, tecnologias de conversão e/ou produtos obtidos. A seleção da rota mais conveniente, seja econômica ou de forma eficaz, é motivo de estudo deste trabalho. Os sistemas de uma biorrefinaria podem também ser agrupados em duas categorias: produtos materiais e energéticos (Figura 3.3). Os principais produtos energéticos são biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Os principais produtos materiais são os produtos químicos, os polímeros, as resinas, alimentos e fertilizantes (DEMIRBAS, 2021).

Figura 3.3 - Esquema simplificado da produção de açúcar e álcool de 1ª geração



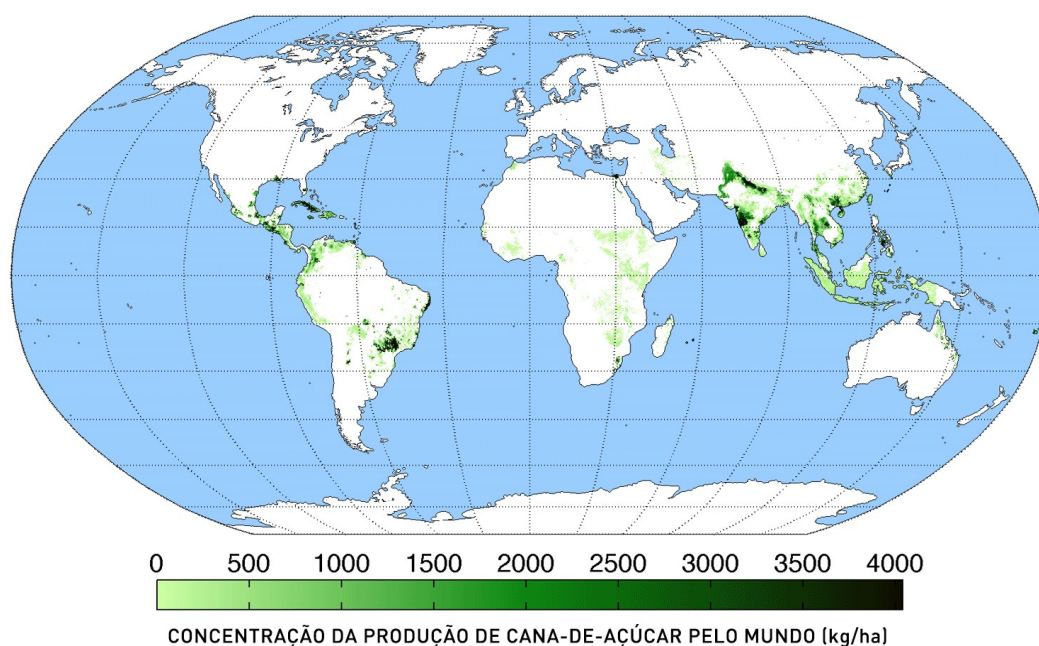
Fonte: Adaptação do autor

3.3 Cana de Açúcar

A cana de açúcar é uma gramínea, nativa das regiões tropicais do sul da Ásia, explorada comercialmente para produção de açúcar e etanol (GOLDEMBERG, 2008). A cana de açúcar é conhecida por suas características peculiares: uma planta fina de formato cilíndrico, folhas grandes e pode alcançar até seis metros de altura. Desde que chegou ao país no início do século XVI, junto com as primeiras caravelas, a cana de açúcar se tornou

um dos mais importantes cultivos desenvolvidos no Brasil (figura 3.4). Atualmente, o país ocupa o primeiro lugar no ranking de produção de açúcar e é o maior exportador de etanol do planeta. A recente busca por combustíveis renováveis que substituam o petróleo e não sejam tão agressivos ao meio ambiente faz da cana de açúcar um produto de importância global na procura por um desenvolvimento mais sustentável (NOVACANA, 2018)

Figura 3.4 - Concentração da produção de cana de açúcar pelo mundo



Fonte: NOVACANA, 2018

O caule da cana de açúcar é heterogêneo na anatomia celular e na composição da parede celular (BRIENZO, 2014). Semelhante a outras gramíneas produzidas comercialmente, como milho (JUNG, 2006) e sorgo (LI, 2018), o caule da cana de açúcar apresenta uma região periférica contendo células epiteliais, um anel de fibras corticais e numerosos feixes vasculares formados por vasos e fibras lignificados. Em contraste, a região interna do caule é mais rica em células do parênquima, armazenando sacarose e mais pobre em feixes vasculares. Em geral, as regiões periféricas dos caules requerem pré-tratamentos severos para produzir materiais adequados para digestão enzimática (MENDES, 2016; SARTORI, 2019). A cana de açúcar é constituída de fibra (todo material insolúvel proveniente da planta) e caldo (água e sólidos solúveis como açúcares e materiais nitrogenados).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a produção de cana de açúcar no ano civil 2018 alcançou 624,5 milhões de toneladas, queda de -1,7% em relação ao ano civil anterior, quando a moagem foi 635,6 de milhões de toneladas.

Praticamente a totalidade do etanol produzido no Brasil provém da cana de açúcar. Destaca-se dentre as matérias primas sacaríneas por possuir tradição de cultivo de mais de 4 séculos, produzir combustível necessário para seus processos (bagaço), ser matéria prima para açúcar e álcool (usinas anexas) e possui a maior relação de quilos de açúcar ou litros de etanol/ hectare plantado.

3.4 Considerações sobre o uso da biomassa

A introdução de caldeiras de alta pressão nas indústrias sucroalcooleiras permitiram o uso mais eficiente do bagaço, pois a queima em sistemas de cogeração produz vapor de processo e eletricidade que em parte supri as necessidades da planta e que o restante pode ser vendida para a rede (DIAS, 2015). Outro uso para o bagaço da cana é produzir açúcares fermentáveis adicionais a partir de polissacarídeos da parede celular, o que aumenta a produção de etanol sem expandir as áreas de cultivo da cana (BECHARA, 2018). Estudos de simulação de biorefinarias de cana de açúcar têm indicado que eles podem usar pelo menos 50% do bagaço de cana para transformação de polissacarídeos em monossacarídeos através da integração de pré-tratamento e hidrólise enzimática em instalações industriais convencionais. Essa abordagem é viável, considerando que as indústrias atuais podem incorporar palha de cana de açúcar como fonte adicional de biomassa usada nos sistemas de cogeração (MENDES, 2018). Entretanto este assunto será tratado mais a fundo posteriormente.

Para o tratamento das matérias-primas celulósicas, faz-se necessário um pré-tratamento mais complexo, em virtude da estrutura cristalina da celulose e da recalcitrância da lignina, visando obterem-se açúcares fermentescíveis.

O bagaço de cana é um dos principais subprodutos da produção de etanol a partir da cana de açúcar. Possui a facilidade de ser obtido no mesmo local onde o etanol é produzido e partilhar da mesma infraestrutura (DIAS, 2019). É resultante de processos de limpeza, preparo e extração do caldo da cana na moagem e não é uma biomassa homogênea apresentando de 1,6 a 5% de minerais e composição de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição do bagaço de cana

% em massa	
CELULOSE	38,1%
HEMICELULOSE	37,7%
LIGNINA	18,4%
CINZAS	2,8%
PROTEINAS	3,0%

Fonte: HAMELINCK. 2005

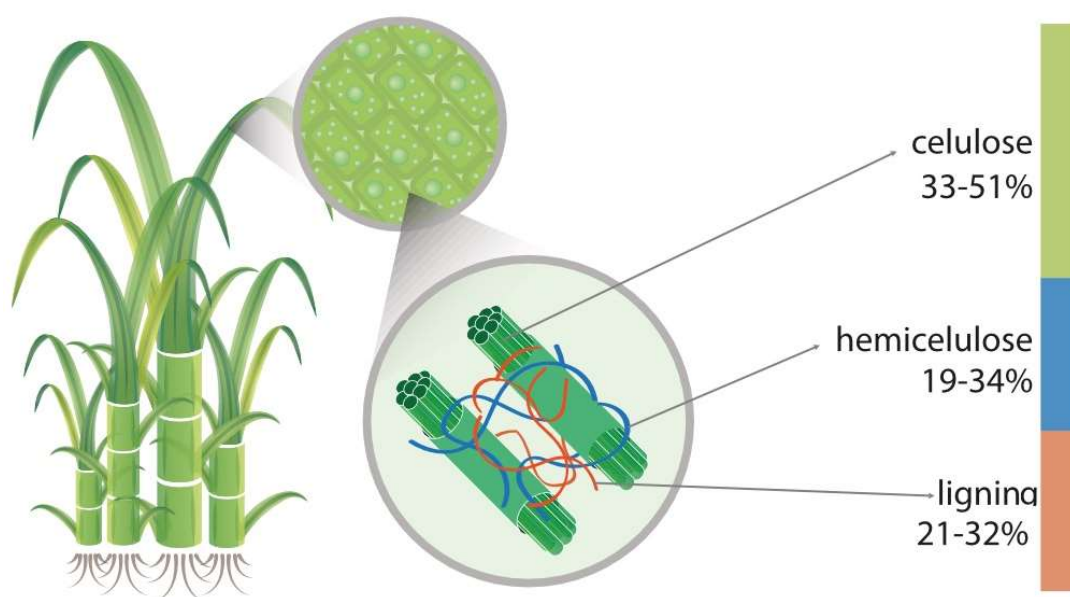
3.5 Lignina

A lignina é o terceiro principal componente da lignocelulose e é a fonte natural e renovável mais abundante de compostos aromáticos. A lignina é um componente importante uma vez que contribui com até 40% do conteúdo energético e 30% do peso desses materiais (figura 3.5). A lignina é um constituinte importante da parede celular, pois fornece o suporte estrutural e evita ataques microbianos e decomposição da parede celular. Ao dificultar a permeação de água através da parede celular, a lignina também é responsável pelo transporte de nutrientes e água nas plantas. (Collinson, 2010; KHAN, 2019).

A resiliência da lignina tem sido um obstáculo para o uso desta molécula aromática em bioprodutos. A solução neste caso é a degradação da lignina permitindo novas produções industriais, melhorando a economia das biorrefinarias lignocelulósicas (KHAN, 2019).

A lignina é composta estruturalmente por três monômeros de álcool. O arranjo desses grupos afeta a estrutura da lignina, porque esses grupos protegem essas posições de reações de acoplamento radicais para formar novos corpos (BRUNOW, 2010). As proporções desses monômeros variam de acordo com a planta analisada e interferem diretamente nas propriedades bioquímicas da lignina.

Figura 3.5 - Composição molecular da biomassa da cana



Fonte: LGE, 2022

Atualmente, o principal desafio das biorrefinarias baseadas em biomassa é sua economia, devido ao fato de os biocombustíveis serem mais caros de produzir em comparação aos combustíveis fósseis (KHAN, 2019). Isso se deve ao fato dos maiores custos operacionais para produção dos mesmos. O tratamento para expor as fibras de celulose e de hemicelulose são mais dispendiosas do que os outros tratamentos. O custo pode ser diluído desde que todos os produtos gerados sejam utilizados em algum momento do processo. Logo o papel da lignina como combustível, já que possui 16,22 MJ/kg de PCI.

Além disso a lignina interfere diretamente no processo de degradação da celulose e da hemicelulose. Portanto, a remoção da lignina é essencial para o uso eficiente destes últimos compostos. A lignina possui uma grande quantidade de constituintes aromáticos, que têm muitas aplicações para produtos químicos e também para produção de polímeros, e muitos estudos foram realizados recentemente para encontrar novas maneiras ótimas de utilizar essa matéria-prima (KUMAR, 2009).

A lignina, sendo versátil, pode ser convertida em diversos outros produtos em diversos ramos da engenharia: química, civil, energia. Entretanto, as tecnologias de uso da lignina ainda estão em fase de desenvolvimento e início de operação. A Suzano papel

e celulose inaugurou em 2018 uma planta para a extração de lignina orçada em R\$ 70 milhões. (O PAPEL, 2016).

3.6 Biocombustíveis

Os "biocombustíveis" são referidos aos produtos químicos enriquecidos em energia gerados através dos processos biológicos ou derivados da biomassa de organismos vivos, como microalgas, plantas e bactérias (RODIONOVA, 2017). Os biocombustíveis podem ser uma das fontes para atender à demanda global de energia. Os combustíveis fósseis estão sendo usados como principal fonte de energia há muitos anos; no entanto, o uso deles é insustentável.

A busca por soluções alternativas para o consumo do petróleo, desde a década de 1970 até hoje, e a preocupação com a poluição ambiental e a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera reforçam cada vez mais a importância da produção comercial dos biocombustíveis. Para reduzir o consumo de combustíveis fósseis e valorizar produtos de fontes renováveis nacionais, foi estimulado, através do programa Proálcool, o desenvolvimento de substitutos do diesel.

Este processo se tornou muito difícil devido à alta competitividade do diesel, negociado a valores sempre abaixo do custo de produção de biocombustíveis. Com isso, num primeiro momento, entre as décadas de 1980 e 1990, a iniciativa federal fracassou. Contudo, com o aumento do interesse e consumo europeu nesta fonte de energia na virada do milênio, o interesse ressurgiu. Outro motivo de interesse governamental foi a tentativa de fortalecer a prática de cultivo familiar e assim melhorar a inclusão social.

Em 2004 foi lançado oficialmente o Programa Nacional de Produção de Biodiesel, regulamentado pela Lei nº- 11.097, de 2005. O programa estabeleceu a obrigatoriedade do uso de 2% de biodiesel misturado ao diesel fóssil a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013. Contudo, de acordo com a Lei 10.203/01, a gasolina aditivada, assim como a comum, deve receber entre 20% e 24% de álcool etílico anidro combustível. A ANP também aprovou despacho em 2019 que fixa o percentual de adição de até 15% em volume de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, devendo o percentual mínimo obedecer ao cronograma previsto na Resolução CNPE nº 16, de 2018. Com essa medida o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país passará dos atuais 10% para 14% (ANP, 2022).

Na última década, os biocombustíveis foram percebidos como uma das alternativas mais sustentáveis comparadas aos combustíveis fósseis para transporte, mas devido a várias questões socioambientais, essa imagem positiva mudou drasticamente. Isto é, embora a implantação de biocombustíveis crie e mantenha empregos, diversifique os combustíveis e promova o consumo de energia renovável, várias desvantagens foram destacadas, como o aumento dos preços dos alimentos, os fenômenos de apropriação de terras e a mudança indireta no uso da terra.

Quando os biocombustíveis são produzidos em terras agrícolas existentes, a demanda por alimentos e ração para animais permanece e pode levar alguém a produzir mais alimentos para outro lugar. Isso pode implicar mudanças no uso da terra (alterando, por exemplo, florestas para terras agrícolas), o que implica que uma quantidade substancial de emissões de CO₂ seja liberada na atmosfera (EUROPEAN COMMISSION, 2012).

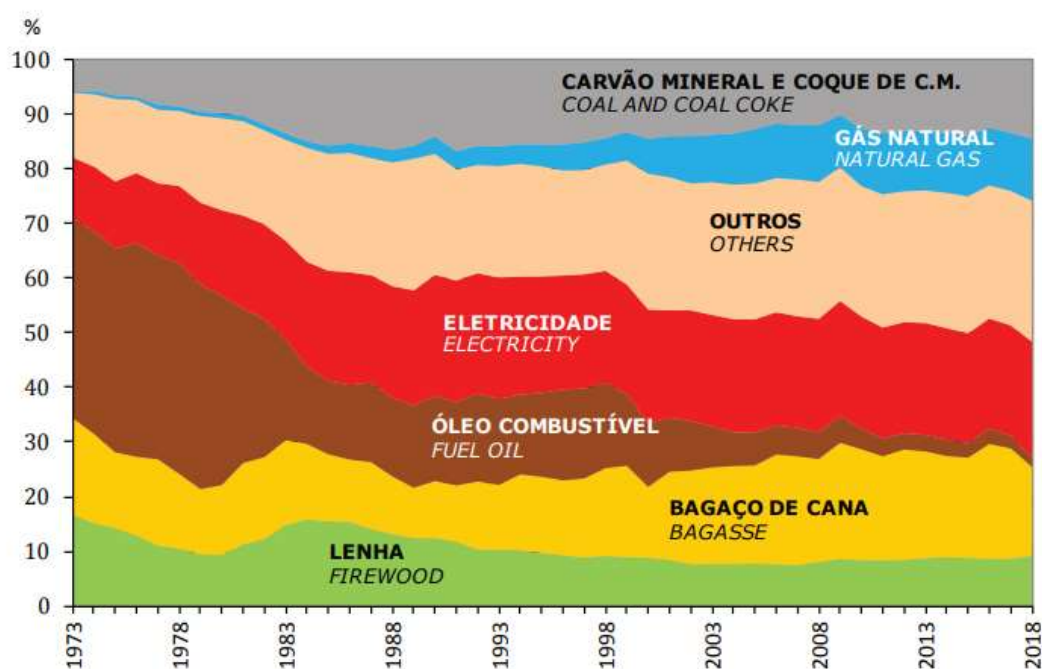
De fato, segundo Scarlat (2011), a implantação de biocombustíveis não é apenas sobre energia, mas também sobre apoio ao setor agrícola, impactos globais no comércio de alimentos e questões de uso da terra. O apoio ao biocombustível significa uma sobreposição de várias políticas e medidas com interações complexas. Os impactos da política de biocombustíveis ainda são altamente incertos: não são lineares e nem proporcionais. Dependem impreterivelmente contextos locais, nacionais e internacionais. A simples capacidade de biocombustível para cumprir um objetivo específico não pode levar a uma conclusão absoluta sobre sua sustentabilidade geral e se tem um impacto positivo ou negativo.

A implantação de biocombustíveis foi sucessivamente um apoio ao setor agrícola, um objetivo de independência energética e, finalmente, uma questão ambiental e de bioeconomia. Portanto, é necessário definir um conjunto de critérios relevantes de sustentabilidade para o planejamento das etapas da implantação de energia renovável, especialmente para os biocombustíveis. De fato, problemas ecológicos e ambientais complexos, como sistemas de biocombustíveis, são caracterizados por uma diversidade de valores conflitantes em jogo associados a altas incertezas. Segundo Maxim (2014), não existe uma metodologia padronizada que possa ser usada para avaliar a sustentabilidade dos sistemas energéticos. Consequentemente, os pesquisadores precisam elaborar sua abordagem dependendo de seus objetivos específicos.

A soja, com uma tecnologia agrícola já bem desenvolvida e perto de 44,6 milhões de hectares plantados no país (CONAB, 2023), é hoje a principal matéria-prima na

produção de biodiesel. Seu uso se torna uma opção ruim do ponto de vista do balanço energético, da ocupação de terras e da inclusão social, mas é a melhor do ponto de vista econômico e de disponibilidade, tendo, portanto, predominado sobre as outras alternativas de matéria-prima (Figura 3.6). Todo país que inicia um programa de biocombustíveis sempre se baseia nas opções já em pleno desenvolvimento comercial. Assim foi no Brasil com o etanol de cana de açúcar, nos Estados Unidos com o etanol de milho e o biodiesel de soja, na Europa com o etanol de trigo e beterraba (LEITE, 2017).

Figura 3.6 - Consumo energético no setor industrial e participação de biomassa neste contexto



Fonte: BEN, 2022

O açúcar é o substrato molecular básico para a produção de bioetanol e biometanol. A fotossíntese ocorre em dois estágios: um dependente da luz e um independente da luz (FARIAS, 2019). Durante o estágio dependente da luz, a energia luminosa é absorvida, convertida em uma separação de carga e, finalmente, convertida na síntese de ATP e NADPH. Os principais pigmentos fotossintéticos envolvidos na absorção da luz são a clorofila nas plantas e a bacterioclorofila nas bactérias. Durante o estágio independente da luz, a energia e os elétrons do ATP e NADPH, respectivamente, são usados para produzir açúcares (MARCOS, 2018).

Como já citado, o potencial de redução da emissão dos gases de efeito estufa é o grande motivador o uso de biocombustíveis. A economia de energia é uma alternativa de redução de GEE que terá de ser utilizada, mas encontrará contratempos, em alguns casos, por exigir mudança de hábitos. Vide como exemplo o uso de meios coletivos de transporte

ao invés de veículos particulares. Dessa forma, torna-se muito importante o balanço energético da cadeia produtiva do biocombustível e a quantidade de gases de efeito estufa emitidos na sua produção, incluindo as fases agrícola e industrial (BUCHSPIES, 2020). Nesse aspecto, o etanol de cana de açúcar tem se mostrado a melhor opção até o momento, pois consome 1 unidade de energia fóssil para 8 unidades de energia renovável produzida; para o etanol de milho ou de trigo essa relação é de 1,1 a 1,5 (dependendo de como se leva em conta o valor energético dos subprodutos) (CONAB, 2023).

Toda a produção mundial de biocombustíveis se baseia hoje nas chamadas tecnologias de primeira geração, o que significa produção de etanol a partir de açúcares ou amidos (cana, beterraba, milho, trigo, mandioca) e biodiesel de óleos vegetais ou gordura animal (soja, mamona, dendê, sebo, óleo de fritura). Estão em desenvolvimento várias tecnologias que utilizam os materiais lignocelulósicos como matérias-primas (resíduos agroflorestais, madeira de florestas plantadas, culturas energéticas de curto ciclo, lixo urbano), que são mais baratos, mais abundantes e podem ser produzidos nas mais variadas condições de solo e clima.

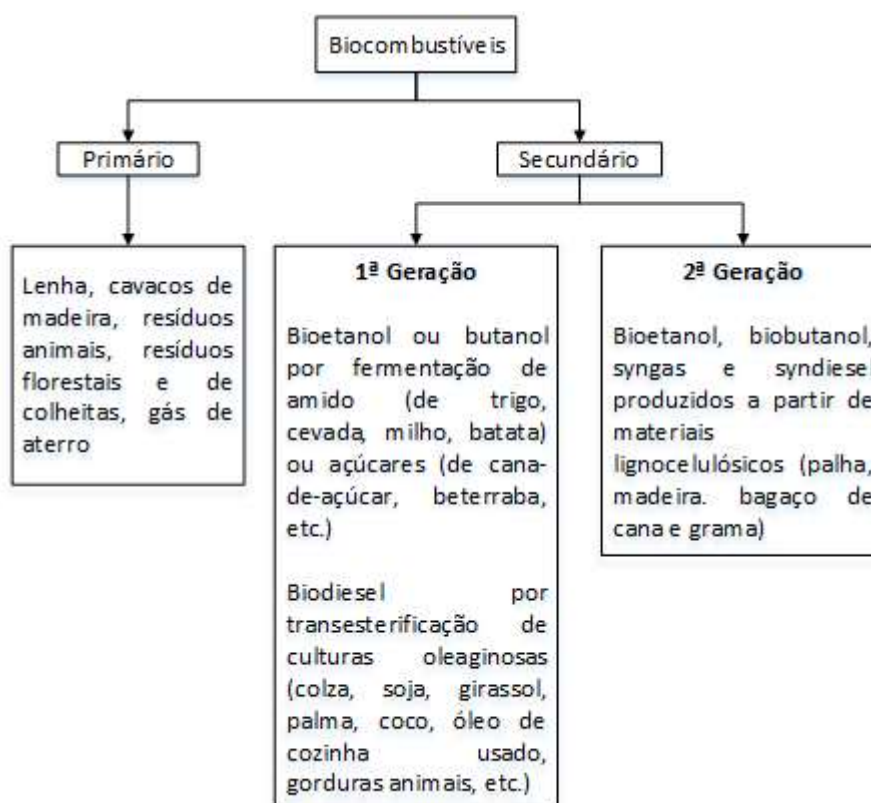
O mundo se depara atualmente com a perspectiva de um significativo aumento na demanda por etanol. Para evitar que haja o limite da oferta ou a competição pelo uso da terra para a geração de energia e produção de alimentos, especialmente em locais que não dispõem de clima favorável ou extensão territorial para cultivo, torna-se necessário investir no desenvolvimento de tecnologias de segunda geração de produção de etanol. Essa nova geração representa uma alternativa para o uso energético da biomassa, apresentando vantagens ambientais e econômicas, por ser o etanol produzido a partir de lignocelulose, presente em resíduos de origem vegetal (EMBRAPA, 2016).

O crescimento de produção para atender a necessidade dos biocombustíveis é ponto fundamental de vários estudos. Entretanto a propagação da cultura de biocombustíveis comerciais em larga escala pode trazer prejuízos sobre a segurança alimentar local e nas dimensões socioculturais do uso da terra. Nota-se de forma mais evidente estes impactos negativos em contextos regionais mais pobres, como ocorre na América Latina, principalmente no Brasil e na Colômbia, e na Ásia, em especial na Índia. (COTULA, DYER, & VERMEULEN; 2008)

Em suma os biocombustíveis podem ser classificados em duas categorias: biocombustíveis primários e secundários. Os biocombustíveis primários são os biocombustíveis naturais produzidos diretamente a partir de lenha, plantas, florestas, resíduos animais e resíduos de culturas (DRAGONE ET AL, 2010). Os biocombustíveis

secundários são gerados diretamente de plantas e microorganismos e podem ser divididos em três gerações. A primeira geração de biocombustíveis é a produção de etanol a partir de culturas alimentares ricas em amido, como trigo, milho, cana de açúcar. A segunda geração de biocombustíveis é a produção de bioetanol e biodiesel a partir de várias espécies de plantas como mandioca, palha, bagaço de cana, grama e madeira. A terceira geração de biocombustíveis é a produção de biodiesel a partir de microalgas e micróbios, como vemos na figura 3.7 (RODIONOVA, 2017).

Figura 3.7- Classificação dos biocombustíveis



Fonte: RODIONOVA, 2017

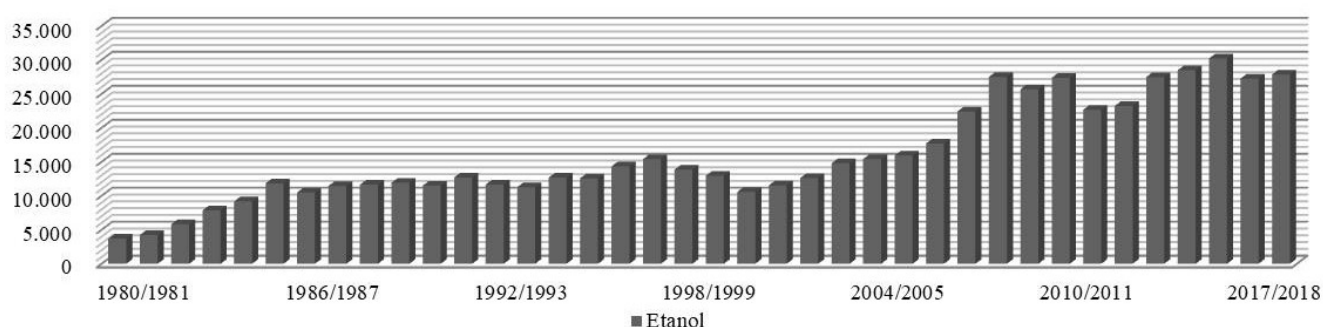
3.7 Etanol

Desde a década de 1930 e obrigatória a adição de 5 % de etanol anidro (em volume) a gasolina importada comercializada no Brasil. A produção de etanol foi implantada em larga escala para uso em motores a álcool em 1975, quando o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). No mesmo ano foi lançado o primeiro carro movido a álcool e aumentado o teor de etanol na gasolina de 5 para a faixa de 20 a 25 %. A produção de etanol cresceu muito até meados dos anos 80, quando os preços do petróleo caíram, e sofreu uma grande queda no dos anos 90, crescendo

novamente a partir de 2003 devido ao lançamento dos carros bicombustíveis (ANP, 2016). No Brasil a principal matéria prima para produção de etanol é a cana de açúcar, que foi trazida ao país na época colonial. A cana de açúcar é atualmente a matéria prima mais eficiente para produção de etanol. (SALADINI, 2016).

O crescente interesse mundial no biocombustível líquido etanol (ou bioetanol), fruto do crescente aumento nos preços do barril de petróleo e da preocupação mundial em se diminuir a emissão de gases causadores do efeito estufa, motiva as buscas por meios de produção mais eficientes e com menor consumo de energia. O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, que é a matéria prima mais eficiente para produção de etanol atualmente, e o maior exportador de bioetanol (Figura 3.8). No entanto, grandes melhorias no processo são possíveis e devem ser buscadas para que o país não perca a posição que ocupa quanto aos assuntos relacionados ao etanol (MOTÉVALI, 2019).

Figura 3.8 - Produção de etanol em mil metros cúbicos, entre 1980 e 2018



Fonte: ÚNICA, 2019

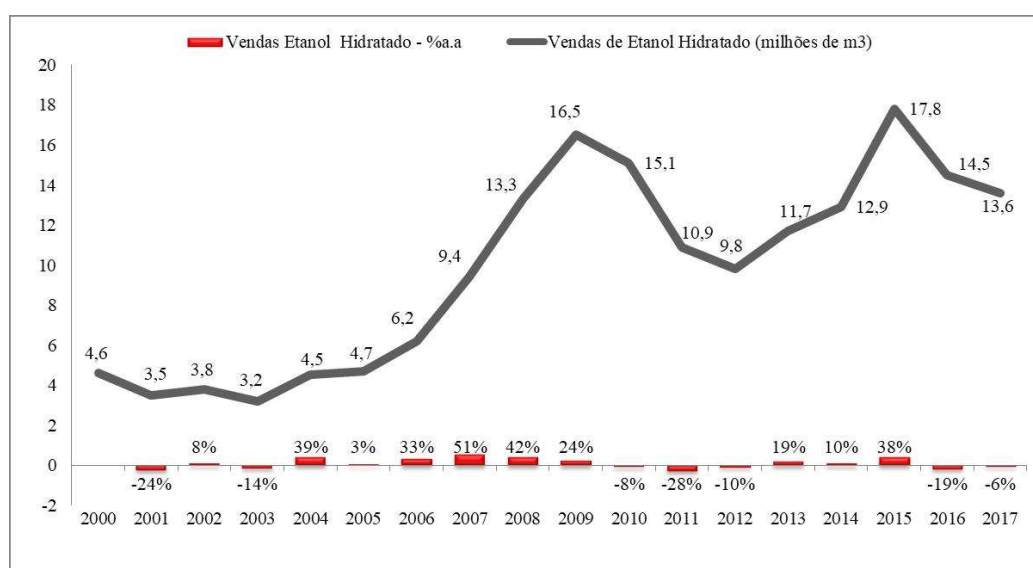
O bioetanol é produzido no Brasil a partir da fermentação de glicose e frutose, atualmente obtidas a partir da sacarose presente na cana de açúcar. Outras matérias primas de grande potencial para produção de etanol são os materiais lignocelulosicos, dentre eles o próprio agache da cana de açúcar, por meio da tecnologia conhecida como hidrólise. A hidrólise dos materiais lignocelulosicos tem sido estudada com grande interesse nos últimos anos, e já existe tecnologia comercial para sua implantação em larga escala.

O etanol combustível pode ser utilizado em duas formas: álcool etílico hidratado carburante (AEHC) ou álcool etílico anidro carburante (AEAC). O AEAC possui teor alcoólico de, no mínimo, 99,3 % em massa e utilizado como aditivo na gasolina, enquanto o AEHC, com teor entre 92,6 e 93,8 % em massa de etanol, pode ser utilizado diretamente em motores movidos a álcool ou carros bicombustíveis.

Além de combustível, o etanol também pode ser utilizado como matéria prima na produção de diferentes produtos químicos produzidos normalmente a partir de derivados do petróleo, como o eteno. O aumento nos preços do petróleo motiva também o desenvolvimento de rotas de produção alternativas para este e outros petroquímicos básicos, sendo a alcoolquímica uma alternativa cada vez mais atraente.

Em 2022 a produção nacional de açúcar foi de 33,75 milhões de toneladas, redução de 23,1% em relação ao ano anterior, enquanto a fabricação de etanol subiu 19,9% atingindo um montante de 33.198 mil m³. Deste total, 71,4% referem-se ao etanol hidratado: 23.693 mil m³. Em termos comparativos, houve um expressivo aumento de 48,1% na produção deste combustível em relação a 2017. Já a produção de etanol anidro, que é misturado à gasolina A para formar a gasolina C, registrou uma queda de 18,7%, totalizando 9.505 mil m³ (CONAB, 2022)

Figura 3.9 - Venda de etanol hidratado



Fonte: ANP, 2017

3.8 Etanol lignocelulósico

Outra opção a ser considerada para a utilização do bagaço produzido nas moendas, além da produção excedente de energia elétrica para atender as demandas da usina, e a produção de maior quantidade de etanol por meio do processo de hidrólise.

A possibilidade de reutilizar o bagaço e a palha da cana de açúcar para gerar etanol ainda desperta interesse e curiosidade no setor sucroalcooleiro. O subproduto da produção

sucroalcooleira é mais comumente utilizado para a geração de energia, mas, com o auxílio de tecnologias e processos químicos, também é possível produzir mais biocombustível.

O bagaço é um material muito promissor para a produção de bioetanol: ele está disponível na unidade industrial, já que é um subproduto do processo de produção de etanol de cana de açúcar, e melhores tecnologias de cogeração permitem a geração de maiores quantidades de bagaço excedente. Além disso, a produção de etanol a partir do bagaço pode compartilhar operações unitárias do processo de produção convencional de etanol da cana de açúcar, tais como fermentação e destilação, o que promove uma diminuição nos custos de equipamentos.

O licor de açúcares obtido na hidrólise pode ser diluído no caldo da cana de açúcar, diminuindo desta forma o impacto de inibidores da fermentação eventualmente formados na etapa de pré tratamento. Para possibilitar a produção de etanol a partir do bagaço é necessário promover a sacarização de seus carboidratos, ou seja, das frações celulósicas e hemicelulósicas, com o intuito de obter açúcares fermentáveis.

O Brasil possui aproximadamente 27% das terras aráveis do planeta. Aliado à abundante oferta de água e à eficiente irradiação de luz solar, por consequência, o Brasil é um grande produtor agrícola mundial (SANTOS, 2013). Segundo dados da COOPERCITRUS (2020), com relação à produção sucroalcooleira brasileira, a produtividade média dos canaviais no país é 70 toneladas/hectare. Com 9,6 mil hectares plantados, seguindo a relação de 28%, em base seca, de produção de bagaço e palha por tonelada de cana no campo, tem-se que no país possuímos 19,6 toneladas desses produtos por hectare.

O uso do bagaço e da palha permite incrementar a produção de etanol sem aumentar a quantidade de terras destinadas para a cultura da cana, visto que o bagaço tem uma produtividade de 149,3 litros de etanol 2G por tonelada de biomassa lignocelulósica. Assim, destinado 50% da biomassa disponível para a produção de E2G, é possível aumentar a produção de etanol em torno de 1460 litros por hectare. Além disso, o mesmo rendimento teórico da produção de etanol celulósico a partir da palha corresponde a 287 litros por tonelada de palha (MESA, 2020).

Na atual conjuntura onde em quase sua totalidade o etanol mundial é de origem convencional (1ª geração), o uso do bagaço, desconsiderando a sua utilização na cogeração, incrementaria a produção de uma destilaria de 25 à 50%. Este montante se torna mais expressivo durante a análise de destilarias anexas e autônomas. Vale lembrar que estes aumentos são possíveis sem o aumento da área cultivada de cana de açúcar

(PETROBRAS, 2013). A produção do etanol celulósico, contribui sustentavelmente para o aumento da produtividade, para a redução da emissão dos gases de efeito estufa e para a redução de disputas socioculturais pelo uso da terra para produtos alimentícios.

Como dito anteriormente, o bagaço já é utilizado na cogeração das usinas para produção de energia através de ciclos Rankine com centros de produção de vapor de 100 bar e 520° (CGEE 2008).

O uso da biomassa residual da cultura da cana de açúcar permite a substituição de combustíveis fósseis por outras fontes menos poluentes. Embora o PCI dos combustíveis oriundos da biomassa seja menor do que os combustíveis provenientes de fontes fósseis, os biocombustíveis provenientes da biomassa emitem até 75% menos CO₂, além de que todo o CO₂ emitido é reabsorvido no plantio da safra seguinte. No caso do etanol lignocelulósico, tem-se o incremento da produção da usina, sem a necessidade de disponibilizar mais terras agricultáveis. (IPEA, 2016; SANTOS, 2013).

Existem algumas plantas produtoras de etanol celulósico que operam em escala comercial. A tabela 3.2 apresenta algumas delas ao redor do mundo.

Tabela 3.2 - Plantas comerciais de etanol celulósico e hemicelulósico no Brasil e no mundo

EMPRESA	LOCALIZAÇÃO	MATERIA PRIMA	CAPACIDADE	INICIO
GranBio	São Miguel dos Campos (AL), Brasil	bagaço e palha da cana	82 milhões de litros/ano	2014
Raízen	Piracicaba (SP), Brasil	bagaço e palha da cana	40 milhões de litros/ano	2015
M&G Guozhen Green Refinery/ Beta Renewables	China	palha de milho e resíduos de cana	235 milhões de litros/ano	2016
Aemetis	Cupertino, EUA	palha de trigo, bagaço de cana	208,2 milhões litros/ano	2006
DuPont Danisco	Nevada (Iowa), EUA	resíduos de milho	102,2 milhões de litros/ano	2012
Poet-DSM	Emmetsburg (Iowa) EUA	Palha de Milho	94.6 milhões de litros / ano	2014
Abengoa Bioenergy	Hugoton (Kansas), EUA	palha de milho, sorgo, trigo	87 milhões de litros/ano	2014
Beta Renewables	Crescentino, Itália	resíduos de trigo, arroz, cana e álamo	75,7 milhões de litros/ano	2012

Fonte: EMBRAPA, 2016

No Brasil, atualmente, apenas duas usinas aproveitam essa possibilidade: a Bioflex, usina da GranBio localizada em São Miguel do Campos (AL), que utiliza a palha, e a Costa Pinto, da Raízen, em Piracicaba (SP), utilizando o bagaço da cana. (NOVACANA, 2020)

Ao longo dos últimos anos, desde que as usinas iniciaram sua produção do chamado etanol de segunda geração (E2G) ou celulósico – o que, mundialmente e em escala, aconteceu em 2015 –, as perspectivas para este mercado foram enfraquecendo, especialmente devido a limitações tecnológicas.

De acordo com dados inéditos divulgados pela Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), as duas usinas produziram 6,11 milhões de litros de E2G em 2019. Para chegar a estas quantias, foram processadas um total de 106,36 mil toneladas de bagaço e de palha de cana, sendo 81,34 mil em 2019 e 25,03 mil em 2020.

Entretanto, os custos operacionais estimados do processo caíram significativamente desde 2008, em virtude dos avanços tecnológicos obtidos. Por exemplo, o custo da enzima para um litro de etanol lignocelulósico caiu 72% entre 2008 e 2012. De modo geral, uma planta semicomercial com porte médio (cerca de 90 milhões de litro/ano) exige um desembolso inicial de US\$ 290 milhões. Em 2016, com a inauguração de novas plantas, estima-se que a capacidade média anual das plantas irá atingir até 125 milhões de litros. O investimento inicial por litro instalado deverá cair de US\$ 3/litro em 2013 para US\$ 2/litro em 2016, em decorrência da obtenção de economias de escala (KANG, 2019).

Nos EUA, as plantas de etanol lignocelulósico com produção em escala comercial entraram em operação em 2013/2014. Na Itália, a companhia Mossi & Ghisolfi anunciou, em abril de 2012, a construção de uma planta em escala industrial. Essa planta foi inaugurada em outubro de 2013, com previsão de produzir 50 milhões de litros de etanol/ano. Na Europa, várias plantas piloto estão em operação na Dinamarca, Espanha, Alemanha e Suécia.

3.9 Biobutanol

O biobutanol é um álcool composto por quatro carbonos, tendo a seguinte fórmula molecular: C_4H_8OH . Este composto é obtido a partir da fermentação da matéria-prima, que pode ser beterraba, cana de açúcar, trigo, milho ou mandioca. Este biocombustível apresenta muitos benefícios, como menor corrosão, menor predisposição para a contaminação da água, redução nas emissões de carbono para o meio ambiente e utilização em motores com combustão interna ou como complemento nas misturas de etanol e de gasolina. (EMBRAPA, 2016).

Atualmente o butanol é produzido principalmente através de processo sintético conhecido como hidroformilação, ou processo oxo. Ele envolve a reação de uma oleofina, por exemplo, propileno, com monóxido de carbono e hidrogênio para produzir um aldeído. Este processo foi adaptado largamente para a produção de isobutiraldeído e n-butiraldeído, que são convertidos em seguida a isobutanol e n-butanol. (NEXANT, 2007). Desde a década de 1990, com o contínuo aumento do custo do petróleo, pesquisadores voltaram-se novamente à investigação de possíveis melhorias na rota fermentativa ABE, através do emprego das técnicas de engenharia genética, reatores fermentativos mais produtivos, e novas tecnologias de recuperação do solvente do meio fermentativo. Novas cepas de bactérias conhecidas como *Clostridium beijerinckii* BA 101, demonstraram eficiência na conversão de amido em acetona e butanol.

Este composto pode ser misturado à gasolina em grandes proporções, sem a necessidade de serem feitas adaptações nos automóveis, promovendo, assim, a redução da dependência mundial do petróleo. Além disso, este combustível pode ser distribuído por gasodutos.

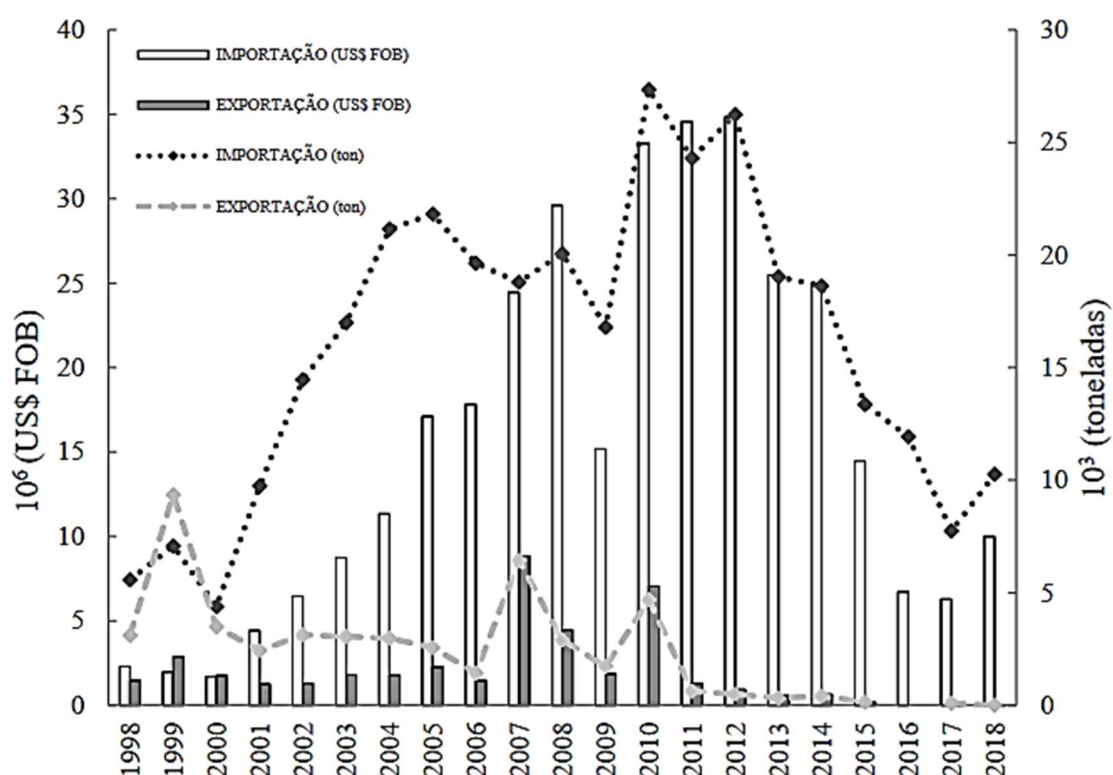
Nas misturas de etanol, o biobutanol melhora a pressão de vapor do etanol e a absorção da água, representando um obstáculo ao amplo uso de etanol. O biobutanol não apresenta nenhum dano aos automóveis, pois mantém os padrões industriais. Quando comparado com o etanol, apresenta a vantagem de produzir mais energia por litro. Desta forma, o potencial de energia do biobutanol é inferior em 5% a dos combustíveis fósseis.

O crescimento anual médio do mercado de butanol é de 4,7%, sendo Estado Unidos, Europa e China os maiores consumidores globais. O aumento corresponde a 2,9 milhões de toneladas por ano, e a maior parte desse álcool é produzida pela rota petroquímica (MARIANO, 2021). Ao ser utilizado como aditivo para diesel ou gasolina, proporciona melhores propriedades ao combustível.

Atualmente a produção de butanol é feita por três diferentes processos: fermentação ABE, a condensação do acetaldeído e a síntese OXO, sendo o último o processo mais utilizado no mundo. Já o processo ABE utiliza matérias-primas ricas em carboidratos como o melaço, que nos últimos anos sofreu aumento nos seus preços, além de representar uma fonte de alimentos e pode interferir na segurança alimentar. Também podem ser citadas limitações no processo como o baixo rendimento, elevados tempos de fermentação, problemas relacionados a inibição do produto. Por outro lado, é possível utilizar matérias-primas renováveis que não venham a competir com as culturas alimentares, tal como a biomassa residual de culturas agrícolas (SINGH, 2021).

Além dessas aplicações convencionais, existe também um crescente interesse no uso do butanol como combustível, para transporte. Uma mistura 85% butanol e 15% de gasolina pode ser usada em motores do ciclo Otto (gasolina) sem alteração de parâmetros de funcionamento. Além do maior poder calorífico em relação ao etanol, o butanol tem baixa solubilidade em água, baixa corrosividade e apresenta propriedades semelhantes a gasolina usada nos dias atuais. Dentre os maiores produtores globais de butanol, tem-se grandes multinacionais como a Dow Chemical, Basf entre outras.

Figura 3.10- Dados de comércio de butanol no Brasil no período de 1998 a 2018



Fonte: RIBEIRO, 2019

Nota-se, que todos os grandes produtores mundiais, utilizam recursos fósseis para a produção de butanol. A produção de butanol a partir da biomassa lignocelulósica tem potencial de substituir o uso de recursos fósseis usados na fabricação desse produto. No Brasil, existem duas plantas produtivas, sendo uma adota o processo OXO, e a outra a fermentação ABE.

Tabela 3.3 - Industrias brasileiras produtoras de biobutanol

EMPRESA	LOCALIZAÇÃO	Molécula	CAPACIDADE	INICIO
HC Sucroquímica / Usina Paraíso	Campos (RJ), Brasil	bagago e palha da cana	7,3 mil toneladas / ano	2006
Elekeiroz S/A	Camaçari (BA), Brasil	Gás Natural	150 mil toneladas / ano	2014

Fonte: EMBRAPA, 2016

Dessa forma a produção de butanol utilizando a biomassa da cana de açúcar, pode representar grandes vantagens ao país, como a redução da dependência da cadeia petroquímica, redução das importações desse produto e redução do déficit monetário do setor químico. Além disso, as várias aplicações industriais, contribuem para que o butanol celulósico tenha um amplo mercado, e estimulam a sua produção e poderia fortalecer a indústria química nacional através de uma commodity química renovável.

A produção de butanol celulósico pode meio da fermentação ABE, permite a utilização a infraestrutura já existente para o etanol, tanto para a fabricação como para distribuição e comercialização. Outra vantagem é a produção de acetona e etanol, os quais podem comercializados e incrementar as receitas da planta. Outra vantagem é quanto ao uso do butanol como combustível, uma vez que pode ser misturado tanto ao diesel como a gasolina comum tendo propriedades superiores às do etanol. No entanto, o processo ABE ainda apresenta limitações, e há a necessidade de desenvolvimento de novas bactérias e enzimas. As grandes quantidades de energia térmica gasta na destilação dos butanol, acetona e etanol, contribuem para a baixa eficiência do processo. Além disso, o processo como um todo é complexo o que dificulta do controle. (MARIANO, 2021).

3.10 Gaseificação

Quando realizado em um volume de controle com condições abaixo das quimicamente estequiométricas, o processo de oxidação recebe o nome de gaseificação. A gaseificação consiste de uma oxidação térmica parcial que produz um gás composto por diversos componentes, como monóxido e dióxido de carbono, metano, hidrogênio, nitrogênio, hidrocarbonetos, além de pequenas quantidades de carvão, cinzas e componentes condensáveis. (EMBRAPA, 2016).

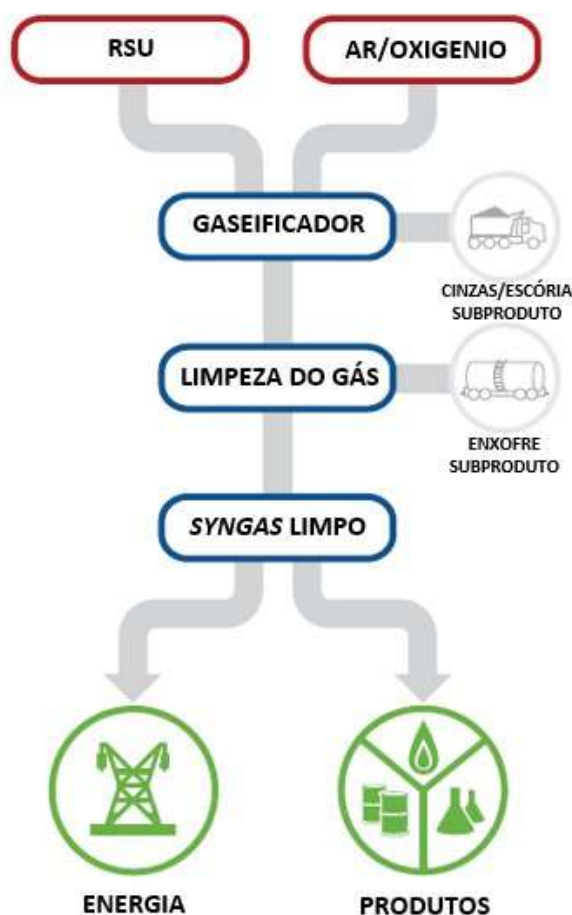
A fabricação de gases combustíveis a partir de combustíveis sólidos é histórica. Em seu sentido mais amplo, o termo gaseificação abrange a conversão de qualquer combustível carbonáceo em um produto gasoso com um valor de PCI utilizável. Esta

definição exclui a combustão, porque o gás de combustão do produto não tem valor residual.

As primeiras tecnologias dependiam muito da pirólise (ou seja, a aplicação de calor à matéria-prima na ausência de oxigênio), mas isso é de menor importância na produção de gás hoje. A tecnologia dominante é a oxidação parcial, que produz gás de síntese (também conhecido como SYNGAS) consistindo de hidrogênio e monóxido de carbono em proporções variáveis, em que o oxidante pode ser oxigênio puro, ar e / ou vapor. A oxidação parcial pode ser aplicada a matérias-primas sólidas, líquidas e gasosas.

A “gaseificação de um gás” tende a induzir uma redundância de pensamento quanto ao processo de produção. Porém este caso é válido primordialmente no sentido de catalização de processo, como por exemplo, a reforma a vapor (GALINDO, 2014).

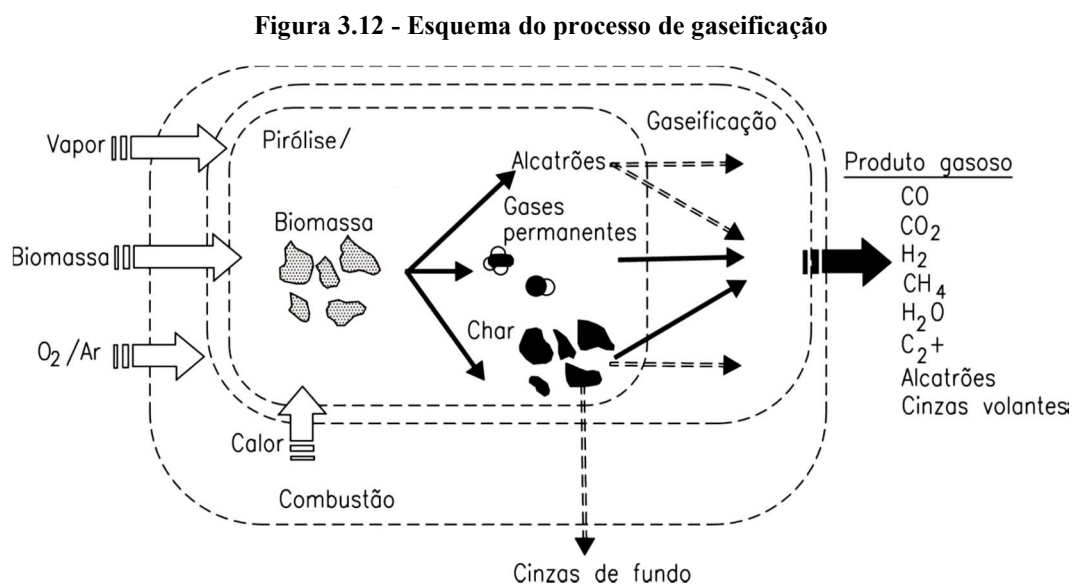
Figura 3.11 - Processo de gaseificação do estudo



Fonte: OLIVEIRA, 2016

A gaseificação de biomassa com O_2 e vapor torna-se muito interessante, porque este processo produz um syngas com maiores teores de H_2 , o qual pode ser usado para a síntese química. Os parâmetros mais importantes para o projeto e desempenho do sistema de gaseificação são: tipo do reator de gaseificação; vazão mássica de biomassa; composição físico-química e tamanho das partículas da biomassa; conteúdo de cinzas e umidade da biomassa; capacidade de produção; temperatura e pressão do reator; tempo de residência das partículas; conversão de carbono e eficiências (a frio e a quente) do gaseificador (SIEDLECKI, 2021).

Quando qualquer combustível sólido orgânico, incluindo a biomassa, é submetido ao processo termoquímico de gaseificação é possível identificar quatro etapas intermediárias distintas de conversão: secagem, pirólise, combustão (oxidação) e gaseificação (redução).



Fonte: ROCHA, 2015

3.11 Síntese Fischer-Tropsch

A síntese Fischer-Tropsch visa o aproveitamento da biomassa através da conversão do syngas em cadeias carbônicas, tais como hidrocarbonetos líquidos e sólidos. Tal processo pode ser adotado como uma alternativa a utilização do petróleo, visto que os produtos fabricados são os mesmos que a indústria petroquímica produz.

Já consolidado comercialmente, existem diversas plantas produtivas espalhadas pelo mundo que utilizam a síntese de Fischer-Tropsch, e tem como obstáculo o elevado

custo de produção, sendo mais viável a medida que preços do petróleo se elevam. Além disso, a grande maioria dessas plantas utilizam como matérias-primas matérias primas de origem fóssil tais como carvão e gás natural. Por outro lado, esse processo proporcionaria a oportunidade de países que não detêm reservas de petróleo, fabricar produtos da cadeia da indústria petroquímica, sem que esses sejam dependentes das flutuações dos preços e das condições de demanda dessa commodity(VAN VLIET, 2009).

Tanto para syngas produzido a partir de matérias-primas fósseis como de biomassa, o processo FT, não é utilizado de modo mais amplo devido a 4 principais razões como: limitações dos catalisadores que são facilmente desativados; elevados custos de investimento dos equipamentos e dos catalisadores; baixas eficiências de térmicas e de conversão de carbono quando comparadas com outras alternativas para o syngas; e a produção de uma gama de hidrocarbonetos sem grandes aplicações industriais, devido a limitações com a seletividade química (STEYMBERG & DRY, 2004).

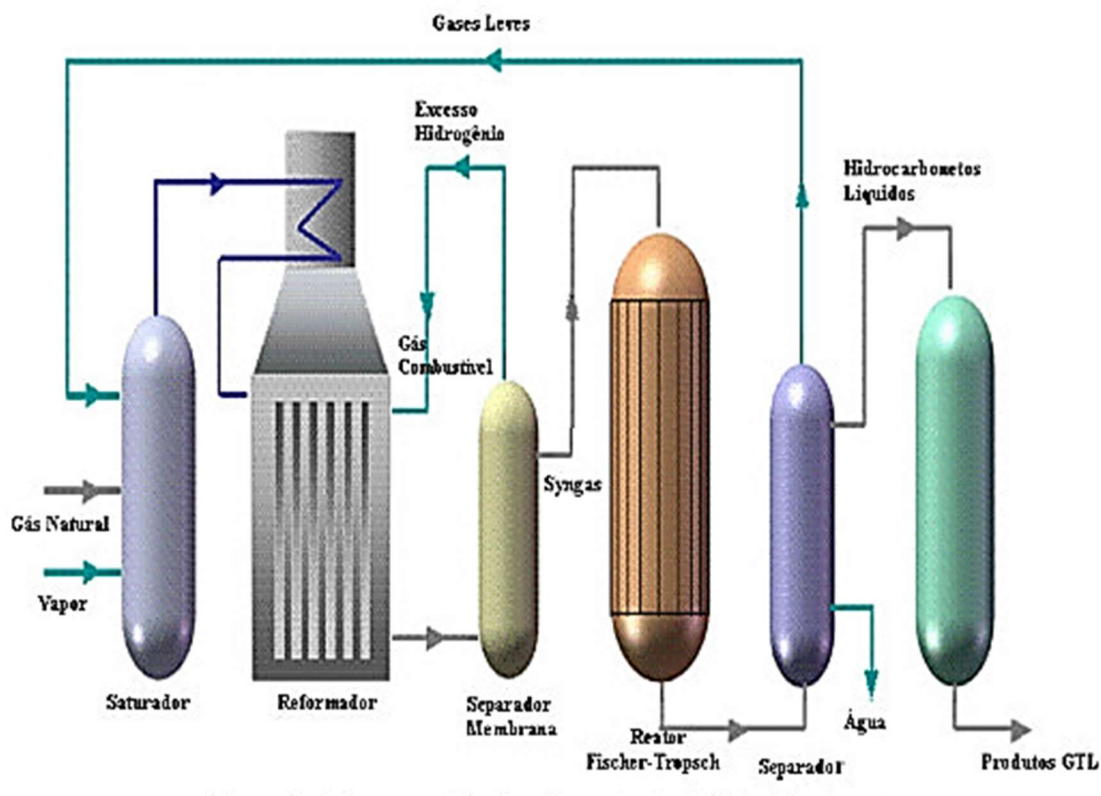
O processo de conversão do syngas em hidrocarbonetos foi desenvolvida por Franz Fischer e Hans Tropsch em 1923, em virtude do embargo sofrido pela Alemanha após a 1ª Guerra Mundial, que motivou pesquisas para o aproveitamento do carvão mineral abundante na região. Embora fosse mais caro e ineficiente, uma quantidade considerável dos combustíveis utilizados pela Alemanha na segunda guerra mundial provinha desse processo. Nos anos 50 a descobertas de novas reservas de petróleo tornaram a conversão do carvão pouco atrativa, sendo que o interesse do processo FT foi bastante reduzido. A África do Sul foi exceção, visto que devido as políticas do Apartheid o país sofreu sanções, o que obrigou o uso do carvão mineral, recurso abundante e barato disponível no seu território, para a produção de combustíveis. A SASOL, empresa sul-africana continuou as pesquisas no processo FT e hoje é uma das empresas líderes na utilização dessa tecnologia juntamente com a Shell (HIGMAN, 2015; VAN VLIET, 2009).

O processo de conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos utilizando a tecnologia X-to-liquid (XTL) tem se mostrado uma alternativa para gerar excelentes combustíveis de queima limpa, o que tem aumentado o interesse em estudar a síntese Fischer-Tropsch para enfrentar a demanda por combustíveis líquidos para uso comercial.

Devido à demanda por combustíveis de alta qualidade para atender às necessidades de energia dos setores industrial e de transporte, uma atenção especial tem sido dada ao desenvolvimento de uma produção mais eficaz de combustíveis limpos e tecnologias relativamente amigáveis ao meio ambiente. O processo de STF de acordo

com as vantagens já mencionadas tem se tornado um foco de atenção em torno dos setores tecnológico, científico e industrial (TSOLAKIS, 2011).

Figura 3.13 - Esquema de produção SFT



Fonte: BALLARIN, 2016

É considerada uma opção limpa para o meio ambiente, e também designada como o coração dos processos tecnológicos de conversão de gás em líquido, que tem sido amplamente investigada para melhorar seus aspectos de projeto, implementação, start-ups e otimização em várias escalas. Essa tecnologia possibilita a produção de combustíveis líquidos comerciais livre de impurezas, o que reduz o impacto ambiental associado ao combustível proveniente do processo convencional de refino do petróleo bruto. Além disso, os efeitos do processo FTS para a produção de combustíveis não causam um forte impacto ambiental ao contrário dos processos convencionais de produção de combustíveis e produtos químicos industriais (MARCHESE, 2020).

3.12 Exergia

Para avaliar um sistema específico, ao invés de calcular a quantidade de energia presente nele, é muito mais eficaz compreender o seu potencial de trabalho. Essa característica não é determinada diretamente pela estimativa da energia contida no sistema, mas sim pela quantidade de energia que pode ser extraída na forma de trabalho útil (Moosavian, 2021). Este conceito se baseia tanto na 1ª como na 2ª Lei da termodinâmica levando em conta o aumento de entropia que se dá no ciclo termodinâmico de um sistema que possui interação com um ambiente, causando a degradação da energia devido às irreversibilidades.

As noções relacionadas à energia disponível foram formalmente introduzidas nos últimos anos do século XIX e com avanços na primeira metade do século XX. Apesar das reservas com relação ao seu uso, tais noções nunca foram teoricamente controversas. Entretanto, este conceito relaciona uma sinergia entre as propriedades do sistema e os meios vizinhos, o que impossibilita de considerar Exergia como uma propriedade do sistema, sendo válido somente quando se estipula na vizinhança com propriedades imutáveis (BAKSHI et al., 2011).

Diferente da energia, a exergia não se conserva. Ela é destruída em todos os processos reais. Esta destruição da disponibilidade de um recurso de energia é expressa em unidades de energia e é diretamente proporcional à entropia gerada manifestada dentro do sistema considerado. O potencial que este conceito tem em refletir a qualidade de uma interação de energia e habilidade de um sistema de utilizar o que era chamado de energia disponível foi imediatamente recuperado, mas a sua utilidade só atraiu atenção mais ampla a partir da segunda metade da década de 1980.

Desde então um grande número de ferramentas termodinâmicas vem sendo desenvolvidas, das quais grande número é baseado em geração de entropia e exergia. Na década de 1970, Keenan et al. (1974), Bosnjakovic (1979) e outros físicos e engenheiros desenvolveram e aplicaram o conceito de exergia. Em 1977, Wall delineou as ideias básicas requeridas para incorporar o conceito termodinâmico da exergia na contabilização de recursos naturais. Neste trabalho, o uso da energia e dos recursos materiais na sociedade foi tratado em termos de exergia e foi proposto o método de análise exérgica para calcular o total de exergia utilizada em produtos e serviços.

Szargut (1978) sugeriu que o “índice de consumo cumulativo”, isto é, as perdas de exergia de recursos depositados fossem redefinidas como um índice de custo

ecológico. Dez anos após, o mesmo autor publicou um livro sobre a exergia de processos térmicos, químicos e metalúrgicos, o qual se tornou uma importante referência para trabalhos posteriores. Nos apêndices deste livro, a exergia química de diversos materiais está tabelada (SZARGUT, 1988).

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

A energia se manifesta em diferentes formas e cada uma dessas formas tem suas respectivas características e qualidade. Entende-se como qualidade, a capacidade de uma forma de energia para causar mudanças, o que depende da maneira de armazenamento. O armazenamento pode ser ordenado ou desordenado.

As formas de energia ordenada têm uma qualidade invariante e são completamente conversíveis, através de interações de trabalho, a outra forma de energia. Energia potencial e energia cinética são formas de energia ordenadas. Kotas (1995) descreve quatro características de energia ordenada:

1. Conversão de uma forma de energia ordenada em outra forma de energia. Se o processo for reversível, a conversão será completa;
2. Transferência de energia ordenada entre dois sistemas. Manifesta-se, somente, como uma interação de trabalho. O trabalho é uma energia ordenada em trânsito;
3. Transferência reversível de uma energia ordenada. Ocorre sem mudança alguma nas entropias dos sistemas que interatuam e pode ser analisada, somente, com ajuda da Primeira Lei, sem precisar do apoio da segunda lei da termodinâmica;
4. Transferência de energia de alto grau entre dois sistemas. Os parâmetros do meio ambiente não são requeridos para seu cálculo.

O componente físico da exergia de uma substância ou matéria representa a capacidade de produzir trabalho útil, mediante o desequilíbrio térmico e mecânico da substância com o meio ambiente. Kotas (1995) define a exergia física como a máxima quantidade de trabalho possível, quando um fluxo é trazido desde seu estado inicial, cuja

temperatura e pressão são definidos por T e p respectivamente, até o estado de referência definido por p_0 e T_0 , mediante processos físicos envolvendo somente, interações térmicas com o meio ambiente. A exergia física específica de um fluxo é a soma de seu componente térmico, que resulta da diferença de temperatura entre o fluxo e o meio de referência, e componente mecânico, que resulta da diferença de pressão entre o fluxo e o meio de referência.

Para Tsatsaronis (1993), esse valor negativo quer dizer que se deve executar trabalho sobre esse fluxo, para levá-lo ao equilíbrio mecânico com o meio de referência. A expressão da parcela física pode ser derivada por meio da sua definição em conjunto com uma representação de um componente ideal, onde um fluxo contínuo passa por processos reversíveis.

A exergia física específica (b_f) é comumente representada de acordo com a equação 01:

$$b_f = (h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0) \quad (01)$$

Onde $(h - h_0)$ e $(s - s_0)$ são respectivamente as diferenças entálpica e entrópica entre substância analisada e seu estado de referência.

As definições anteriores foram desenvolvidas para fluxos contínuos, chamados também sistema de volume de controle. Essas definições aplicam-se ainda para a exergia em um sistema fechado, tendo em consideração só pequenas modificações, isto é, como num sistema fechado em que só existem duas interações, trabalho e calor. Para fluxos estacionários, a exergia total também pode se dividir em componentes.

Bejan, Tsatsaronis e Moran (1996) derivaram a expressão de exergia física de um sistema fechado (massa de controle), mediante um sistema combinado fechado reversível, onde somente interações de trabalho podem ser desenvolvidas, atravessando a fronteira do sistema combinado.

O componente químico da exergia representa a capacidade de um fluxo de produzir trabalho, devido a seu desequilíbrio químico com o meio ambiente ou estado de referência. Kotas (1995) define a exergia química como a máxima quantidade de trabalho obtível quando a substância em consideração é trazida desde o estado ambiental (T_0 e p_0) ao equilíbrio termodinâmico completo com o meio de referência, mediante processos que envolvem transferência de calor e intercâmbio de substâncias só com o meio ambiente.

Existem valores padrões de exergia química de substâncias orgânicas e inorgânicas que foram já computados e tabulados, baseados num estado padrão definido pelos valores padrões de temperatura e pressão, 25°C e 1 atm, respectivamente.

Para o cálculo da exergia química de misturas de fluxos gasosos, onde se assume, que se comportam como uma mistura de gases ideais, como, por exemplo, combustíveis gasosos e produtos de combustão, entre outros, se aplica a seguinte equação 02:

$$b_q = \sum_j X_j \cdot \bar{b}_{q,j} + \bar{R} \cdot T_0 \cdot \sum_j X_j \cdot \ln(X_j) \quad (02)$$

Onde X_j e $\bar{b}_{q,j}$ são respectivamente a fração molar do componente da mistura e sua exergia química específica.

3.13 Exergoeconomia

A avaliação exergoeconômica do projeto de um sistema térmico é baseada em um conjunto de variáveis calculadas para cada componente (Bejan et al., 1996; e Tsatsaronis e Moran, 1997). Considerando a eficiência exergética como fator que diferencia a qualidade da energia, ou seja, o seu emprego no uso final, com menor degradação da energia, tem-se para o k-ésimo componente:

1. A eficiência exergética ϵ_k
2. Fluxo de exergia destruída $\dot{E}_{D,k}$
3. Relação da exergia destruída $Y_{D,k}$
4. Custo de aquisição e O&M dos equipamentos $\dot{Z}_k$
5. Custo da exergia destruída $\dot{C}_{D,k}$

A diferença relativa de custo (r_k) compara o custo do insumo com o custo do produto; quanto maior a destruição da exergia, maior será o valor de r_k . A eficiência exergética ϵ_k diferencia a qualidade da energia, ou seja, o seu emprego no uso final, com menor degradação da energia.

De acordo com uma análise exergoeconômica de plantas de potência operando com vários combustíveis, os resultados podem mostrar enfoques úteis na relação entre a

termodinâmica e a economia. De forma geral podem ajudar a demonstrar os méritos da análise pela 2ª. Lei e facilitar tomadas de decisão.

A análise exergoeconômica combina uma análise exergética do sistema de conversão de energia seguida por uma análise econômica baseada no método das necessidades de receita total (TRR), que considera todo o ciclo de vida do sistema de conversão de energia. No início, o investimento de capital total é calculado, então, com base em premissas para parâmetros econômicos, financeiros, operacionais e de mercado, a receita total anual necessária é calculada. Este valor de TRR representa o custo de produção dos produtos do sistema e compensa todas as despesas incorridas em cada ano da vida econômica do projeto para garantir uma operação econômica da planta.

Posteriormente, os custos variáveis anuais do produto associados ao investimento, operação, manutenção, suprimento de combustível e outras despesas (categorias de custos) são nivelados. Esses meios são convertidos em uma série equivalente de pagamentos constantes chamados anuidades. Na próxima etapa, os custos são atribuídos aos fluxos de exergia correspondentes, calculando-se a taxa de custo específica de cada material e fluxo de energia (CRIVELLARI, 2019; NAKYAI, 2019)

4. METODOLOGIA

A verificação da utilização de fontes renováveis de energia surge como alternativa viável para abastecer a crescente demanda energética mundial sob a ótica da exergoeconomia. Logo a metodologia de trabalho será baseada na busca e comparação de diferentes vias de obtenção de produtos energéticos, em especial tomando rotas bioquímicas (etanol e butanol de segunda geração) e rotas termoquímicas (gaseificação).

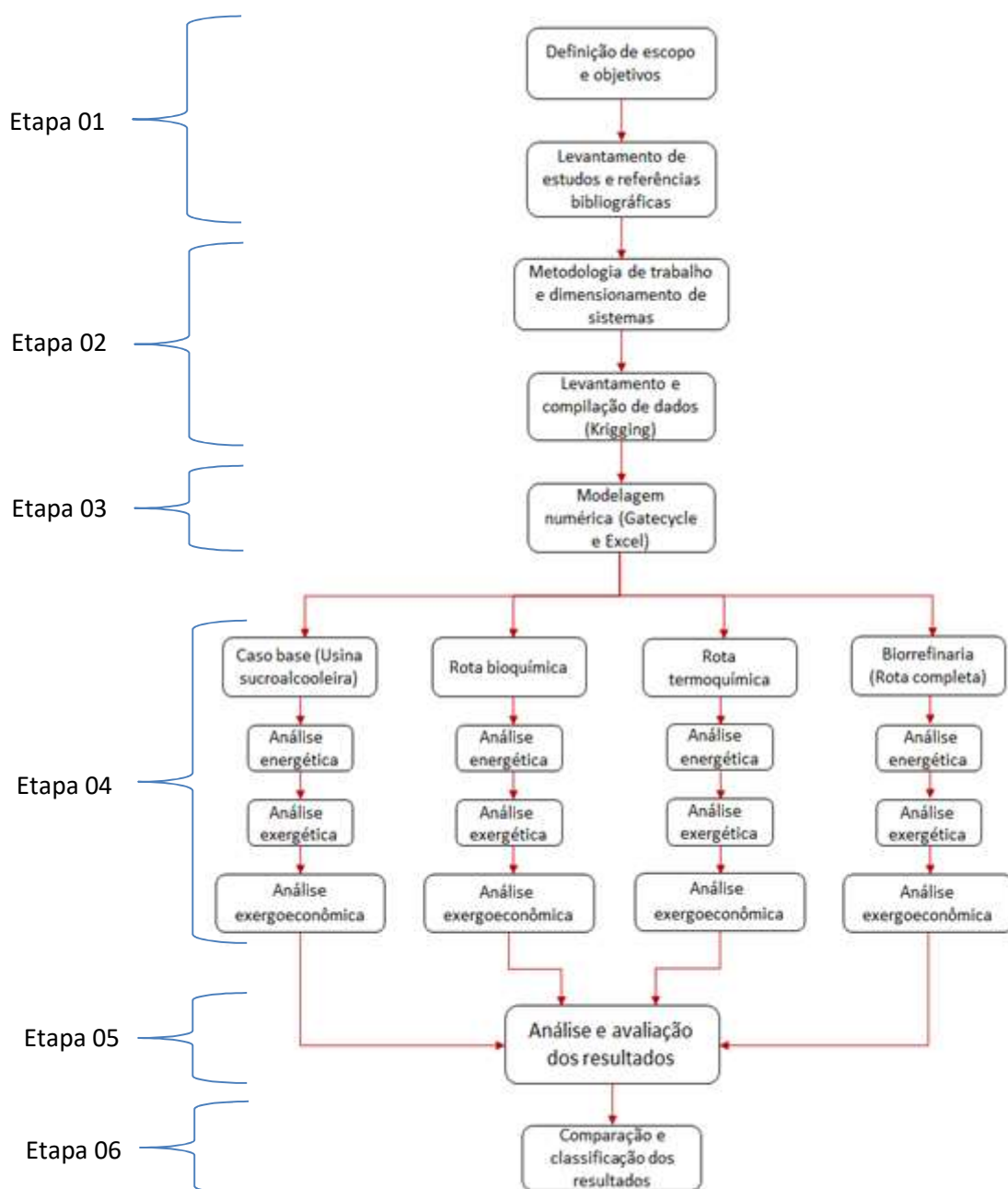
Serão realizados vários estudos de caso para comparação do modelo convencional de usina de açúcar e álcool confrontando-o com outras configurações de biorrefinaria. Serão consideradas alternativas para a conversão: uma rota bioquímica, para a produção de etanol lignocelulósico e biobutanol; e uma rota termoquímica para produção de syngas. O etanol de segunda geração permite um melhor uso da terra, e o biobutanol é um importante insumo para a indústria química. Também será considerado o processo termoquímico para a produção de syngas, produto bastante versátil e pode ser usado para fabricação de diversos produtos. Nesse estudo foi considerado o seu uso para a produção de diesel através da síntese Fischer-Tropsch. As etapas de trabalho estão demonstradas a seguir.

A etapa 01 constitui a busca e levantamento de estudos, artigos e trabalhos anteriores para validação da análise. A etapa 02 constitui o levantamento de dados necessários para elaboração do trabalho. A etapa 03 será a construção de um modelo padrão para simulação de cada cenário adotado na análise. A etapa 04 promoverá a especificação de cada cenário de estudo dentro do modelo a ser simulado. A quinta etapa será a fase de análise e avaliação dos resultados das simulações. Nesta etapa serão embasadas as comparações e conclusões da etapa 06.

4.1 Dimensionamento da biorrefinaria

Tendo em vista as novas modalidades de negócios e avanços tecnológicos no setor sucroalcooleiro, a tendência do mercado de açúcar e álcool é a pluralização dos produtos gerados na usina. Segundo Lora (2014), um maior número de produtos influenciará diretamente no valor agregado dos mesmos e na sua produtividade. Como um todo, do ponto de vista energético e exergético, a energia será melhor aproveitada, diminuindo assim sua influência nas mudanças climáticas e efeitos ambientais.

Figura 4.1 - Fluxograma metodológico da sequência de desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Elaboração do autor

Como citado anteriormente, é imprescindível o melhor uso dos insumos sucroalcooleiros. A biomassa utilizada para caracterização e dimensionamento deste estudo foi de um total de 1200 toneladas de cana por hora, de acordo com a média de produção de cana brasileira (EMBRAPA, 2019). Considerando uma média anual de 5000

horas trabalhadas (SEABRA, 2014), esta usina é capaz de processar 6 milhões de tonelada de cana de açúcar por safra.

Com o intuito de aproveitar a distribuição de biomassa de trabalhos existentes, como Junior (2017), e comparando com usinas referência de mercado, como a Usina Santa Elisa do grupo BIOSEV BIOENERGIA, foram adotados os parâmetros operacionais apresentados na tabela 4.1.

Foram admitidas algumas considerações referentes ao funcionamento da unidade processadora de cana como:

- Ciclo a vapor operando a 100 bar e 520°C capaz de suprir energeticamente todas as atividades da usina e gerando excedente;
- Conjunto receptor e extrator de suco da cana consumindo somente energia elétrica;
- Biomassa (bagaço + palha) inteiramente destinada para as plantas de produção de etanol lignocelulósico, biobutanol e gaseificação, com excessão de 10% do bagaço retirado para armazenamento (Santos et al 2011) e da quantidade necessária para queima na caldeira de cogeração.

Tabela 4.1 - Parâmetros operacionais da usina convencional

Parâmetros operacionais usina convencional			
Cana de açúcar	1200	t/h	considerado
Teor de fibras	28%	-	JUNIOR, 2017
Caldo para destilaria	50%	-	considerado
Caldo para fábrica de açúcar	50%	-	considerado
produtividade açúcar	67,00	kg/tc	HASSUANI, 2005
produtividade etanol	42,00	litros/tc	HASSUANI, 2005
produtividade vinhaça	15,00	litros/litro etanol	COSTA, 2014
vapor usina convencional	420,00	kg/tc	COSTA, 2015
vapor usina utilizado	140,00	kg/s	COSTA, 2016
vapor para destilaria	46,68	kg/s	COSTA, 2017
vapor para fabrica de açúcar	93,32	kg/s	COSTA, 2017
vapor vegetal da fab. acucar para dest.	83,00	kg/h	COSTA, 2018
vapor vegetal utilizado	27,67	kg/s	COSTA, 2017
Água de embebição	300,00	kg/tc	COSTA, 2017
Água utilizada	100,00	kg/s	COSTA, 2017

Fonte: Elaboração do autor

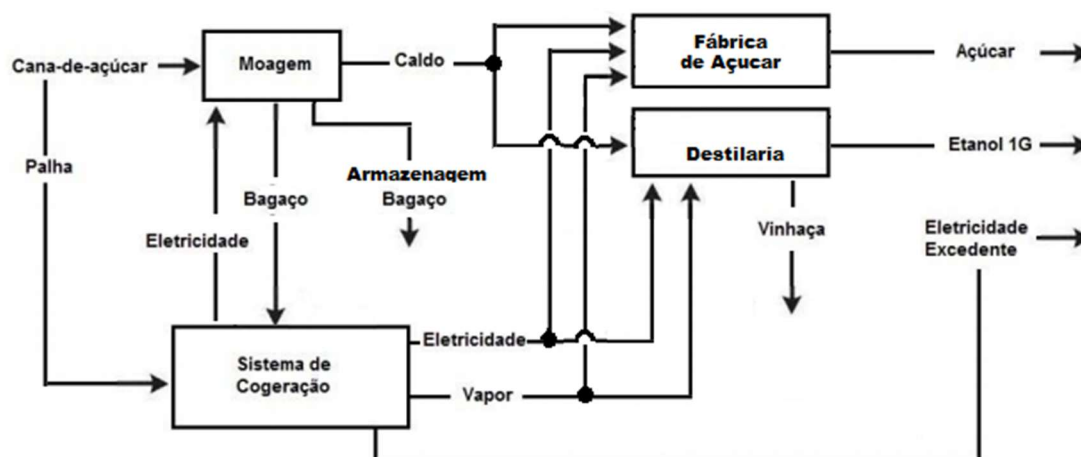
Para cada tonelada de cana processada tem-se 280 kg de bagaço com 50% de umidade sendo produzido. Logo a quantidade de bagaço utilizada como combustível nas

caldeiras é equacionada de acordo com o teor de fibras da cana processada, que é de 28% em base úmida, com a quantidade disponível de palha a ser queimada, 50% dos 14% de palha produzida no campo por tonelada de cana, sendo equivalente à 97,67 toneladas de palha por hora (OLIVÉRIO, 2014; HASSUANI, 2005), e de acordo com a proporção da mistura de palha e bagaço recomendada pelos fabricantes de caldeira, 50% de cada um.

Notas importantes para esta etapa de considerações: Somente metade da palha produzida na lavoura é transportada para a usina para o ciclo de cogeração já que a outra metade precisa ficar no campo para manutenção do solo (HASSUANI, 2005). A quantidade de bagaço da mistura pode ser alterada de acordo com a demanda térmica de vapor das unidades produtivas da biorefinaria. Este valor dependerá da quantidade de biomassa destinada para cada processo, sendo o balanço de energia sempre respeitado.

O restante do bagaço será dividido nas rotas bioquímicas (etanol e butanol de 2ª geração) e termoquímicas (gaseificação), sendo as plantas de produção de líquidos combustíveis Fischer-Tropsch e o ciclo combinado BIG-GTCC para produção de energia elétrica sendo abastecidos com gás de síntese (syngas) proveniente da gaseificação. Nesse estudo, o ciclo BIG-GTCC produz vapor saturado a 2,5 bar, o qual enviado aos processos produtivos, de modo que o ciclo BIG-GTCC complementar o ciclo a vapor.

Figura 4.2 - Esquema de Usina convencional com cogeração



Fonte: Elaboração do autor

A usina convencional em análise será capaz de produzir etanol e açúcar, sendo que para isso 50% do caldo extraído é enviado para a fábrica de açúcar e o restante é enviado para a destilaria. Apesar da distribuição 50/50 entre as etapas anteriores, a quantidade de vapor consumido foi diferente, dado que a produtividade também foi

diferente. Considerando um total de 420 quilos de vapor por tonelada de cana processada destinados para a estas plantas e a utilização de vapor vegetal proveniente da fábrica de açúcar para a destilaria (COSTA, 2017), foi considerado que 2/3 do vapor saturado gerado a 2,5 bar é destinado para a fábrica de açúcar (93,32 kg/s). Os 46,68 kg/s de vapor restantes vão originalmente para a destilaria.

Apesar de possuir valores exergéticos baixos e quase desprezíveis para o processo total, este insumo é importante para se manter o balanço de massas de forma coerente (CGEE 2009). A taxa de água é de 300 kg por tonelada de cana processada (COSTA, 2017).

Tabela 4.2 - Características de biomassa

Parâmetros da biomassa			
Palha no campo	14%		Olivério, 2014
Palha para cogeração	50%		Hassuani, 2005
PCI Palha	12900	kJ/kg	Junior, 2017
Quantidade de Bagaço	93,33	Kg/s	Calculado
PCI Bagaço	7650	kJ/kg	Junior, 2017
Unidade	50%		

Fonte: Elaboração do autor

O ciclo de cogeração é também um ciclo Rankine padrão para geração de vapor e potência. Ele é composto por uma caldeira de cogeração para queima de bagaço, uma turbina a vapor de condensação de múltiplos estágios, um condensador e um conjunto de bombas. Acoplado à turbina está um gerador elétrico para converter a potência produzida em eletricidade, a ser consumida na planta e armazenamento de excedente. As características dos equipamentos de geração de vapor do arranjo inicial são dados da Tabela 4.3.

Neste ponto do estudo é importante salientar a importância da especificação correta da turbina a vapor. Ela é do tipo de condensação, mais comum no meio sucroalcooleiro. Graças a presença de um condensador a jusante, este modelo descarrega o vapor a uma pressão consideravelmente menor do que a pressão atmosférica. É válido também ressaltar que ele foi especificada de forma teórica, fazendo uma consideração de eficiência isentrópica de 90%, e determinando que ela é capaz de suprir todos os estágios e níveis de vapor que os processos produtivos requisitarão.

Tabela 4.3 - Parâmetros de equipamentos padrão

Parâmetros dos equipamentos			
Caldeira	100	BAR	considerado
	530	°C	considerado
Eficiência caldeira	85%	-	considerado
Eficiência isent. turbina vapor	90%	-	considerado
Eficiência isent. Turbina gas	90%	-	considerado
Eficiência isent. BOMBAS	85%	-	considerado
Eficiência geradores	98,5%	-	considerado

Fonte: Elaboração do autor

Em suma, após estas considerações iniciais foi determinado que a quantidade de bagaço disponível para a distribuição entre cada uma das rotas de produção da biorefinaria equivale a 56,87 kg/s. Neste ponto é pertinente ressaltar que as análises são efetuadas de acordo com a programação feita em Excel e de acordo com as simulações feitas no GateCycle.

4.2 Processo bioquímico: Etanol

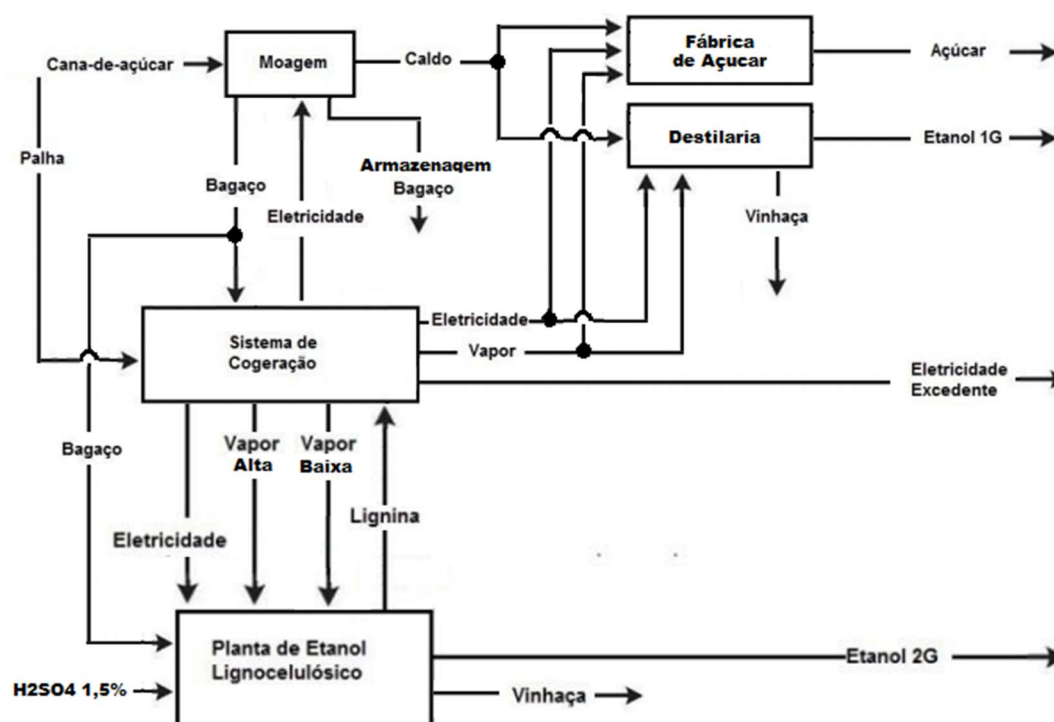
A produção de etanol com o aproveitamento da hemicelulose do bagaço vem se tornando uma atividade promissora para aumento de produtividade de combustível sem aumentar a área plantada de cana. O custo ainda faz esta técnica não ser consolidada em escala comercial, porém novas pesquisas e equipamentos sendo desenvolvidos demonstram o esforço para se viabilizar o processo. Outro empecilho para a utilização em larga escala é o tempo de processamento e produção. O etanol de 2ª geração apresenta um tempo superior ao etanol de 1ª geração para produção.

O processo consiste em submeter o bagaço a um pré-tratamento no qual ocorre a abertura das fibras da biomassa. Os polímeros da celulose ficam expostos e disponíveis de solubilizar em etapas seguintes. É crucial a conversão deste material em açúcares fermentáveis de cadeia polimérica menor e mais simples. Para finalização é feita a fermentação e destilação do material, produzindo etanol e vinhaça. (DIAS et al, 2014).

A produção de etanol a partir do bagaço da cana começa com o pré-tratamento a explosão de vapor. É utilizado o ácido sulfúrico diluído na ordem de 1,5% e vapor saturado à 37 bar. Para cada tonelada de bagaço é utilizado 170,2 kg de vapor nestas condições. A conversão dos polímeros de hemicelulose em açúcares ocorre por meio de enzimas, as quais atuam na polpa rompendo as ligações químicas desses componentes,

deixando aos açúcares resultantes expostos para a fermentação (ENSINAS 2010; OJEDA 2011; SANTOS 2013).

Figura 4.3 - Esquema de Usina convencional + planta de E2G



Fonte: Elaboração do autor

A fermentação dos açúcares somente se dá após a separação dos mesmos da lignina. Esses açúcares são separados em centrífugas, e a torta de lignina residual é enviada para o sistema de cogeração, uma vez que este subproduto possui elevado poder calorífico. É novamente válido ressaltar que nesta etapa do processo já se considera uma caldeira auxiliar para produção de vapor, sendo esta configurada e dimensionada para queima de lignina (ENSINAS, 2010).

Por fim, a destilação presente neste processo se assemelha a destilação da destilaria de etanol convencional. Quantidades consideráveis de vinhaça são produzidas no processo de produção do etanol. A tabela 4.4 apresenta os valores operacionais considerados na planta.

4.3 Processo bioquímico: Butanol

A planta de processamento de bagaço para produção de biobutanol apresenta grandes semelhanças ao processo bioquímico de produção de etanol lignocelulósico. Segundo Nuncira (2013), a produção de biobutanol e a de etanol 2G possui as mesmas etapas produtivas, se divergindo predominantemente na utilização de outro tipo de microorganismo catalizador para fermentação, o *Clostridium*. Este em sua essência transforma os açúcares em butanol com o acréscimo de produção de acetona, etanol e vinhaça.

Tabela 4.4 - Parâmetros do processo de etanol lignoceluloso

Parâmetros processo E2G			
lignina	200	kg/tb	CGEE, 2009
Vazão lignina	11,37	kg/s	calculado
H ₂ SO ₄	1	kg/kgb	JUNIOR, 2017
Vazão H ₂ SO ₄	56,87	kg/s	calculado
etanol 2G	149,3	litros/tb	JUNIOR, 2017
Vazão etanol 2G	6,70	kg/s	calculado
vinhaça 2G	127,10	kg/s	COSTA, 2014
consumo vapor 37 bar EG2	170,2	kg/tb	JUNIOR, 2017
consumo vapor 2,5 bar EG2	686,78	kg/tb	JUNIOR, 2017

Fonte: Elaboração do autor

A escolha do pré-tratamento por explosão de vapor com ácido diluído, tem as mesmas justificativas apresentadas para o etanol celulósico. O diferencial se dá na mudança da concentração de ácido sulfúrico para o processo de abertura das fibras juntamente com a mudança das características termodinâmicas do vapor saturado para a explosão de vapor. A diluição do ácido fica na proporção de 10% e o vapor saturado possui 12 bar de pressão. Para cada tonelada de bagaço processado, são necessários 650 kg de vapor.

Na etapa de hidrólise enzimática, conforme ainda NUNCIRA (2013), e de maneira análoga ao processo de bioetanol, a mistura proveniente do pre-tratamento por um processo de fermentação e posterior separação mecânica (centrifuga). A fermentação efetua a conversão dos açúcares em combustíveis aproveitáveis em solução alcoólica e a centrifugação separa novamente a torta de lignina da solução. A de produção de lignina para a queima na caldeira é de 295 kg para cada tonelada de bagaço.

Tabela 4.5 - Parâmetros do processos de butanol de 2ª geração

Parâmetros processo B2G			
lignina	295	kg/tb	NUNCIRA, 2013
Vazão lignina	15,78	kg/s	calculado
H2SO3	1	kg/kgb	NUNCIRA, 2013
Vazão H2SO4	53,50	kg/s	calculado
Etanol B2G	4	litros/tb	NUNCIRA, 2013
vinhaça 2G	3,6	m³/tb	NUNCIRA, 2013
Butanol	57,2	litros/tb	NUNCIRA, 2013
Acetona	15,7	litros/tb	NUNCIRA, 2013
Vazão Etanol B2G	0,17	kg/s	calculado
Vazão vinhaça 2G	192,21	kg/s	calculado
Vazão Butanol	2,48	kg/s	calculado
Vazão Acetona	0,66	kg/s	calculado
consumo vapor 12 bar BG2	650	kg/tb	JUNIOR, 2017
consumo vapor 2,5 bar BG2	802	kg/tb	JUNIOR, 2017

Fonte: Elaboração do autor

Existem na literatura várias maneiras de gaseificar um determinado insumo, neste caso o bagaço de cana. É válido ressaltar que estas maneiras influenciam diretamente na eficiência global do processo, no poder calorífico do syngás, no tipo de aplicação do produto gerado, na especificação de componentes de processo (devido a corrosões de tubulação e entupimentos) e quantidade gerada de produto. (SOUZA, 1999).

Diferentemente dos produtos da rota bioquímica, o syngas produzido não terá caráter comercial de forma direta. Este gás de síntese produzido servirá de insumo para outras rotas citadas anteriormente: síntese Fischer-Tropsch e BIG-GTCC. Tendo claro estes objetivos, as etapas seguintes para condicionamento e tratamento do syngas serão específicas para personalizar o gás de forma ideal para cada processo. (DAHLQUIST 2013)

Tabela 4.6 - Composição do syngas

	CO [%]	H2 [%]	CO2 [%]	CH4 [%]	PCI [MJ/kg]
Syngas	53,6	27,8	16,8	1,8	8,3

Fonte: Elaboração do autor

A apresentação dos processos na etapa termoquímica foi dividida com os seguintes estágios: pré-tratamento, produção de syngas e condicionamento do syngas. É

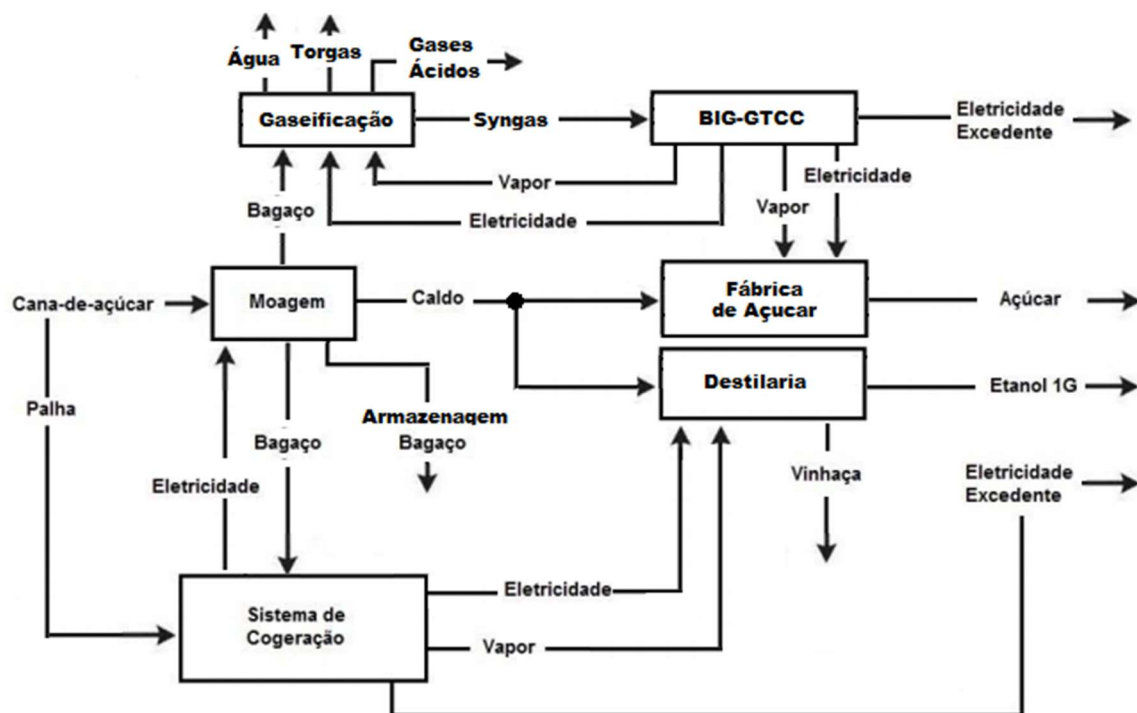
necessário explicitar que estas etapas subsequentes visam melhorar a performance do syngas produzido, maximizando seus efeitos para as aplicações seguintes e condicionando sua composição para cada uma das rotas.

Como exemplo é possível citar que é necessário submeter o syngas a um processo de limpeza que remove componentes SO_x, sendo estes ácidos indesejados que, devido à alta temperatura da câmara de combustão e da turbina a gás do ciclo combinado corroem e desgastam os equipamentos. Em outra vertente, para o melhor uso do syngas na síntese Fischer-Tropsch, é necessário converter o metano presente no gás em hidrogênio e monóxido de carbono e posteriormente ajusta-los para proporções que aumentem a eficiência..

Como foi determinado no início deste estudo, para conseguir aproveitar as distribuições de biomassa inerentes de trabalhos passados, foram adotadas considerações iniciais de contorno para simulação de cada planta dentro da biorefinaria. A simulação e personalização da rota termoquímica é a que requer maiores cuidados na adoção de valores já que várias suposições dependem também da composição química dos gases produzidos e das misturas efetuadas. Para facilitar o entendimento e as análises dos arranjos, uma taxa padrão de transformação e formação de hidrocarbonetos foi utilizada. Utilizando os softwares de simulação e análise, como o Gatecycle e o Excel, o balanço de massas e a estequiometria das reações químicas de combustão dos combustíveis foram programadas para cada arranjo experimental.

Com relação ao processo de pré-tratamento do bagaço foram consideradas 3 etapas: secagem, torrefação e trituração. Na primeira foi considerada uma redução de 35% no teor de umidade relativa do bagaço. A umidade inicial de 50% faria com que o bagaço permanecesse mais tempo dentro do torrefador e não apresentasse as características necessárias para gaseificação após a torrefação. O agente secador foi especificado como o ar atmosférico à pressão atmosférica e temperatura de entrada de 260°C. A taxa de admissão de ar será proporcional à quantidade de bagaço destinada para a gaseificação, mantendo-se a proporção de 5,697 toneladas de ar para cada tonelada de bagaço secada. (HEYNE & HARVEY 2009).

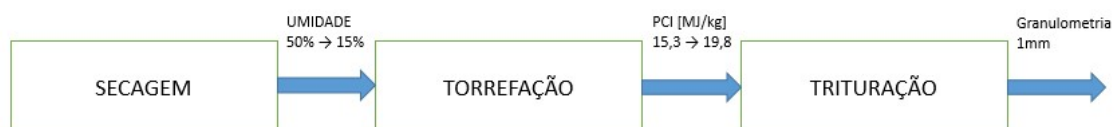
Figura 4.5 - Esquema de usina convencional + GASF + BIG-GTCC



Fonte: Elaboração do autor

A etapa seguinte é equivalente ao processo de torrefação da biomassa. Uma vez a biomassa em seu estado de combustível sólido, por apresentar baixa densidade, torna-se difícil para uso direto com eficiência. A torrefação acrescenta melhores características energéticas e mecânicas à ela. O combustível para a torrefação é o próprio torgás liberado no processo por possuir grande concentração de CH_4 . O torrefador funciona em regime discreto de operação mantendo a biomassa a uma temperatura de 280°C por 2,2 horas. A biomassa torrefada apresenta para este estudo a composição volumétrica de 54,7% de carbono, 39,5% de oxigênio, 5,4% de hidrogênio e 0,41% de nitrogênio.

Figura 4.6 - Sequência de preparo do bagaço para gaseificação



Fonte: JUNIOR, 2017

O pré-tratamento do bagaço é finalizado pela trituração da biomassa torrefada. Diminuir a granulometria do bagaço vem com o objetivo de aumentar a área de contato da biomassa com os agentes gaseificantes que serão discutidos posteriormente. São

necessário 70kWh de energia elétrica para acionamento das lâminas do triturador e obtenção de produto com granulometria de 0,1 mm. Em suma, após o pré-tratamento, são produzidos 411,6 kg de biomassa para o gaseificador por tonelada de bagaço úmido admitido com PCI de 19,84 MJ/kg de matéria prima (SILVA, 2020)

A produção do syngas é feita em um gaseificador de leito arrastado. O processo é muito sensível a diversos fatores, como temperatura de gaseificação e razão de equivalência. Para produtos de maior qualidade foi considerado como agente oxidante o oxigênio com 95% de pureza. Este insumo é produzido em uma unidade de separação do ar chamada ASU, *Air Separation Unit* do inglês. O consumo total de energia elétrica para a produção de um quilograma de oxigênio com pureza de 95%, corresponde a 0,3 kWh e são necessários 0,7 kg de O₂ por quilo de biomassa a ser gaseificada.

O gaseificador, devido às características das reações químicas de seu processo, é autossuficiente de energia térmica. Porém ainda é necessária a utilização de energia elétrica para alimentar o equipamentos auxiliares. Somente para esta etapa são gastos 12,8 kWh de energia elétrica a cada tonelada de bagaço úmido admitido no início do processo. (ROCHA, 2015)

Seguindo a linha do experimento realizado por Strandberg (2015), foi considerado para este estudo que para cada tonelada de bagaço destinado para a rota termoquímica, tem-se que 685,3 kg de syngas é produzido com composição de, em base molar: 53,6% de monóxido de carbono, 27,8% de hidrogênio H₂, 16,8% de dióxido de carbono e 1,8% de metano. Ainda segundo o experimento foi considerado para este estudo que este syngas, por hora denominado “sujo” já que a etapa a ser discutida posteriormente refere-se à limpeza do produto, possui poder calorífico inferior de 8,27 MJ/kg.

É válida a ressalva que existem outras substancias componentes do syngas que por quantidades diminutas foram desconsideradas da análise. Estes componentes são compostos a base de nitrogênio, cloro e enxofre. Na análise conclui-se que todos eles, independentemente da baixa concentração, são eliminados no sistema de limpeza. O último mesmo se não fosse retirado na limpeza, a sua presença não interferiria nas etapas seguintes à gaseificação, que são a síntese Fischer Tropsch e o sistema BIG-GTCC.

Finalizando a planta de produção de syngas, a etapa complementar do processo é a limpeza do produto do gaseificador. Esta tem como objetivo eliminar componentes que:

- interferem negativamente no rendimento global do processo, reduzindo a quantidade de energia elétrica gerada pela queima do syngas;
- desgastam as estruturas e tubulações dos equipamentos impulsionada pela encrustação e depósito de produtos à base desses compostos, reduzindo a vida útil dos mesmos;
- incrementam o impacto ambiental danoso devido à poluição.

O sistema de limpeza considerado neste estudo foi o RECTISOL. Sua atividade para este estudo foi considerada pelo grau de eficiência na remoção dos compostos reagentes de substâncias ácidas a base de CO_2 e H_2S , totalizando 97% e 100% de eliminação respectivamente. Assim sendo, o syngas, agora denominado de “limpo”, possui a composição de 64% de monóxido de carbono, 33,2% de hidrogênio H_2 , 2,2% de metano e 0,6 % de dióxido de carbono. Este produto tem como PCI o valor de 14,494 MJ/kg, é produzido com uma pressão de 30 bar, e tem como taxa de produção o valor de 473,9 kg por tonelada de bagaço úmido.

Ressalta-se novamente a importância desta etapa neste presente estudo. A limpeza do syngas proporciona ao sistema de gaseificação e ao ciclo termodinâmico a retirada de gases ácidos do processo na proporção de 211 kg para cada tonelada de bagaço processada no início da planta. Estes gases contribuem para a análise exergética ao final deste estudo. Esta etapa também faz uso de eletricidade e de carga térmica para funcionamento. São consumidos, por tonelada de bagaço, 2,54 kWh de eletricidade e 33,5 kg de vapor à 180°C com pressão de 4,8 bar. (LEIBBRANDT 2013)

Também é pontuado o fato de que o RECTISOL é um equipamento que funciona a frio. O syngas sujo sai da gaseificação com valores acima de 1300°C (HEYNE, 2009). Para efetuar a limpeza do gás de síntese foi considerado neste estudo a utilização do syngas sujo como insumo no pré-aquecimento da água utilizada no ciclo combinado de geração de eletricidade. Foi utilizado uma caldeira de recuperação HRSG, equipamento este a ser detalhado posteriormente na etapa de BIG-GTCC, para a redução da temperatura do syngas sujo para 80°C, valor este coerente para a entrada no RECTISOL segundo o fabricante.

Tabela 4.7 - Composição do syngas após limpeza

Etapa	Produto	CO [%]	H ₂ [%]	CO ₂ [%]	CH ₄ [%]	PCI [MJ/kg]
Gaseificação	Syngas Sujo	53,6	27,8	16,8	1,8	8,3
Rectisol	Syngas limpo	64,0	33,2	0,6	2,2	14,49

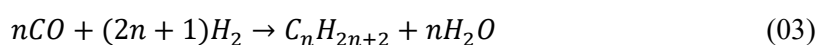
Fonte: Elaboração do autor

Após a etapa de limpeza do syngas este já se encontra apto a ser utilizado nas etapas seguintes: síntese FT e BIG-GTCC. Uma vez que um dos objetivos específicos deste estudo é a análise da distribuição de biomassa nas diferentes plantas de uma biorefinaria, e que a distribuição de syngas entre os processos subsequentes interfere nos valores de eficiência finais, a vazão em massa de gás de síntese entre estes 2 processos será uma das variáveis para a se especificar os arranjos da usina completa.

4.5 Processo termoquímico: Síntese Fischer Tropsch

A etapa termoquímica de síntese Fischer-tropsch (FT) consiste, como dito anteriormente, na etapa de maior pluralização de produtos dentro da biorefinaria. A partir do consumo de gás de síntese limpo da gaseificação, na proporção determinada pela distribuição de biomassa nos arranjos, do consumo de carga elétrica e carga térmica, tem-se a produção de combustíveis da cadeia petroquímica. A base para a polimerização dependerá da conversão de CO e H₂ em H₂O e –CH₂–, sendo este último o monômero que definirá a cadeia de hidrocarbonetos presente no combustível.

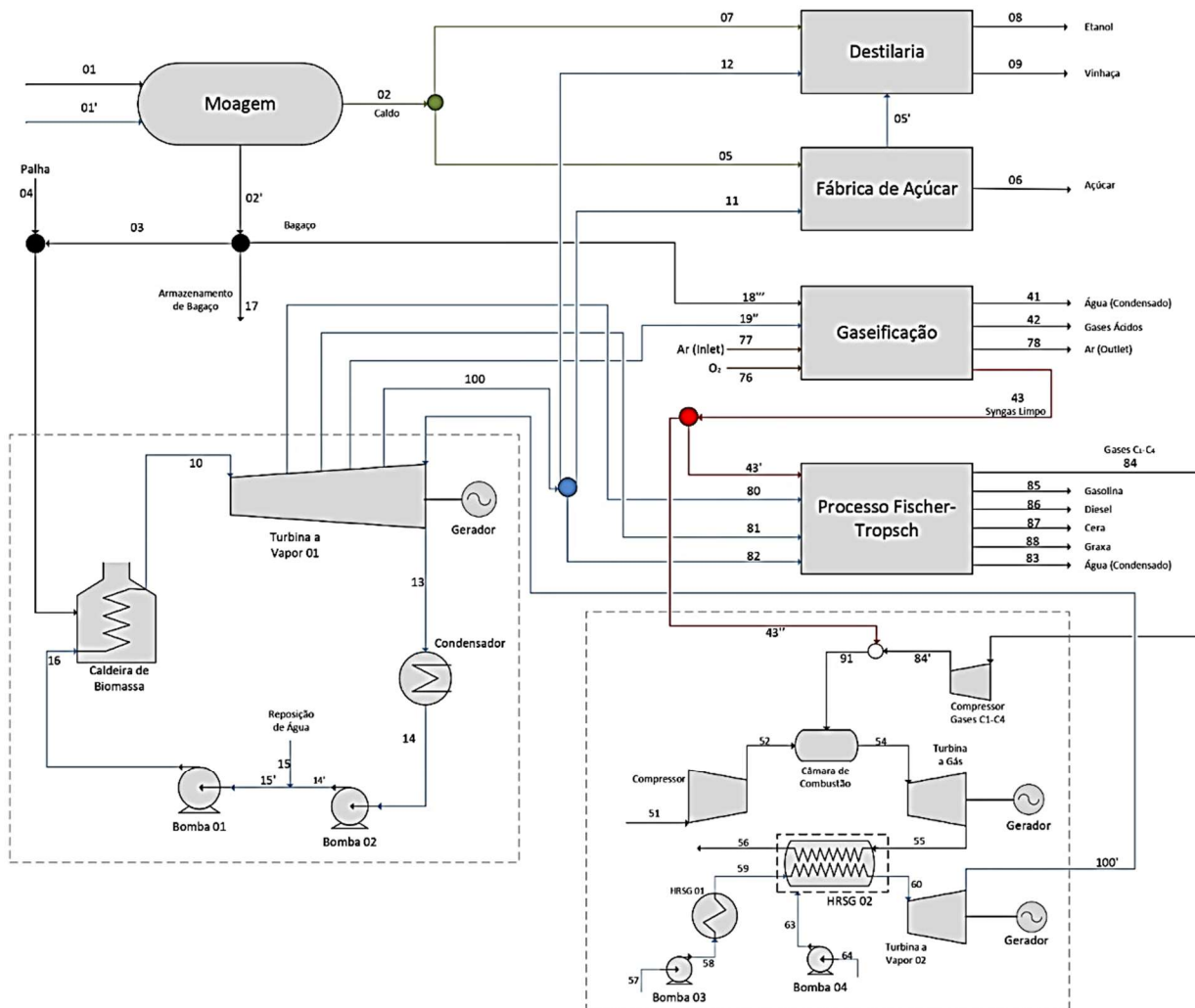
Os produtos da FT serão hidrocarbonetos. Suas respectivas quantidades se encontram na equação 03. O índice n remete ao número de mols de monóxido de carbono que serão convertidos, ao número de mols de carbono presentes no hidrocarboneto formado e ao número de mols de água que é formada na reação. Segundo Steymberg (2004) esta relação é exotérmica e libera um montante de 150 MJ/kmol de CO reagente. Estes combustíveis gerados serão na forma de gases (hidrocarbonetos de C1 - C4), na forma líquida (hidrocarbonetos de C5 - C11 para gasolina e de C12 - C20 para diesel) e na forma sólida (hidrocarbonetos de C21-C30 para ceras e de C31-C40 para graxas).



No entanto, para atingir esta fase do processo, o syngas precisa passar por ajustes e condicionamentos para que suas propriedades maximizem a produção dos

combustíveis. Antes da síntese FT o syngas limpo precisa passar pela Reforma a vapor e pelas reações de *shift* gás/água. A primeira visa a redução de metano e a sua conversão em H_2 e CO . Já a segunda tem como objetivo ajustar as concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono presentes no syngas para a razão de 2,01.

Figura 4.7 - Ciclo produtivo de usina convencional + rota termoquímica



Fonte: Elaboração do autor

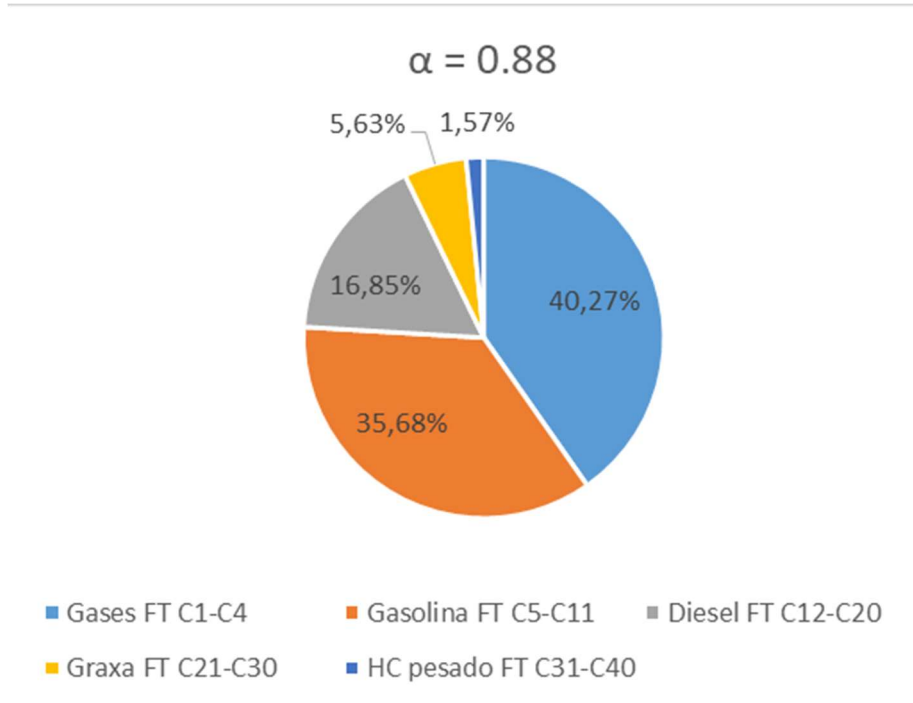
Seguindo linhas de pesquisa adicionais, foram obtidas maiores eficiências de combustíveis quando a produção de diesel foi priorizada. Logo, para que os resultados possam ser utilizados neste trabalho, será admitida esta hipótese também. Para tal, segundo ROCHA (2016), o índice de probabilidade de crescimento da cadeia deve possuir valor de 0.88, segundo a reação (4) e figura 4.8.

$$W_n = \alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2 n \quad (04)$$

Para análise neste estudo a base de comparação quanto ao consumo de insumos na reforma a vapor e nas reações de shift será a quantidade de syngas injetado no processo. Durante a reação de redução de metano na reforma tem-se o consumo de 1,01 kWh de energia elétrica e de 60,47 kg de vapor à 15 bar e 600°C de temperatura por tonelada de syngas limpo. O vapor aparece como reagente tanto no fornecimento de energia térmica para o processo como na incorporação de oxigênio à reação, formando assim os compostos de monóxido de carbono. (ROCHA, 2015)

Após esta etapa tem-se o syngas, agora denominado de “reformado”, com composição de 62,2% de monóxido de carbono, 37,3 % de hidrogênio H₂ e 0,6% de dióxido de carbono, todos em base molar. Como foi considerada a incorporação do vapor no syngas, a cada tonelada de syngas que entra na etapa de reforma tem-se o aumento de 2,06% em sua vazão mássica, obtendo uma taxa de 1020,6 kg/t_{syngas}. Este produto possui um PCI de 14,4 MJ/kg.

Figura 4.8 - Proporção de formação de hidrocarbonetos em FT



Fonte: ROCHA, 2017

Após a reforma a relação entre estes componentes é de 0,599. Logo foi considerado para este estudo a incorporação de vapor, à 22 bar e 350°C de temperatura

por tonelada de syngas limpo que entra na reforma a vapor, na reação. Para a alimentação dos equipamentos auxiliares tem-se também o consumo de 39,7 kWh de energia elétrica.

Devido a injeção de moléculas de H_2O na reação de shift tem-se a redução da concentração de CO , com a formação de CO_2 , e o aumento da concentração de H_2 , devido a dissociação da água (Liu, 2010). Assim sendo, o syngas condicionado para a síntese FT possui como composição, em base molar, de 25,6% de monóxido de carbono, 51,4% de hidrogênio H_2 e 23,0% de dióxido de carbono. O aumento na concentração de CO_2 reduz o PCI resultante para 13,7 MJ/kg de syngas. Assim como na reforma a vapor, devido a injeção de H_2O no processo, a vazão mássica de syngas foi considerada com um aumento de 31,09%, totalizando 1310,92 kg/ t_{syngas} .

Tabela 4.8 - Composição do syngas após reforma e condicionamento

Etapa	Produto	CO [%]	H ₂ [%]	CO ₂ [%]	CH ₄ [%]	PCI [MJ/kg]
Gaseificação	Syngas Sujo	53,6	27,8	16,8	1,8	8,3
Rectisol	Syngas limpo	64,0	33,2	0,6	2,2	14,49
Reforma a vapor	Syngas reformado	62,2	37,3	0,6	-	14,4
Shift	Syngas condicionado	25,6	51,4	23,0	-	13,7

Fonte: Elaboração do autor

A etapa que finaliza a produção de combustíveis é a síntese FT. Nesta fase a conversão do syngas em hidrocarbonetos, seguindo as especificações citadas anteriormente, consome um equivalente de 11,23 kWh de eletricidade e 0,89 tonelada de vapor (saturado a 2,5 bar) a cada tonelada de syngas limpo no início da etapa de reforma. No total são produzidos, de acordo com o balanço de massas, 40,27% de gases C1-C4, 35,68% de gasolina, 16,85% de diesel, 5,63% de ceras e 1,57% de graxas; valores estes em proporção molar. Do total de syngas que entra na síntese, segundo Rocha (2015), a quantidade de CO_2 presente não sofre reação, o que representa 55,1% em massa do total.

Foi considerado, inicialmente, que os produtos gasosos, por sua vez menos densos, representados pelos hidrocarbonetos com cadeias de 1 a 4 átomos de carbono, são retirados da mistura. De acordo com o fator α de 0,88 foi considerado que são produzidos 30,59 kg de gases combustíveis por tonelada de syngas limpo no início do processo. Deste valor a sua composição mássica tem como valores 13,79% de CH_4 , 22,76% de C_2H_6 , 29,37% de C_3H_8 e 34,07% de C_4H_{10} . Esta referência é determinante na especificação do PCI final da mistura de gases, que tem como valor 46,9 MJ/kg. Devido a este poder

calorífico os gases FT foram considerados neste estudo como combustível para queima no ciclo combinado, a ser tratado posteriormente.

O restante dos hidrocarbonetos é então separado através da destilação fracionada, e tem-se a produção dos hidrocarbonetos para a sua utilização final. Seguindo o balanço de massas foi considerado que são produzidos 83,33kg de gasolina, 78,9 kg de diesel, 42,38 kg de ceras e 16,6 kg de graxas por tonelada de gás de síntese antes do condicionamento. A saída de água da reação representa 329,61 kg do total de syngas.

É válido ressaltar que devido a inserção de vapor no início do processo e devido ao processo de destilação os produtos saem da síntese com uma temperatura diferente da temperatura ambiente, em valores próximos à 127°C. Foi considerado que pelo arranjo do processo estes produtos somente serão consumidos/utilizados ao atingirem a temperatura ambiente. Este fato será importante na elaboração do balanço exergético das plantas e na análise da exergia destruída no processo.

Neste trabalho foi feita a consideração das proporções de hidrocarbonetos de acordo com a taxa de entrada de syngas no processo. Sendo, novamente, a distribuição de biomassa uma variável de análise para a eficiência do estudo e de acordo com o balanço de massas realizado da síntese FT em planilhas de Excel, fica aqui especificado que as concentrações de produtos produzidos se darão de forma linear, sendo os resultados diretamente proporcionais à taxa de utilização de bagaço de cana e, consequentemente, de gás de síntese.

Tabela 4.9 - Parâmetros de formação de hidrocarbonetos

Parâmetros de formação de biocombustíveis				
		qtde.	PCI	
Cadeia mol.	Produto	kg/tsyngas	MJ/kg	
C1-C4	Gases FT	30,59	46,9	calculado
C5-C11	Gasolina	83,33	44,5	JUNIOR, 2017
C12-C20	Diesel	78,9	44,2	JUNIOR, 2017
C21-C30	Ceras	42,38	46,5	JUNIOR, 2017
C31-C40	Graxas	16,6	47,0	JUNIOR, 2017

Fonte: Elaboração do autor

4.6 Processo termoquímico: BIG-GTCC

O sistema BIG-GTCC é, neste estudo, o processo final da rota termoquímica. Assim como o syngas limpo produzido pelo gaseificador pode sofrer as reações na síntese FT, ele também pode ser direcionado à uma turbina a gás para produção de energia elétrica. Após a sua queima na câmara de combustão os gases de combustão se expandem na turbina a gás e subsequentemente são aproveitados como insumo em uma caldeira de recuperação, gerando vapor suficiente para ser expandido em uma nova turbina a vapor e também gerar eletricidade. O vapor expandido a jusante da turbina ainda retorna como carga térmica para os processos da planta (COSTA 2017)

Foi considerada para este trabalho a opção da utilização do syngas puro no ciclo combinado bem como a utilização de uma mistura entre gás de síntese e os gases FT produzidos na síntese Fischer-Tropsch, ambos os casos com 30 bar de pressão de entrada na câmara de combustão (ZHAI 2021). Os gases supra citados possuem alto poder calorífico e implementam a carga térmica no BIG-GTCC. Quanto maior a proporção de gases FT, maior será o PCI final do combustível. O syngas é composto basicamente por monóxido de carbono, hidrogênio e metano, enquanto gás obtido no processo FT é composto basicamente por metano, etano, propano e butano. Toda análise feita do ciclo combinado foi realizada de acordo com a composição base da mistura dos gases

Na simulação do sistema BIG-GTCC, deve-se levar em conta que o software Gatecycle não possui blocos correspondentes a diversos equipamentos que fazem parte do sistema secadores, torrefadores, pirolisadores, gaseificadores e unidades de separação de ar. A partir do ponto onde o gás pobre sai do gaseificador até a obtenção do vapor e eletricidade do processo já é possível de se utilizar o software Gatecycle, com as devidas particularidades em função do gás obtido a partir da gaseificação dos produtos da pirólise e da torrefação.

Nota-se até esta etapa que para as futuras considerações a composição da mistura de combustíveis tem caráter crucial para o desenvolvimento da análise energética e posteriormente exergetica. Para as simulações deste estudo foram programadas, com o uso do gatecycle, uma relação entre componentes do combustível, composição dos gases de combustão, razão ar/combustível para a expansão na turbina a gás e posterior energia gerada. Cada um destes fatores foi relacionado com a quantidade inicial de biomassa e de syngas utilizado no processo, sendo este uma das variáveis para análise de eficiência dos arranjos de distribuição de bagaço.

Cada simulação requer uma turbina diferente devido a composição da mistura de gases e da razão ar/combustível apropriada para a queima. O software gatecycle é capaz

de simular a quantidade de ar injetado de acordo com o modelo de turbina a gás, com a quantidade de combustível injetado e com o PCI da mistura final de gases. Para início de parametrização no software foi considerada a relação inicial de 35% do calor produzido na câmara de combustão sendo convertida em potência útil da turbina a gás (MORAN, 2008).

Tabela 4.10 - Exemplo de composição da mistura final de syngas limpo e gases C1-C4 FT

Composição final mistura C1-C4 e Syngas limpo (Caso ciclo + CC FT 01)							
	M molar	Massa	% massa	mols	% mols	PCI (kJ/Kg)	EXERGIA
CO	28,00	4,76	0,8313	0,170	0,60	10102,65	9825
H ₂	2,00	0,18	0,0310	0,089	0,31	119961	118050
CO ₂	44,00	0,07	0,0122	0,002	0,01	0	452
CH ₄	16,00	0,18	0,0314	0,011	0,04	50027	51978
C ₂ H ₆	30,00	0,14	0,0248	0,005	0,02	47512	49861
C ₃ H ₈	44,00	0,18	0,0320	0,004	0,01	46334	48955
C ₄ H ₁₀	58,00	0,21	0,0371	0,004	0,01	45720	48376
total		5,73	1,00	0,284		18054,13	18071,67

Fonte: Elaboração do autor

O combustível que é utilizado na câmara de combustão possui pressão de 30 bar, já que o syngas limpo sai do RECTISOL com esta pressão. Logo foi considerado um compressor para os gases FT antes da mistura. A vazão de combustível será proporcional a quantidade de cada um dos componentes gerados nas plantas de gaseificação e de síntese FT.

Após a geração de energia na turbina a gás os gases de expansão são direcionados a uma caldeira de recuperação tipo HRSG. A quantidade de gases depende diretamente do modelo de turbina selecionado, o que por sua vez determina a razão ar/combustível selecionada. Como exemplo para elucidação é possível citar que, uma vez que todo o bagaço é encaminhado para a rota termoquímica, quando a quantidade de syngas é dividida igualmente entre os processos FT e BIG-GTCC temos uma vazão de combustível de 13,15 Kg/s com PCI de 15,48 MJ/kg. Este combustível possui composição em massa de 90,54% de CO, 3,38% de H₂, 1,33% de CO₂, 2,19% de CH₄, 0,68 % de C₂H₆, 0,87% de C₃H₈ e 1,01% de C₄H₁₀.

Estes dados produzem como calor na câmara de combustão da turbina a gás um valor de 203,7 MW, o que representa um valor aproximado de 71,3 MW de potência gerada. De acordo com o fabricante de turbinas SIEMENS, para este valor de potência e

com esta composição de combustível, o modelo de turbina a gás recomendado é o SGT 800 Industrial Gas Turbine. Esta turbina em sua operação trabalha de acordo com a simulação do gatecycle com uma razão ar/combustível de 15,57. Logo o fluxo mássico de exaustão é equivalente à 217,97 kg/s. A composição em massa deste gás é de 9,49% de CO₂, 2,39% de H₂O, 72,06% de N₂ e 16,06% de O₂. Em adicional a simulação também corrige a temperatura dos gases de combustão na saída da turbina, neste caso chegando a 470°C.

Foi considerado que esta caldeira de recuperação HRSG 02 opera a 85 bar de pressão e 480°C de temperatura. A posterior vazão de vapor produzida pela caldeira dependerá da vazão de gases de exaustão e das condições iniciais de entrada de água neste equipamento.

Como citado anteriormente, a temperatura do syngas após a gaseificação atinge valores superiores a 1250°C. O sistema de limpeza não opera a altas temperaturas, sendo dimensionado a trabalhar com 80°C. Para reduzir esta temperatura sem que a energia seja perdida na biorefinaria, o que acarretaria em uma redução da sua eficiência global, um segundo trocador de calor HRSG foi considerado para aquecer a água que compõe o ciclo combinado.

Esta segunda caldeira de recuperação, hora denominada como HRSG 01, aproveitará a energia térmica do syngas sujo para aquecimento da água de alimentação da HRSG 02. A proporção de syngas sujo é equivalente a 685,3 kg/t_{bagaco}, o que, para o caso exemplificado anteriormente, proporcionará uma vazão mássica de syngas de 36,92 kg/s. A redução de temperatura de 1250°C para 80°C do syngas gerará uma diferença de entalpia na ordem de 1982,04 kJ/kg, levando a um montante de 73,17 MW de calor a ser aproveitado. Novamente vale a ressalva que este valor de calor a ser aproveitado dependerá da quantidade de biomassa destinada para cada processo.

Este vapor é direcionado a uma turbina a vapor de contrapressão com expansão até 2,5 bar. Neste caso foi adotada esta consideração pois o objetivo deste ciclo de cogeração é reaproveitar uma oferta de energia que seria perdida. A utilização de uma turbina de condensação levaria a instalação de um condensador a jusante, finalizando a participação energética do ciclo do vapor. Para este trabalho foi considerado o primeiro tipo para que o vapor seja também um produto da planta BIG-GTCC auxiliando nas demais etapas do processo produtivo da biorefinaria.

4.7 Modelagem

Nesta etapa do estudo todas as plantas a serem analisadas na biorefinaria já foram caracterizadas. Os aspectos, as variáveis e as suposições que interferem nos processos bioquímicos e termoquímicos podem ser integradas para que seja feita a modelagem dos anexos à usina. A relação entre as propriedades do insumos (biomassa, energia elétrica, energia térmica, água e produtos químicos) e as propriedades dos produtos (etanol, açúcar, etanol lignocelulósico, biobutanol, acetona, syngas, biocombustíveis FT e eletricidade excedente) será avaliada sob a ótica de balanços mássicos, energéticos, exergéticos e econômicos.

Ressaltam-se as seguintes situações até este momento: a eletricidade assume um papel de destaque nesta análise uma vez que ela é relacionada como insumo e produto da planta; a existência de outros compostos (vinhaça, gases ácidos, gases de escape, ar de secagem da biomassa, água condensada, gases FT e torta de lignina) formados ao final dos processos e independência entre os processos anexados. Com relação ao segundo item foi considerado que estes não se enquadram na categoria produtos por não apresentarem valor comercial atrativo para o mercado, com exceção da lignina e dos gases FT. Estes últimos apesar de possuírem valor de mercado são utilizados para consumo interno na biorefinaria. Já em referência a independência dos processos da planta é importante destacar que este fator possibilitará os diversos arranjos de análise uma vez sendo mantidos os insumos que os compõem. Os processos das rotas bio e termoquímicas são independentes porém inter-relacionados.

Sobre os insumos da biorefinaria se destacam inicialmente a cana de açúcar e a palha. Em comparação à trabalhos anteriores, este estudo fará uma relação dos produtos da biorefinaria desde o processo de extração de caldo da cana e direcionamento até a fábrica de açúcar e destilaria.

O vapor que alimenta as diversas áreas da biorefinaria será utilizado em classes de pressão de 37 bar saturado, 22 bar a 350°C, 15 bar a 600°C, 12 bar saturado, 4,8 bar a 180°C, e 2,5 bar saturado; sendo que o mesmo retorna para o processo de forma condensada. As vazões de vapor dependerão da quantidade de biomassa direcionada para cada processo, assim como a quantidade de energia elétrica tratada como insumo e os produtos químicos.

Todos os produtos de interesse formados ao final dos processos possuem uma taxa de produtividade. Esta taxa dependerá da quantidade de biomassa alocada em cada etapa. Assim sendo um dos principais objetivos deste trabalho é a determinação destas

quantidade de bagaço de cana e syngas de forma a maximizar os indicadores de performance energética, exergética e exergoeconômica. Para isso foi elaborado um caso fundamental, chamado de “ciclo convencional”, que funcionará como grupo de controle dos sistemas de cogeração agregados à biorefinaria.

Os casos extremos seguintes são determinados pela agregação de cada uma das demais plantas de cogeração. O segundo caso se baseia no acréscimo do processo de etanol de 2ª geração ao ciclo convencional, chamado de “ciclo + E2G”. De maneira análoga o terceiro caso é denominado de “ciclo + B2G” por se tratar do ciclo convencional acrescido do processo de biobutanol. Estes 2 últimos englobam a rota bioquímica da biorefinaria.

Uma vez que o produto final do processo de gaseificação serve de insumo para as plantas de BIG-GTCC e síntese FT, os arranjos da rota termoquímica terão sempre agregados ao ciclo convencional a planta de produção de syngas. O quarto caso se refere então ao ciclo convencional acrescido do ciclo combinado BIG-GTCC, denominado de “ciclo + GASF CC”.

O quinto caso, seguindo a sequência lógica adotada, deveria ser a usina do caso base acrescida da planta de gaseificação e da planta de síntese Fischer Tropsch. Porém, conforme observado em estudos prévios, como Méndez (2020), este caso é inviável para análise. A demanda de carga térmica necessária para a produção dos produtos da síntese FT é maior do que a capacidade de geração de vapor pela caldeira do ciclo convencional. Para que esta configuração funcionasse seria necessária a aquisição de outra forma de geração de vapor com a utilização de um combustível externo. O maior empecilho desta abordagem é a queda da eficiência global da planta já que este combustível adicional aumenta a utilização de insumos na produção de produtos úteis da planta. Estudos anteriores abordaram e concluíram que frações de syngas superiores a 80% destinadas para a síntese FT, considerando somente bagaço para a rota termoquímica, também são inviáveis.

função da quantidade de biomassa disponível no processo. Em termos de valores totais é possível que a abordagem de uma determinada forma apresente resultados diferentes comparados a outra abordagem. É possível que um caso seja mais eficiente energeticamente e menos eficiente exergeticamente. É possível que o custo total de um dos produtos da biorrefinaria seja o mais elevado mesmo que a planta seja a de melhor desempenho global. Estas análises somente serão conclusivas com uma distribuição de bagaço e syngas de acordo com determinados métodos de distribuição de biomassa.

Na modelagem da biorrefinaria, cada processo será tratado como sendo um bloco de controle, onde o conteúdo não será analisado, somente os fluxos que cruzem as suas fronteiras. Nos demais casos que não sejam os casos extremos a distribuição será adotada como foi feito em estudos prévios. As quantidades de biomassa que cada processo deve receber serão em função do arranjo experimental. Foi considerado também que todos os arranjos da modelagem estão disponíveis no mercado, sendo todos os casos fatíveis na prática.

O conjunto de pontos b_1 , b_2 , b_3 , s_1 , s_2 (figura 4.12 e tabela 4.10) representam as variáveis do conjunto experimental. Estes pontos indicam a taxa de distribuição de biomassa para as plantas de E2G, B2G, GASF, FT e BIG-GTCC respectivamente. Os índices “b” são referentes ao bagaço e os índices “s” fazem alusão à quantidade de syngas limpo, sendo estes dependentes de b_3 . Em termos relativos a soma das frações de b_1 , b_2 e b_3 representa o total e 1,0 referente ao total de bagaço de cana, bem como a soma de s_1 e s_2 representa o total de 1,0 referente ao total de syngas limpo.

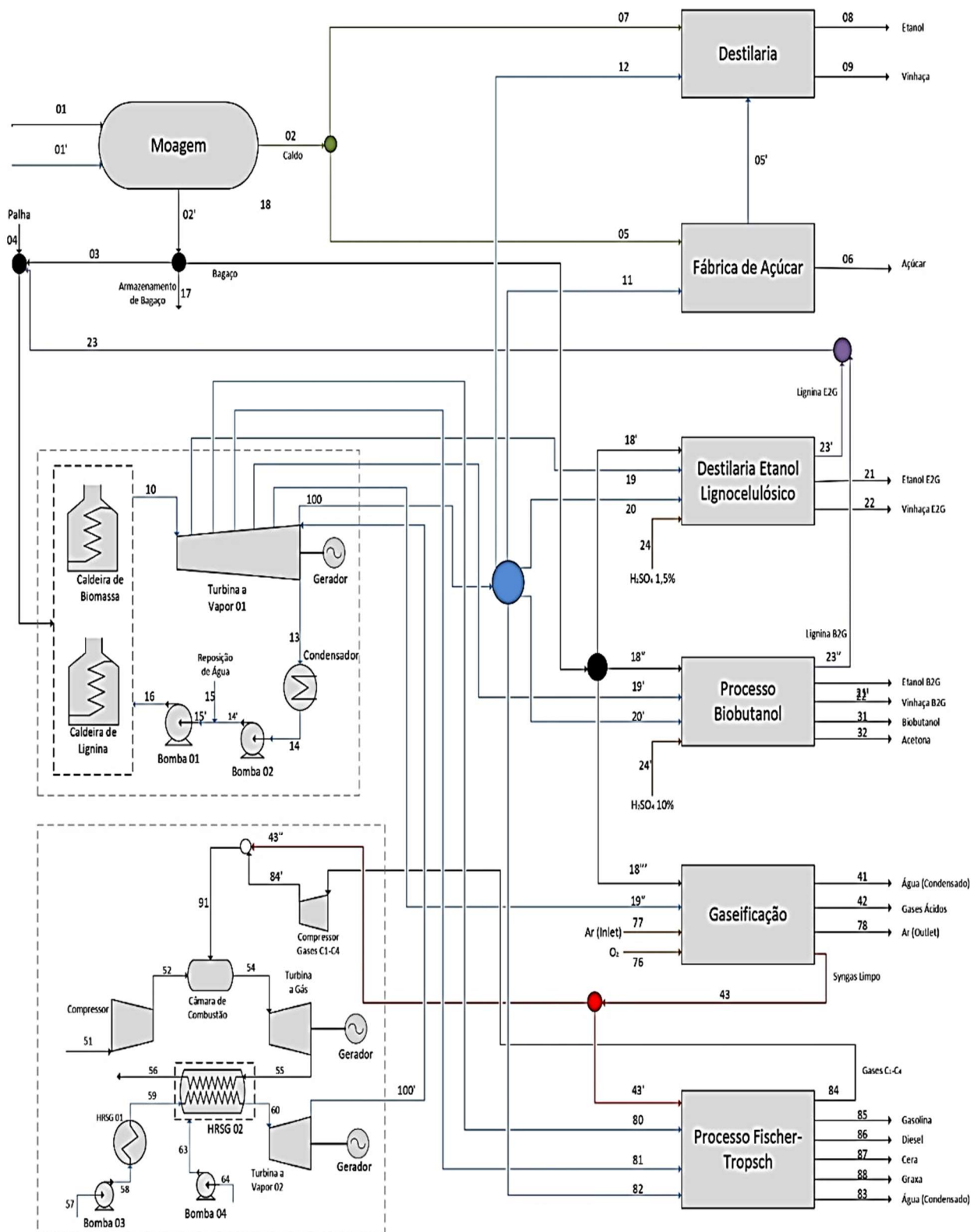
No caso de uma das variáveis b_1 , b_2 e b_3 do arranjo tenha o valor igual a zero, o processo correspondente a essa variável não é contemplado pela biorrefinaria. Elucidando: no caso de b_2 igual a zero, a biorrefinaria não possui bagaço sendo destinado à planta de produção de biobutanol. Esta planta se encontra desativada na biorrefinaria. Esta premissa é válida também para a distribuição de syngas entre as rotas termoquímicas. Foi considerado, entretanto, que a distribuição de biomassa somente possuirá valores nulos nos casos extremos já mencionados. A distribuição de matéria biológica aos arranjos, neste estudo, nunca apresentarão resultados com a desativação de uma das plantas.

Nesta etapa é necessário que o valores de biomateriais variáveis estejam dispersos uniformemente por uma possível região do experimento, delimitada pelos casos extremos. Esta consideração tem como intuito abranger os diversos pontos possíveis de

relevância, cobrindo uma malha de resultados variáveis ampla. É necessário que todos os pontos relevantes da região sejam levados em consideração.

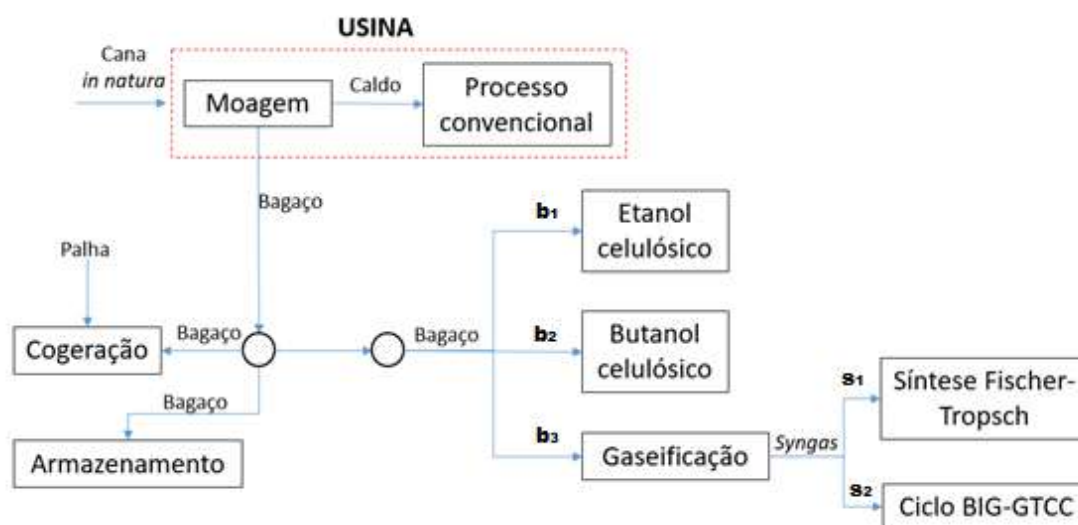
Foram adotadas as seguintes distribuições de massa de acordo com a literatura e com trabalhos realizados na área de atuação. Uma vez que a biorefinaria padrão e as variáveis de entrada são semelhantes, foi pertinente adotar as mesmas distribuições de massa para simulação da planta. A partir desses valores são determinadas as demandas de eletricidade e de vapor dos processos, bem como a quantidade de produtos produzidos.

Figura 4.10 - Ciclo produtivo completo de biorrefinaria.



Fonte: Adaptação BATLLE, 2022

Figura 4.11 - Fluxograma de destinação de insumos por rotas



Fonte: Adaptação do autor

Uma vez que as considerações de trabalho da planta adotadas, que os valores iniciais de contorno dos insumos e que as distribuições de biomassa foram atendidas, é pertinente considerar que os parâmetros de avaliação do método Kriging foram igualmente aprovados.

Tabela 4.11 - Distribuição de massas pelos arranjos

Arranjo	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
E2G	0,300	0,254	0,462	0,734	0,193	0,511	0,040	0,580	0,338	0,006
B2G	0,370	0,632	0,310	0,222	0,260	0,175	0,786	0,216	0,142	0,609
GASF	0,330	0,115	0,228	0,044	0,547	0,314	0,174	0,204	0,520	0,385
FT	0,379	0,592	0,674	0,825	0,563	0,174	0,396	0,832	0,642	0,081
CC	0,621	0,408	0,326	0,175	0,437	0,826	0,604	0,168	0,358	0,919

Arranjo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
E2G	0,121	0,575	0,494	0,171	0,306	0,245	0,115	0,066	0,783	0,15
B2G	0,18	0,319	0,304	0,209	0,652	0,118	0,356	0,295	0,023	0,134
GASF	0,7	0,105	0,203	0,62	0,041	0,637	0,528	0,639	0,193	0,716
FT	0,666	0,79	0,013	0,121	0,085	0,249	0,52	0,005	0,201	0,851
CC	0,334	0,21	0,987	0,879	0,915	0,751	0,48	0,995	0,799	0,149

Arranjo	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
E2G	0,209	0,686	0,086	0,441	0,409	0,636	0,226	0,375	0,334	0,362
B2G	0,093	0,151	0,875	0,284	0,512	0,241	0,099	0,443	0,247	0,612
GASF	0,697	0,163	0,038	0,275	0,079	0,123	0,675	0,182	0,419	0,026
FT	0,402	0,431	0,432	0,762	0,139	0,263	0,906	0,459	0,894	0,335
CC	0,598	0,569	0,568	0,238	0,861	0,737	0,094	0,541	0,106	0,665

Arranjo	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
E2G	0,045	0,712	0,076	0,219	0,424	0,541	0,264	0,011	0,555	0,147
B2G	0,777	0,05	0,011	0,065	0,523	0,43	0,159	0,266	0,039	0,693
GASF	0,177	0,238	0,913	0,716	0,053	0,028	0,577	0,724	0,406	0,16
FT	0,047	0,411	0,444	0,195	0,789	0,346	0,583	0,058	0,603	0,554
CC	0,953	0,589	0,556	0,805	0,211	0,654	0,417	0,942	0,397	0,446

Arranjo	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
E2G	0,326	0,026	0,096	0,286	0,443	0,652	0,746	0,887	0,483	0,131
B2G	0,339	0,382	0,582	0,328	0,053	0,11	0,195	0,083	0,008	0,487
GASF	0,335	0,592	0,322	0,386	0,504	0,238	0,059	0,029	0,51	0,382
FT	0,185	0,5	0,231	0,982	0,721	0,806	0,35	0,264	0,94	0,771
CC	0,815	0,5	0,769	0,018	0,279	0,194	0,65	0,736	0,06	0,229

Arranjo	C. Conv.	E2G	B2G	GASF CC	CC FT 01	CC FT 02	Bioref.
E2G	0	1					0,33
B2G	0	0	1				0,33
GASF	0	0		1	1	1	0,33
FT	0	0			0,8	0,6	0,5
CC	0	0		1	0,2	0,4	0,5

Fonte: Elaboração do autor

4.9 Análise energética

A análise de 1ª lei da termodinâmica fornecerá informações pertinentes quanto ao modo de aproveitamento da energia. Esta análise fará uma relação entre a quantidade energética estocada nos insumos de entrada, a quantidade de energia utilizada nos processos de conversão, o valor remanescente de energia nos produtos e a quantidade de energia perdida na planta.

Tabela 4.12 - Consumo específico de eletricidade da biorrefinaria

Consumo elétrico biorefinaria			
Moagem	16	kWh/tc	JUNIOR, 2017
Fab. Açúcar	8	kWh/tc	JUNIOR, 2017
Destilaria	4	kWh/tc	JUNIOR, 2017
EG2	92,4	kWh/tb	JUNIOR, 2017
BG2	18	kWh/tb	NUNCIRA, 2013
GASF	173,8	kWh/tb	JUNIOR, 2017
FT	51,93	kwh/tsyngas	JUNIOR, 2017

Fonte: Elaboração do autor

O indicador de performance escolhido foi o rendimento global (η) da planta. Este valor é obtido pela razão entre os produtos comercialmente úteis produzidos ao final da biorefinaria (Etanol 1G, Etanol 2G, açúcar, biobutanol, acetona, combustíveis FT e eletricidade excedente) pela energia dos insumos utilizados (cana de açúcar e palha).

$$\eta = \frac{(\sum \dot{m} \cdot PCI + elet. exc.)_{saida}}{(\sum \dot{m} \cdot PCI)_{entrada}} \quad (05)$$

Este valor de rendimento será importante para inicialmente fazer uma análise dedicada entre os resultados energéticos e exergéticos, para visualizar se eles estão coerentes com os estudos anteriormente citados e para fornecer dados para cálculo da eficiência da planta.

4.10 Análise exergética

A análise exergética quantifica as quantidades uteis de produtos fabricados, bem como os seus respectivos consumos exergéticos, de modo a fornecer informações do modo que a energia realmente poderá ser aproveitada. Através do balanço exergético (comparação entre quantidades de entrada em cada processo com suas respectivas saídas) tem-se os cálculos dos indicadores de desempenho da biorrefinaria: eficiência exergética e exergia destruída por processo.

A exergia de uma matéria prima natural ou de um produto já consumido em alguma etapa do processo produtivo faz parte do processo de apuração do insumo para a análise exergética. Como dito anteriormente, a adição de exergia ao produto necessita que a mesma quantidade seja retirada de outro recurso, e, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, este processo inevitavelmente proporciona perdas exergéticas (MORAN 2008). Portanto, uma estratégia importante para reduzir a falência de recursos é minimizar a perda de exergia, potencializando a eficiência da transferência da mesma (MENEZES 2015).

A eficiência exergética (ξ) de todo modo faz uma análise qualitativa do desempenho de uma planta, mais criteriosa do que o rendimento global em 1ª lei (η). Este último não diferencia o tipo de trabalho dentro do processo produtivo, seja ele energia elétrica ou vapor de baixa pressão, por exemplo. A variável ξ compara as entradas e saídas pela fronteira da superfície de controle de acordo com o trabalho útil disponível no

processo. Assim sendo é possível comparar e avaliar as irreversibilidades do sistema (ROSEN 2007).

Do ponto de vista da exergia, um indicador da eficiência na conversão da entrada em produto é a relação entre o produto obtido e a entrada utilizada. Assim a eficiência exergética ξ pode ser escrita como:

$$\xi = (\sum EXERGIA\ TOTAL + elet.\ exc.)_{saida} / (\sum EXERGIA\ TOTAL)_{entrada} \quad (06)$$

De maneira análoga, o parâmetro destruição de exergia (ψ) se dá pela diferença entre valores de entrada do processo e valores de saída. Este indicador apresenta em termos brutos quanto de energia útil se perde em cada etapa do processo. Assim é possível avaliar possíveis perdas de transformação em uma usina sucroalcooleira. A destruição exergética pode ser descrita por:

$$\Psi = (\sum EX.TOTAL + elet.\ exc.)_{entrada} - (\sum EX.TOTAL + elet.\ exc.)_{saida} \quad (07)$$

4.11 Análise exergoeconômica

É importante ressaltar nesta etapa do estudo que a análise exergoeconômica será efetuada de acordo com a estrutura produtiva da biorefinaria e não com a estrutura física da mesma. O intuito principal da determinação dos custos exergéticos da planta é a simulação e avaliação dos parâmetros que interferem em seus valores e seus respectivos graus de interferência nos resultados finais. A estrutura física da biorefinaria apresenta os reais caminhos dos fluxos produtivos, sendo essenciais para efetuação do balanço de massa. As estruturas produtivas demonstram os graus de influência, em termos exergéticos, das entradas e saídas de cada etapa do processo total. Sendo este último essencial para avaliação global multicritério da biorefinaria.

Adota-se o método de VALERO e LOZANO (1993) para calcular o custo exergético das diversas correntes do sistema. Por meio da teoria do custo exergético é possível obter o custo exergético unitário de todos os pontos do sistema. Realiza-se isto através da análise da estrutura do método que relaciona os componentes do sistema por intermédio de uma matriz. Na diagonal principal vão os valores dos produtos de cada

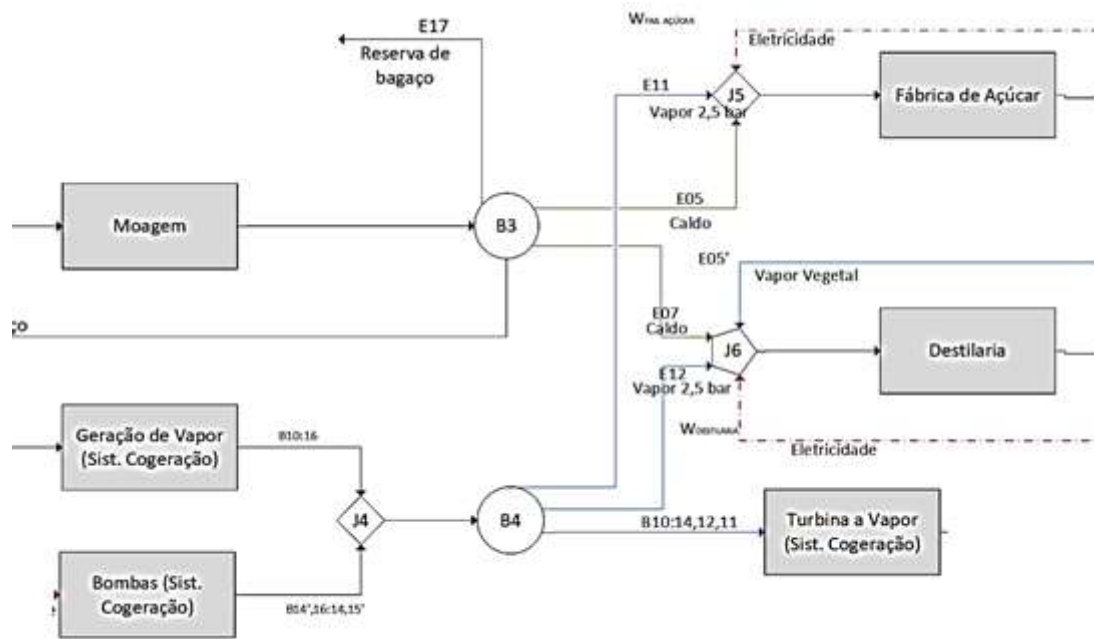
equipamento de forma positiva. Nas demais linhas e colunas vão os valores de insumos respectivos ao equipamento e de acordo com sua origem. Estes valores entram na matriz de forma negativa. Quando não existe correlação entre equipamentos, assume-se o valor igual a 0. (RÜCKER 2005)

Ainda segundo VALERO e LOZANO, para a matriz se tornar quadrada deve-se fazer uso de algumas suposições:

- (i) unidades físicas são representadas por retângulos;
- (ii) unidades fictícias (junções e bifurcações) são representadas por triângulos, pentágonos e círculos;
- (iii) cada unidade real tem um único produto e um único insumo;
- (iv) as junções têm a função de juntar dois ou mais produtos de unidades anteriores para converter em um único insumo para a próxima unidade;
- (v) as bifurcações ramificam o produto de uma unidade para serem usados como insumos de duas ou mais outras unidades;
- (vi) todos os insumos que entram na planta devem refletir no custo final dos produtos.
- (vii) Toda matriz quadrada será proporcional ao número de unidades presentes na análise

De forma geral é preciso definir inicialmente a estrutura produtiva ciclo, como mostra a figura 4.13. Posteriormente calcula-se o valor das exergias de fluxo e aplica-se a regra da associação de custos exergéticos. O passo seguinte é obter a matriz de correlação e a sua matriz inversa, sendo esta necessário para definir o grau de relevância de determinado insumo àquele equipamento. Por fim para determinar os custos exergéticos deve-se multiplicar a matriz inversa pelo vetor de custos externos ao sistema.

Figura 4.12 - Estrutura produtiva lógica



As unidades físicas abordadas na estrutura produtiva da biorefinaria são:

- Ambiente: Todos os valores de exergia que entram no sistema vindos de meio externo.
- Moagem: Valores de exergia referentes aos fluxos de saída de bagaço e caldo.
- G.V. cogeração: Caldeiras de biomassa e caldeiras de lignina. Relação de incremento exergético proporcionado pela geração de vapor. Entrada de combustível e saída de variação exergética.
- Bombas: Relação de incremento exergético proporcionado pelo aumento de pressão do fluxo. Entrada de trabalho mecânico e saída de variação exergética.
- Compressores: Relação de incremento exergético proporcionado pelo aumento de pressão do fluxo. Entrada de trabalho mecânico e saída de variação exergética.
- Câmara de combustão: Relação de incremento exergético proporcionado pela geração de gases de combustão. Entrada de combustível e saída de variação exergética.
- HRSG: Relação de incremento exergético proporcionado pelo aquecimento do fluido de saída.

- Fábrica de açúcar: Valores de exergia referentes aos fluxos de saída de açúcar.
- Destilaria: Valores de exergia referentes aos fluxos de saída de etanol e vinhaça.
- Processo E2G: Valores de exergia referentes aos fluxos de saída de etanol E2G, Vinhaça E2G e Lignina E2G.
- Processo B2G: Valores de exergia referentes aos fluxos de saída de biobutanol, acetona, etanol B2G, vinhaça B2G e lignina B2G.
- Gaseificação: Valores de exergia referentes aos fluxos de saída de syngas.
- Síntese FT: Valores de exergia referentes aos fluxos de saída de biocombustíveis.
- T.V.: Relação de redução exergética proporcionada pela expansão do vapor do fluxo. Entrada de variação exergética e saída de trabalho mecânico.
- T.G.: Relação de redução exergética proporcionada pela expansão dos gases de combustão. Entrada de variação exergética e saída de trabalho mecânico.
- Gerador: Relação entre entrada de trabalho mecânico e saída de eletricidade.

Os valores exergéticos excedentes de cada unidade, obtidos como o balanço diferencial de exergia entre insumos e produtos, juntamente com seus respectivos valores de eficiência exergética são descritos e caracterizados como na tabela 4.12.

Tabela 4.13 - Formulação da análise exergoeconômica quanto ao balanço de insumos e produtos

	Insumos		Produtos	
	Trabalho disponível	Formulação	Trabalho disponível	Formulação
Ambiente	-	-	Cana de açúcar + Água de embebição + Palha + H ₂ SO ₄ (1,5%) + H ₂ SO ₄ (10%) + Ar de secagem + Oxigênio + Água de reposição	E01 + E01' + E04 + E24 + E24' + E76 + E77 + E15

Moagem	Cana de açúcar + Água de embebição + Eletricidade	$E01 + E01' + W_m$	Bagaço + Caldo de cana	$E02 + E02'$
G.V. Cogeração o	Bagaço de cana + Palha + Lignina E2G + Lignina B2G	$E03 + E04 + E23' + E23''$	Vapor	B10:16
Bombas Cogeração o	Eletricidade	$W_{b01} + W_{b02}$	Pressão hidráulica	B14',16:14, 15'
Compressor Gases	Eletricidade	$W_{comp.gases}$	Pressão pneumática	B84':84
Câmara de Combustão o	Combustível + Oxidante	B(91):54	Gases de combustão	B54:(52)
Compressor Ar	Trabalho mecânico	$W_{comp.ar}$	Pressão pneumática	B52:51
HRSG 01	Syngas	$B_{syngas\ sujo}$	Vapor	B59:58
HRSG 02	Gases de Combustão	B55:56	Vapor	B60:59,63
Bombas BIG- GTCC	Eletricidade	$W_{b03} + W_{b04}$	Pressão hidráulica	B58,63:57, 64
Fábrica de Açúcar	Vapor 2,5[bar] + Caldo de cana + Eletricidade	$W_{fa} + E05 + E11$	Vapor + Açúcar	$E06 + E05'$
Destilaria	Vapor Vegetal 2,5[bar] + Vapor 2,5[bar] + Caldo de cana + Eletricidade	$E05' + E07 + E12 + W_{dest}$	Etanol + Vinhaça	$E08 + E09$
E2G	Bagaço de cana + Vapor 2,5[bar] + Vapor 37[bar] + H_2SO_4 (1,5%) + Eletricidade	$W_{e2g} + E18' + E19 + E20 + E24$	Etanol E2G + Vinhaça E2G + Lignina E2G	$E21 + E22 + E23'$
B2G	Bagaço de cana + Vapor 2,5[bar] + Vapor 12[bar] + H_2SO_4 (10%) + Eletricidade	$W_{b2g} + E18'' + E19' + E20' + E24'$	Etanol B2G + Vinhaça B2G + Biobutanol + Acetona + Lignina B2G	$E21' + E22' + E31 + E32 + E23''$
Gaseificação	Bagaço de cana + Vapor 4,8[bar] + Oxigênio + Ar de secagem + Eletricidade	$E76 + E18''' + E19'' + E77 + W_{gasf}$	Água (condensado) + Gases ácidos + Ar de secagem + Syngas (Sujo + Limpo)	$E41 + E42 + E78 + E43' + E43'' + B_{syngas\ sujo}$
Proc. Fischer- Tropsch	Syngas limpo + Vapor 2,5[bar] + Vapor 15[bar] + Vapor 22[bar] + Eletricidade	$E43' + E80 + E81 + E82 + W_{ft}$	Gasolina + Cera + Graxa + Diesel + Água (condensado) + Gases C1-C4	$E84 + E85 + E86 + E87 + E88 + E83$

TV01 Cogeração	Vapor	B10,100':14,19,80, 81,19',19",12,11,2 0,20',82	Trabalho mecânico	W_{tv01}
TG BIG- GTCC	Gases de Combustão	B54:55	Trabalho mecânico	W_{tg}
TV02 BIG- GTCC	Vapor	B60:100'	Trabalho mecânico	W_{tv02}
Gerador	Trabalho mecânico	$W_{total} - W_{comp.ar}$	Elettricidade	W_{liq}

Fonte: Adaptação do autor

Para fins comparativos este vetor será formado em um primeiro caso unicamente com a quantidade exergética de entrada no sistema. Assim serão obtidas as quantidades de recursos necessários para produzir cada unidade do fluxo em questão, sendo seu resultado dado em MW/MW de insumo. A exergia de entrada é dada inicialmente pela soma dos valores totais referentes às entradas de cana de açúcar, de água de embebição e de palha, totalizando 2343,3 MW.

Para os casos posteriores onde os anexos da biorefinarias são simulados são acrescentados os valores, quando pertinentes, dos demais insumos externos do sistema como ácido sulfúrico para os processos bioquímicos, ar de secagem da biomassa, oxigênio para o processo de gaseificação e água de reposição do ciclo Rankine de geração de vapor, todos na proporção de entrada. O valor final nesta situação para o caso extremo 7 é de 2359,4 MW.

Em um segundo momento o vetor de custos externos deverá ser composto por valores de custo de operação dos equipamentos e custos de investimentos nas plantas analisadas. Admite-se que os processos da biorrefinaria sejam independentes, não existindo etapas comuns nos processos. Além disso, a capacidade das plantas de processamento será determinado a partir das quantidades produzidas em cada processo, sendo que o custo é baseado nos custos de plantas ou equipamentos existentes e corrigidos para a capacidade de cada caso.

Figura 4.13 - Determinação de eficiência exergética

Componentes	Representação gráfica	Eficiência exergética (η)
Compressor		$\frac{\dot{B}_2 - \dot{B}_1}{\dot{W}}$
Turbina		$\frac{\dot{W}}{\dot{B}_1 - \dot{B}_2 - \dot{B}_3}$
Câmara de combustão		$\frac{\dot{B}_3}{\dot{B}_1 + \dot{B}_2}$
Trocador de calor		$\frac{\dot{B}_2 - \dot{B}_1}{\dot{B}_3 - \dot{B}_4}$
Misturador		$\frac{\dot{B}_3}{\dot{B}_1 + \dot{B}_2}$
Caldeira		$\frac{(\dot{B}_6 - \dot{B}_5) + (\dot{B}_8 - \dot{B}_7)}{(\dot{B}_1 + \dot{B}_2) - (\dot{B}_3 + \dot{B}_4)}$

Fonte: JUNIOR, 2017

Tabela 4.14 - Índices de correção de valores de equipamentos

Correção de valores				
CEPCI 2017	567,5	CEPCI 2009	521,9	
CEPCI 2016	541,7	CEPCI 2007	525,4	
CEPCI 2015	556,8	CEPCI 2006	499,6	
CEPCI 2014	576,1	CEPCI 2005	468,2	
CEPCI 2013	567,3	CEPCI 2003	402	
CEPCI 2011	585,7	CEPCI 2001	401,7	
CEPCI 2010	550,8	CEPCI 1996	382	
Cotação [1/US\$]		juros	0,07	BNDES, 2019
Real	5,05	vida útil	25	considerado
Euro	0,88	operação	5000	SEABRA, 2014

Fonte: Elaboração do autor

Para todos os casos foi necessário primeiramente determinar os custos de investimento para que em seguida estes valores fossem transformados em custo de operação. A determinação deste último decorre do somatório dos custos de utilização da planta e dos custos de manutenção fixa e variável, de acordo com a formula a seguir.

$$C = \frac{\left\{ \left[\frac{juros \times (1+juros)^{anos}}{(1+juros)^{anos}-1} \right] \times investimento + (2\% \cdot investimento) \right\}}{hor \quad de \quad operação} + O\&M_{variável} \quad (08)$$

Inicialmente é feito o cálculo do valor dos investimentos necessários para a construção das plantas de processamento da biorrefinaria, as quais são integradas a usina convencional. O tamanho e os custos dessas plantas dependem das quantidades de produtos produzidas em cada um dos casos dos arranjos considerados. Para a determinação dos custos do investimento utiliza-se um caso de referência cujo custo e capacidade são conhecidos, são utilizados na equação de custo capacidade conforme a equação.

$$Custo_2 = Custo_1 \left(\frac{Capacidade_2}{Capacidade_1} \right)^\alpha \quad (09)$$

O valor de α com o tipo de equipamento adotado, e para a construção de plantas de processamento, corresponde a 0,6. Os custos referentes aos investimentos são corrigidos

através dos índices CEPCI (Chemical Engenniering, 2022), sendo a correção através desses índices é feita conforme a equação:

$$Custo_{Dez} = custo_{referencia} \times \left(\frac{CEPCI_{DEZ}}{CEPCI_{ref}} \right) \quad (10)$$

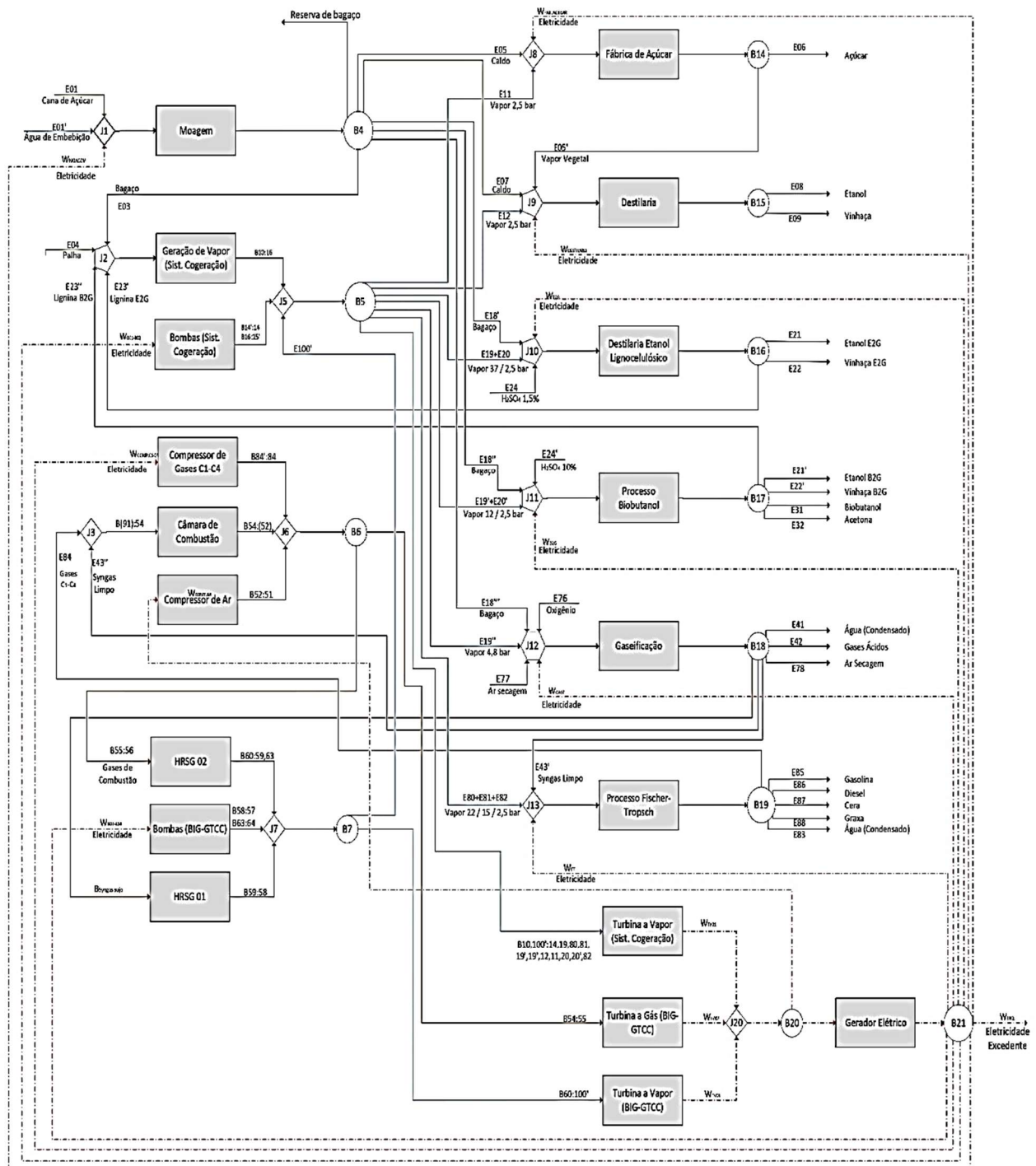
Atualmente existem 2 plantas de etanol de segunda geração em operação no Brasil. A primeira é a Usina Costa Pinto, com capacidade de 40 milhões de litros por ano, instalada no interior de São Paulo. A segunda se refere a planta da GRANBIO-BIOFLEX de 82 milhões de litros por ano, localizada em São Miguel do Campos no interior do estado de Alagoas (EMBRAPA, 2016).

Segundo SANCHES (2023) o investimento para a produção de etanol considerando a planta da Bioflex corresponde US\$ 1,22 por litro, ao passo que esse valor para a planta da usina Costa Pinto é US\$ 1,86 por litro. O valor a ser considerado neste estudo será o menor custo de investimento, no caso o GRANBIO. Para tal, como exemplo, o caso extremo 07 apresentará um total de 50,94 milhões de litros de etanol lignocelulosico por safra, acarretando em 65,11 milhões de dólares de investimento corrigido e um custo total de operação de 1453,23 US\$/hs.

Na mesma linha, de acordo com BOUBAULT (2016), o investimento para a produção de biobutanol partir de palha de trigo, extrapolando o resultado para a biomassa de cana de açúcar, é de 1,13 US\$/kg de butanol produzido, já corrigido para valores atuais. Para o caso extremo 07 apresentará um total de 15,808 mil toneladas de biobutanol por safra, acarretando em 17,89 milhões de dólares de investimento e um custo total de operação de 399,23 US\$/hs.

Para as etapas termoquímicas, iniciadas pela gaseificação, de acordo com a parametrização considerada neste estudo, a determinação dos custos de operação foram divididos entre os diversos equipamentos presentes na etapa. Todos os valores foram corrigidos para a data atual de 2018 de acordo com os índices CEPCI. O secador e o triturador apresentaram custo de 21,99 US\$/kWth da planta (SWANSON 2011), o torrefador apresentou um custo de 87,74 US\$/t de bagaço (KAN 2020), 215,99 US\$/kWth para o gaseificador (VLIET 2009) e, segundo LARSON (2009), um custo de 2,49 milhões de dólares por quilo de ar e 5,05 milhões de dólares por quilo de syngas para, respectivamente, o sistema ASU e o RECTISOL. Para o caso extremo 07 totalizou-se 3362,29 US\$/hs.

Figura 4.14 - Estrutura exergoeconômica produtiva do ciclo completo



Fonte: Elaboração do autor

Tabela 4.15 - Valores comerciais de insumos

Valor comercial			
cana	70,11	R\$/tc	NOVACANA, 2017
Água	1,47	R\$/m ³	calculado
Palha	22,4	US\$/tc	calculado
Solução H2SO4 E2G	0,0018	US\$/kg	calculado
Solução H2SO4 B2G	0,0936	US\$/kg	calculado
ELETRICIDADE	349	R\$/MWh	NOVACANA, 2017
AÇUCAR	376,9	US\$/t	UDOP, 2018
ALCOOL	1924	R\$/m ³	UDOP, 2018
GASOLINA	1,4907	R\$/L	Petrobras, 2018
DIESEL	2,0198	R\$/L	Petrobras, 2018

Fonte: Elaboração do autor

Diversos autores utilizam valores do custo de instalação do ciclo BIG-GTCC baseados nos custos por kW instalado, tal como DANTAS (2013). Este indica que os custos do ciclo BIG-GTCC corresponde a US\$ 3600 por kW instalado, já incluso o sistema de gaseificação. Uma vez que este custo já foi considerado na análise e que cada parte do ciclo BIG-GTCC interfere na matriz quadrática citada anteriormente, foi avaliado somente o custo do ciclo a gás, do ciclo a vapor e das HRSG, todos referenciados por LARSON (2009).

O custo de construção de um ciclo de cogeração a vapor corresponde a US\$ 1400 por kW instalado, e os custos fixos são referentes a manutenção dos equipamentos são US\$ 84 por kWh gerado no ano de 2013, segundo DANTAS (2013). Seguindo a mesma linha do ciclo BGT temos o sistema de geração de vapor com custo de 840,30 US\$/kW, a turbina a vapor de condensação de 350,12 US\$/kW, já incluso o condensador, 28,01 US\$/kW para o sistema de bombas e 182,06 US\$/kW para a geração de energia elétrica.

Para utilização da matriz de correlação faz-se necessário também a determinação dos custos horários de operação e manutenção da usina original, sendo estes determinados de acordo com a revista Novacana (2017). Os percentuais de cada etapa do processo são de 25,9% para a moagem, 39,7% para a destilaria e 34,4% para a fábrica de açúcar. O valor total de investimento é de 185,94 milhões de dólares. A tabela 4.13 resume os valores de acordo com o equipamento.

Tabela 4.16 - Valores específicos dos equipamentos

Moagem	44,29	x10 ⁶ US\$
Fábrica de açúcar	58,82	x10 ⁶ US\$
Destilaria	67,89	x10 ⁶ US\$
Geração de vapor	840,00	US\$/kw
Turbina a vapor	350,00	US\$/kw
Bombas	28,00	US\$/kw
Turbina a gas + comp.	181,60	US\$/kw
Camara de comb.	27,24	US\$/kw
Compressores	90,80	US\$/kw
Comp. Gases	90,80	US\$/kw
Hrsg 02	502,26	US\$/kw
Hrsg 01	503,26	US\$/kw
Turbina a vapor	350,59	US\$/kw
Bombas	20,69	US\$/kw
Destilaria e2g	1,22	US\$/LITRO
Processo biobutanol	1,08	US\$/KG
Secador/triturador	22,7	US\$/kWth
Torrefador	85,15873	US\$/tb
Gaseificador	178,2	US\$/kWth
ASU	1,761667	x10 ⁶ US\$/kg de ar
Rectisol	3,578363	x10 ⁶ US\$/kg de syngas
Proc. Fischer tropsch	3,619883	x10 ⁶ US\$/kg de syngas

Fonte: Elaboração do autor

5. RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos através dos experimentos computacionais. Antes, no entanto, para comprovar a adoção dos dados e as considerações efetuadas anteriormente, é válido apresentar como é feito o balanço de massas e energia de cada processo e de cada arranjo.

Para melhor compreensão serão apresentados os arranjos da usina convencional, somente com produção de açúcar e etanol, e da biorrefinaria completa, sendo esta última parametrizada de acordo com a distribuição igualitária, onde cada processo da planta recebe uma quantidade igual de insumo, para fins comparativos.

Tabela 5.1 - Arranjo termodinâmico da usina convencional

#	MATÉRIA	Vazão [kg/s]	Pressão [bar]	Temper . [°C]	título [-]	Entalpia [kJ/kg]	Entropia [kJ/kg.k]	Exergia física [kJ/kg]	Exergia química [kJ/kg]	Exergia total [kW]
CICLO CONVENCIONAL										
1	CANA	333,33	-	-	-	-	-	-	5762,00	1920666,67
2	CALDO	340,00	-	-	-	-	-	-	2670,00	907800,00
3	BAGAÇO	27,13	-	-	-	-	-	-	9842,00	267031,01
4	PALHA	27,13	-	-	-	-	-	-	15121,00	410259,69
5	CALDO	170,00	-	-	-	-	-	-	2670,00	453900,00
6	AÇUCAR	22,33	-	-	-	-	-	-	17551,00	391972,33
7	CALDO	170,00	-	-	-	-	-	-	2670,00	453900,00
8	ETANOL	11,05	-	-	-	-	-	-	29600,00	326961,60
9	VINHAÇA	209,58	-	-	-	-	-	-	84,00	17604,72
10	VAPOR	142,28	100,00	530,00	-	3451,71	6,70	1459,66	527,34	282708,44
11	VAPOR	93,34	2,50	127,41	1,00	2716,49	7,05	618,36	527,34	106937,37
12	VAPOR	46,66	2,50	127,41	1,00	2716,49	7,05	618,36	527,34	53460,66
13	VAPOR	2,28	0,07	39,00	0,85	2216,46	7,14	93,32	527,34	1414,41
14	ÁGUA	2,28	0,07	39,00	0,00	163,35	0,56	1,24	49,96	116,67
15	ÁGUA	140,00	1,01	25,00	-	104,92	0,37	0,00	49,96	6994,12
16	ÁGUA	142,28	100,00	26,62	-	120,76	0,39	9,92	49,96	8519,96
15'	ÁGUA	142,28	1,01	26,00	-	109,10	0,38	0,01	49,96	7108,96
14'	ÁGUA	2,28	1,01	39,01	-	163,46	0,56	1,33	49,96	116,89
17	BAG. RES.	66,20	-	-	-	-	-	-	9842,00	651555,66
5'	VAP. VEG.	27,67	2,50	127,41	1,00	2716,49	7,05	618,36	527,34	31697,71
1'	ÁGUA	100,00	1,01	50,00	-	209,42	0,70	4,15	49,96	5410,87

Fonte: Elaboração do autor

Tabela 5.2 - Arranjo termodinâmico da Biorrefinaria (Planta de 1ª geração)

#	MATÉRIA	Vazão [kg/s]	Pressão [bar]	Temper . [°C]	título [-]	Entalpia [kJ/kg]	Entropia [kJ/kg.k]	Exergia física [kJ/kg]	Exergia química [kJ/kg]	Exergia total [kW]
Usina convencional de 1ª geração										
1	CANA	333,33	-	-	-	-	-	-	5762	1920666,67
1'	ÁGUA	100	1,01	50	-	209,42	0,704	4,15	49,96	5410,87
2	CALDO	340	-	-	-	-	-	-	2670	907800,00
2'	BAGAÇO T.	93,33	-	-	-	-	-	-	9842	918586,67
3	BAGAÇO	29,00	-	-	-	-	-	-	9842	285402,74
4	PALHA	27,13	-	-	-	-	-	-	15121	410259,69
23	LIGNINA T.	9,38	-	-	-	-	-	-	28159	264223,10
5	CALDO	170	-	-	-	-	-	-	2670	453900,00
6	AÇUCAR	22,33	-	-	-	-	-	-	17551	391972,33
7	CALDO	170	-	-	-	-	-	-	2670	453900,00
5'	VAP. VEG.	27,67	2,5	127	1	2716,49	7,052	618,36	527,34	31697,71
8	ETANOL 1G	11,05	-	-	-	-	-	-	29600	326961,60
9	VINHAÇA	209,58	-	-	-	-	-	-	84	17604,72
18	BAG. PRO.	56,87	-	-	-	-	-	-	9842	559696,99

Fonte: Elaboração do autor

Tabela 5.3 - Arranjo termodinâmico da Biorrefinaria (Planta bioquímica de 2ª geração)

#	MATÉRIA	Vazão [kg/s]	Pressão [bar]	Temper . [°C]	título [-]	Entalpia [kJ/kg]	Entropia [kJ/kg.k]	Exergia física [kJ/kg]	Exergia química [kJ/kg]	Exergia total [kW]
Usina de 2ª geração – Rota Bioquímica										
Planta de Etanol Lignocelulósico										
18'	BAG. E2G	18,96	-	-	-	-	-	-	9842	186565,66
24	H2SO4 1,5%	18,96	-	-	-	-	-	-	65,86	1248,45
21	ETANOL EG	2,23	-	-	-	-	-	-	29600	66096,26
22	VINHAÇA EG	42,37	-	-	-	-	-	-	84	3558,85
23'	LIGNINA EG	3,79	-	-	-	-	-	-	28159	106756,81
19	VAPOR	3,23	37	246	1	2802,06	6,102	987,38	527,34	4886,96
20	VAPOR	13,02	2,5	127	1	2716,49	7,052	618,36	527,34	14915,47
Planta de Biobutanol										
18"	BAG. B2G	18,96	-	-	-	-	-	-	9842	186565,66
24'	H2SO4 10%	18,96	-	-	-	-	-	-	155,72	2951,84
21'	ETANOL BG	0,06	-	-	-	-	-	-	29600	1770,83
22'	VINHAÇA BG	68,11	-	-	-	-	-	-	84	5720,85
31	BUTANOL	0,88	-	-	-	-	-	-	34292	30117,93
32	ACETONA	0,24	-	-	-	-	-	-	30965	7289,43
23"	LIGNINA BG	5,59	-	-	-	-	-	-	28159	157466,29
19'	VAPOR	12,32	12	188	1	2783,74	6,522	843,86	527,34	16895,18
20'	VAPOR	15,20	2,5	127	1	2716,49	7,052	618,36	527,34	17417,82

Fonte: Elaboração do autor

Tabela 5.4 - Arranjo termodinâmico da Biorrefinaria (Planta termoquímica)

#	MATÉRIA	Vazão [kg/s]	Pressão [bar]	Temper. [°C]	título [-]	Entalpia [kJ/kg]	Entropia [kJ/kg.k]	Exergia física [kJ/kg]	Exergia química [kJ/kg]	Exergia total [kW]
Usina de 2ª geração – Rota Termoquímica										
Gaseificação e Condicionamento do gás										
18"	BAG. GASF	18,96	-	-	-	-	-	-	9842	186565,66
19"	VAPOR	0,64	4,8	150	1	2746,28	6,834	713,18	527,34	790,11
19"	VAPOR	0,64	4,8	180	-	2813,68	6,988	734,69	527,34	803,82
77	AR SECAG.	107,99	1,01	260	-	570,54	7,341	69,52	1,83	7705,59
78	AR SECAG.	107,99	1,01	105	-	409,19	6,984	14,71	1,83	1786,98
76	OXIGÊNIO	5,46	30	167,55	-	403,84	6,77	286,34	124,06	2241,31
41	ÁGUA	7,81	1,01	105	-	2685,93	7,382	489,51	527,34	7941,50
22	TORGAS	3,34	1,01	280	-	474,71	5,810	71,46	2078	7186,45
42	GASES ACID.	4,01	30	80	-	534,24	2,888	174,55	485	2643,93
43	SYNGAS L.	8,98	30	80	-	651,59	4,518	881,25	14112,76	134695,44
Síntese Fischer-Tropsch										
43'	SYNGAS FT	4,49	30	80	-	651,59	4,518	881,25	14112,76	67347,72
80'	VAPOR	3,92	22	217	1	2800,10	6,304	925,19	527,34	5694,10
80	VAPOR	3,92	22	350	-	3133,42	6,909	1078,01	527,34	6293,17
81'	VAPOR	0,27	15	198	1	2790,96	6,443	874,54	527,34	380,83
81	VAPOR	0,27	15	600	-	3694,66	7,840	1361,58	527,34	513,13
82	VAPOR	4,01	2,5	127	1	2716,49	7,052	618,36	527,34	4593,39
83	ÁGUA	4,28	1,01	25	-	104,92	0,367	0,00	49,96	213,59
84	GAS. C1- C4	0,14	1,01	25	-	676,49	3,406	0,00	49381	6784,89
85	GASOLINA	0,37	-	-	-	-	-	-	47749	17871,71
86	DIESEL	0,35	-	-	-	-	-	-	47340	16776,87
87	CERA	0,19	-	-	-	-	-	-	50048	9526,92
88	GRAXA	0,07	-	-	-	-	-	-	50567	3770,36
Planta BIG-GTCC										
43"	SYNGAS CC	4,49	30	80	-	651,59	4,518	881,25	14112,76	67347,72
84'	GAS. C1- C4	0,14	30	288	-	1264,68	3,996	653,56	49381	6874,69
91	SYN.+C1	4,63	30	86	-	728,89	6,145	448,39	15283,71	72824,54
51	AR	89,34	1,01	25	-	298,12	6,661	0,00	1,83	163,87
52	AR	89,34	17,5	414	-	735,50	6,780	648,53	1,83	58104,22
54	GAS COMB.	93,97	17,5	1030	-	1498,33	7,259	1146,57	20,72	109689,37
55	GAS COMB.	93,97	1,01	434	-	794,73	7,356	171,63	20,72	18074,53
56	GAS COMB.	93,97	1,01	180	-	521,38	6,878	40,77	20,72	5778,26
57	ÁGUA	8,30	1,01	25	-	104,92	0,367	0,00	49,96	414,41
58	ÁGUA	8,30	85	25	-	112,67	0,365	8,41	49,96	484,16
59	VAPOR	8,30	85	299	1	2751,03	5,712	1052,66	527,34	13106,41
64	ÁGUA	5,23	1,01	25	-	104,92	0,367	0,00	49,96	261,04
63	ÁGUA	5,23	85	25	-	112,67	0,365	8,41	49,96	304,97
60	VAPOR	13,52	85	480	-	3343,07	6,627	1371,91	527,34	25678,49

5.1. Resultado das simulações

Após a modelagem dos processos da biorrefinaria, foram determinadas, a partir das distribuições de biomassa, para todos os casos, as taxas de produção de produtos gerados. Esses valores são apresentados nas tabelas no Anexo. Em tabela 5.5 são apresentados os indicadores de desempenho, respectivamente, tais como eficiência global, eficiência exergética, destruição exergética e excedente elétrico (E.E.) injetado na rede.

Vale ressaltar que em todos os casos existe uma parcela fixa de produção de açúcar e etanol de 1ª geração. Uma vez que este estudo não alterou a distribuição de caldo para ambas as plantas, sendo 50% de suco destinado para cada uma, os valores são constantes para todas as distribuições: $4,02 \times 10^5$ toneladas de açúcar e $2,52 \times 10^5$ m³ de etanol, ambos por safra. O açúcar totalizou 391,9 MW de montante exergético total enquanto o etanol 1G apresentou 326,9 MW de total exergético.

Outro ponto de ressalva é o caráter da vinhaça no experimento. As quantidades geradas são elevadas, no valor mínimo de $3,78 \times 10^6$ m³/safra, considerando uma taxa de produtividade de 15 litros a cada litro de etanol (HASSUANI, 2015), porém para este presente trabalho ela não foi considerada como um produto final dos processos produtivos. Existem outras configurações de modelagem para as biorrefinarias onde a vinhaça se torna um produto, como nos casos de análise da mesma como fertilizante para o campo, entretanto este estudo não faz esta consideração, o que fica evidenciado na não utilização de suas propriedades exergéticas no cálculo da eficiência exergética.

Tabela 5.5 - Resultados energéticos e exergéticos das simulações.

Arranjo	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
η	50,24%	50,35%	51,16%	51,29%	51,03%	50,48%	49,75%	51,50%	51,46%	49,11%
ξ	41,26%	41,39%	42,13%	42,34%	41,89%	41,49%	40,80%	42,47%	42,32%	40,14%
Ψ (GW)	1,2707	1,2760	1,2556	1,2552	1,2535	0,6470	1,2850	1,2493	1,2437	1,2908
E.E (MW)	112,30	110,14	98,04	90,79	125,59	118,46	121,08	90,13	98,16	144,53

Arranjo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
η	51,84%	51,14%	50,42%	49,85%	50,06%	50,13%	50,79%	49,64%	51,55%	52,25%
ξ	42,56%	42,16%	41,44%	40,71%	41,16%	41,02%	41,65%	40,43%	42,49%	43,00%
Ψ (GW)	1,2340	1,2577	1,2691	1,2623	1,2812	1,2560	1,2562	1,2670	1,2451	1,2281
E.E (MW)	106,50	95,31	119,43	161,58	109,96	140,90	119,06	186,83	108,63	89,61

Arranjo	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
η	50,35%	51,35%	49,59%	51,39%	50,51%	51,04%	52,36%	50,67%	51,71%	50,25%
ξ	41,26%	42,33%	40,71%	42,33%	41,54%	42,05%	43,13%	41,67%	42,60%	41,34%
Ψ (GW)	1,2499	1,2502	1,2920	1,2506	1,2712	1,2572	1,2262	1,2649	1,2433	1,2781

E.E (MW)	122,21	100,02	116,43	96,11	110,88	103,41	85,71	108,79	90,63	106,59
-----------------	--------	--------	--------	-------	--------	--------	-------	--------	-------	--------

Arranjo	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
η	49,36%	51,68%	50,90%	50,28%	50,52%	50,73%	51,58%	49,80%	51,95%	50,12%
ξ	40,44%	42,59%	41,63%	41,07%	41,60%	41,80%	42,36%	40,52%	42,78%	41,16%
Ψ (GW)	1,2919	1,2429	1,2366	1,2515	1,2720	1,2671	1,2398	1,2633	1,2353	1,2789
E.E (MW)	128,38	105,48	133,36	159,78	101,89	99,85	111,83	193,12	102,04	113,75

Arranjo	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
η	50,23%	50,10%	50,02%	51,49%	52,16%	51,89%	51,30%	51,58%	52,17%	50,91%
ξ	41,21%	41,06%	40,97%	42,42%	42,95%	42,81%	42,33%	42,62%	43,23%	41,84%
Ψ (GW)	1,2696	1,2690	1,2754	1,2488	1,2303	1,2403	1,2546	1,2485	1,2249	1,2587
E.E (MW)	127,78	114,29	135,97	89,88	93,82	88,55	97,08	91,01	73,49	104,77

Arranjo	C. Conv.	E2G	B2G	GASF CC	CC FT 01	CC FT 02	Bioref.
η	48,17%	51,85%	49,13%	49,74%	53,25%	51,41%	51,01%
ξ	39,63%	42,88%	40,32%	40,31%	43,74%	42,12%	41,91%
Ψ (GW)	1,3262	1,2442	1,3029	1,2588	1,2033	1,2255	1,2560
E.E (MW)	207,06	86,28	115,90	236,28	98,13	106,25	113,35

Fonte: Elaboração do autor

Os indicadores de desempenho foram calculados para cada ponto dos arranjos, totalizando 50 arranjos. Em adicional foram calculados também para os 7 casos extremos, sendo “ciclo convencional” a usina sem anexos, “ciclo + E2G” a usina com o anexo da destilaria de etanol de 2ª geração, “ciclo + B2G” a fusão da usina convencional com a planta de produção de biobutanol, “ciclo + GASF CC” a usina com o anexo do sistema de gaseificação e BIG-GTCC, “ciclo + CC FT 01” a usina com o BIG-GTCC acrescido da planta de síntese FT configurada para receber 80% do syngas produzido, “ciclo + CC FT 02” a usina com o BIG-GTCC acrescido da planta de síntese FT configurada para receber 60% do syngas produzido, e por fim, “ciclo completo” a usina com todos os anexos e com todas as quantidades de biomassa distribuídas igualmente.

5.2. Resultados análise energética

O processo que apresentou o maior rendimento energético global é o caso extremo “ciclo + CC FT 01”, com uma eficiência de 53,25%. Este resultado é coerente com a literatura levando-se em conta de que esta configuração é focada na modelagem da síntese Fischer- Tropsch, e que esta se encontra no limite de sua utilização, estágio este que antecede a possibilidade de demandar carga térmica externa. Esta configuração é também a que possui um maior número de produtos diferentes sendo gerados, o que configura um

maior aproveitamento de matéria prima com quantidades diminutas de resíduos não aproveitáveis.

Este caso também é o que apresentou maior quantidade energética de produtos de biorefinaria sendo gerados, totalizando $5,423 \times 10^6$ GJ/safra. Deste valor não se inclui os valores fixos comuns de açúcar e etanol 1G. Respectivamente ao caso “ciclo + CC FT 01” vêm os casos 27, com rendimento global de 52,36%, e 20, com rendimento global de 52,25%, com $5,124 \times 10^6$ e $5,089 \times 10^6$ GJ/safra respectivamente. Em comum estes casos apresentam alta taxa de syngas disponibilizado para a síntese FT, com valores de 90,6% e 85,1%.

Já o maior rendimento global de 1ª lei dentre os casos da biorefinaria completa com variação da distribuição de biomassa se fez presente no caso 27 com um total de 52,36%. Este arranjo é também o segundo maior somatório energético dos produtos gerados com

Apesar disso o caso que apresentou maior rendimento térmico foi o caso extremo “ciclo + GASF CC” com o valor de 31,96%. Este arranjo tem a maior carga térmica gerada e maior potência líquida de eixo disponível, com valores respectivamente de 962,45 MW e 307,52 MW. Uma vez que os sistemas de ciclo combinado são, desde sua concepção, projetados visando a maior disponibilidade de eletricidade e um melhor reaproveitamento de potencia térmica produzida nas caldeiras e câmaras de combustão, torna-se lógico que este arranjo obtenha valores mais elevados.

O menor rendimento global dentre os simulados foi o apresentado no “ciclo convencional”. Este desempenho foi registrado com o valor de 40,71%. Contrastando com a consideração anterior, esta configuração não possui qualquer anexo produtivo, podendo ser definida como uma usina simples sucroalcooleira. Entretanto, sendo este o menor valor dentre todos, conclui-se já que todos os demais arranjos apresentarão uma melhora considerável quando comparadas ao caso base.

O segundo menor rendimento global foi demonstrado pelo arranjo experimental 10, com 49,11%. Este modelo tem 60,9% do bagaço sendo destinado ao processo de biobutanol e e outros adicionais 38,5% de bagaço para a gaseificação. Ambos os processos demandam de uma carga térmica elevada e uma baixa produção de energia dos produtos finais.

Ainda sobre o processo de biobutanol B2G foi evidenciado que o consumo térmico desta planta em todos os arranjos, e casos extremos pertinentes, foi elevado. Em todas as simulações cujo percentual de bagaço destinado ao processo de B2G foi superior

30,4% foi necessário disponibilizar mais bagaço para o sistema de geração de vapor a partir dos valores de reserva de biomassa, respeitando o limite mínimo de 6% de reserva.

Vale a ressalva que, para fins comparativos com este estudo, a classe e tamanho da caldeira de cogeração não foram alteradas. Caso fosse realizada de outra forma, priorizando a geração de vapor e, consequentemente, a produção de energia elétrica, a quantidade de bagaço destinada ao setor de cogeração seria de 85,87 kg/s, 316,5% maior do que a quantidade de bagaço utilizada neste momento. Este caso traria uma eficiência global equivalente à 48,17%, com carga térmica de 1006,9 MW produzida. A potência líquida deste caso é de apenas 243,6 MW, o que faz de seu rendimento térmico ser de apenas 24,2%.

Considerando o consumo elétrico da biorefinaria e subtraindo este valor tem-se o caso “ciclo + GASF CC” com o maior excedente elétrico dentre as simulações. Este resultado, de $1,181 \times 10^3$ GWh por safra, também já era esperado já que esta configuração tem como objetivo a máxima geração de eletricidade como produto final. Dentre os casos de variação da distribuição da biomassa o que apresentou o maior excedente de energia elétrica foi o caso 38 com 965,56 GWh por safra. Este último caso possui rendimento térmico de 28,18% e rendimento global de 49,80%.

5.3. Resultados análise exergética

O processo que apresentou o maior rendimento exergético global foi também o caso extremo “ciclo + CC FT 01”, com uma eficiência de 43,74%. Uma vez que este processo apresentou maior carga energética de biocombustíveis é coerente concluir que do ponto de vista exergético não se teve grandes variações de entropia que ocasionariam em uma grande perda de eficiência exergética. Neste processo tem-se que os principais produtos, diesel e gasolina, apresentaram alta taxa exergética, 1,373 e $1,462 \times 10^6$ GJ/safra cuja origem é baseada na exergia química, não tendo grandes variações quanto a exergia física dos produtos.

Já a maior eficiência exergética dentre os casos da biorefinaria completa com variação da distribuição de biomassa se fez presente no caso 49 com um total de 43,23%. Este arranjo é também o segundo maior somatório exergético dos produtos gerados com 294,21 MW. Sua taxa de distribuição de bagaço e syngas apresenta como características marcantes a priorização das plantas de E2G (48,3% de bagaço), GASF (51,00% de bagaço) e FT (94,00% de syngas). Neste caso a subutilização da planta de B2G, que tem

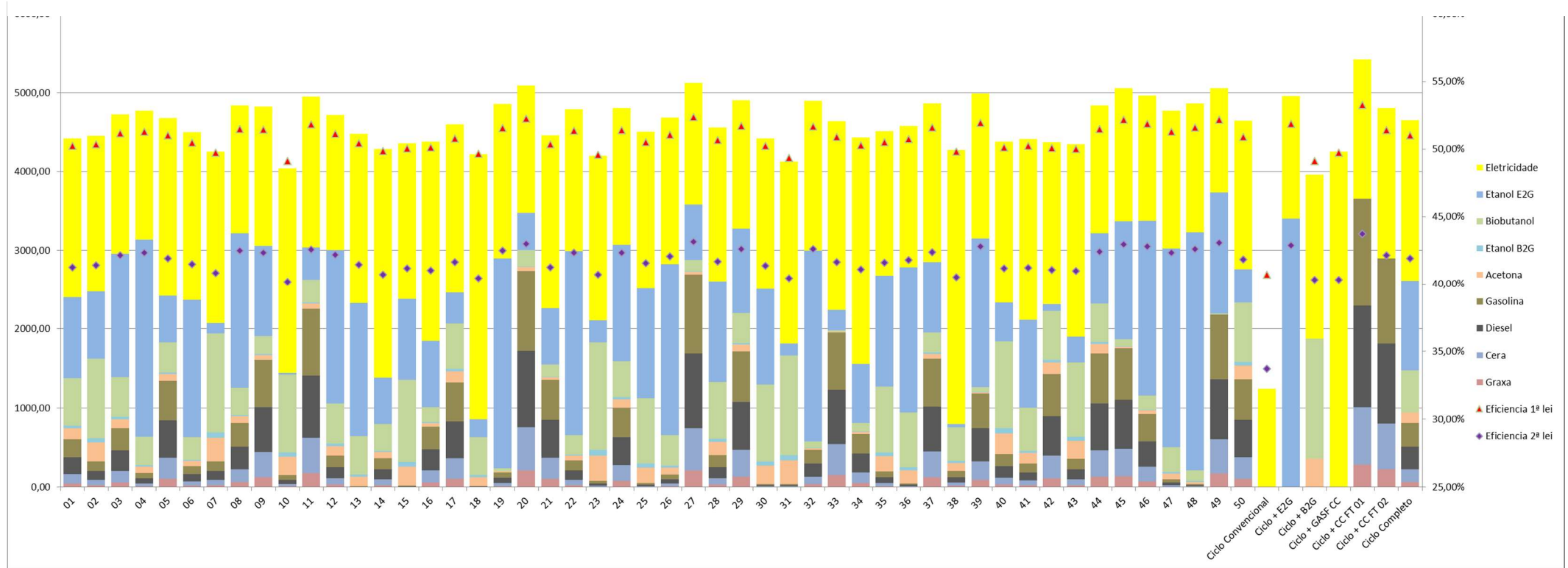
altas taxas de consumo térmico, implementa a eficiência exergetica. Em adicional, a maior distribuição de syngas para a planta de síntese FT proporciona uma maior geração de biocombustíveis com alto valor exergetico.

O menor rendimento global de 2ª lei dentre os casos simulados foi o apresentado no “ciclo convencional”, assim como determinado na análise de 1ª lei. Este desempenho foi registrado com o valor de 33,72%. Contrastando com a consideração anterior, esta configuração não possui qualquer anexo produtivo, podendo ser definida como uma usina simples sucroalcooleira. Logo toda e qualquer melhoria no processo implementará positivamente na eficiência exergetica.

Respectivamente ao menor rendimento apresentado, vêm em seguida o caso extremo “ciclo + B2G”, o caso extremo “ciclo + E2G” e o arranjo 31. Estes 3 casos apresentaram 40,309%, 40,322% e 40,436% de eficiência exergetica. Estes 2 modelos dos casos extremos apresentam como semelhança a priorização da rota bioquímica de geração de produtos. Esta rota tem como característica um alto consumo energético na produção de seus produtos. Já no caso do arranjo 31 a distribuição de biomassa foi de 2,56 kg/s de bagaço para a planta E2G, 44,19 kg/s para a planta de B2G, 10,07 kg/s de bagaço para a gaseificação, deste ultimo 0,22 kg/s de syngas é destinado a síntese Fischer tropsch e 4,55 kg/s de syngas é encaminhado para o ciclo combinado. Observa-se que neste caso o baixo valor exergetico dos produtos, caracterizado pela pequena fração de syngas destinado à planta FT e pelo alto consumo energético da planta B2G, foi determinante para se obter um baixo rendimento.

É importante nesta etapa de caracterização dos melhores e piores casos de distribuição de biomassa ressaltar o fator que implementou a alta ou baixa eficiência. Atraves da análise da exergia destruída é possível determinar quais foram as etapas do processo onde ocorreram as maiores perdas e assim identificar as causa para elas. Segue abaixo a tabela de valores.

Figura 5.1 Balanço de massa, balanço energético e balanço exergético dos arranjos.



Fonte: Elaboração do autor

A exergia destruída na usina de açúcar e álcool original, considerando moagem, destilaria e fábrica de açúcar, possui valor constante para todos os casos de 464,95 MW. Como não se alterou os parâmetros originais de funcionamento, a entrada de cana de açúcar (333,33 kg/s), de água de embebição (100 kg/s) e de potência elétrica para funcionamento dos equipamentos (33,6 MW), e nem os valores de saída de produtos, açúcar (22,33 kg/s), etanol (11,05 kg/s) e bagaço de cana (93,33 kg/s), a relação final de insumos e produtos é constante. Porém é importante frisar que o valor bruto não se altera, mas o percentual de influência da exergia destruída deste processo no montante final será validado somente com a especificação dos outros processos.

No caso base do “ciclo convencional” a exergia destruída durante o processo da usina de açúcar e álcool se equivale à 52,46% do total. O restante é equivalente à exergia destruída do sistema de cogeração. Quando se compara com o ciclo completo da biorefinaria, o mesmo montante de exergia destruída se equivale à 37,02% do total. Logo os valores percentuais só serão válidos para análise com a determinação dos valores totais brutos de exergia destruída.

De acordo com os gráficos referentes a exergia destruída para os casos extremos nota-se que as parcelas referentes ao processo convencional e à cogeração somadas se equivalem à 90,96% de 1,244 GW no arranjo “ciclo + E2G”, 95,08% de 1,302 GW no arranjo “ciclo + B2G”, 74,00% de 1,259 GW no arranjo “ciclo + GASF CC”, 75,91% de 1,203 GW no arranjo “ciclo + CC FT 01”, 73,23% de 1,226 GW no arranjo “ciclo + CC FT 02” e por fim 86,84% de 1,256 GW no arranjo “ciclo completo”.

Por definição ciclos de cogeração apresentam maiores irreversibilidades inerentes ao processo de combustão do bagaço, da palha e, em alguns casos, da lignina. Referente às irreversibilidades do processo convencional sabe-se que a forma de extração e tratamento do caldo não sofreram grandes avanços tecnológicos desde o advento do PROALCOOL. Existem inúmeros equipamentos datados da década de 60 ainda em pleno funcionamento. Estes processos, portanto, não apresentam grandes rendimentos quanto ao uso da matéria prima. Existe também a destruição exérgica caracterizada pelo tipo de etapa físico-química ao qual os insumos são submetidos. Grandes destilações, aquecimentos e resfriamentos geram altos valores de variação entrópica dos fluxos de insumos, principalmente de vapor. Estas variações aumentam a destruição exérgica.

O arranjo que apresentou maior valor de exergia destruída foi o “ciclo + B2G” com 1,302 GW. Deste total 59,4% são referentes a irreversibilidades inerentes ao sistema de geração de vapor, dos quais 753,47 MW são específicos do conjunto de caldeiras.

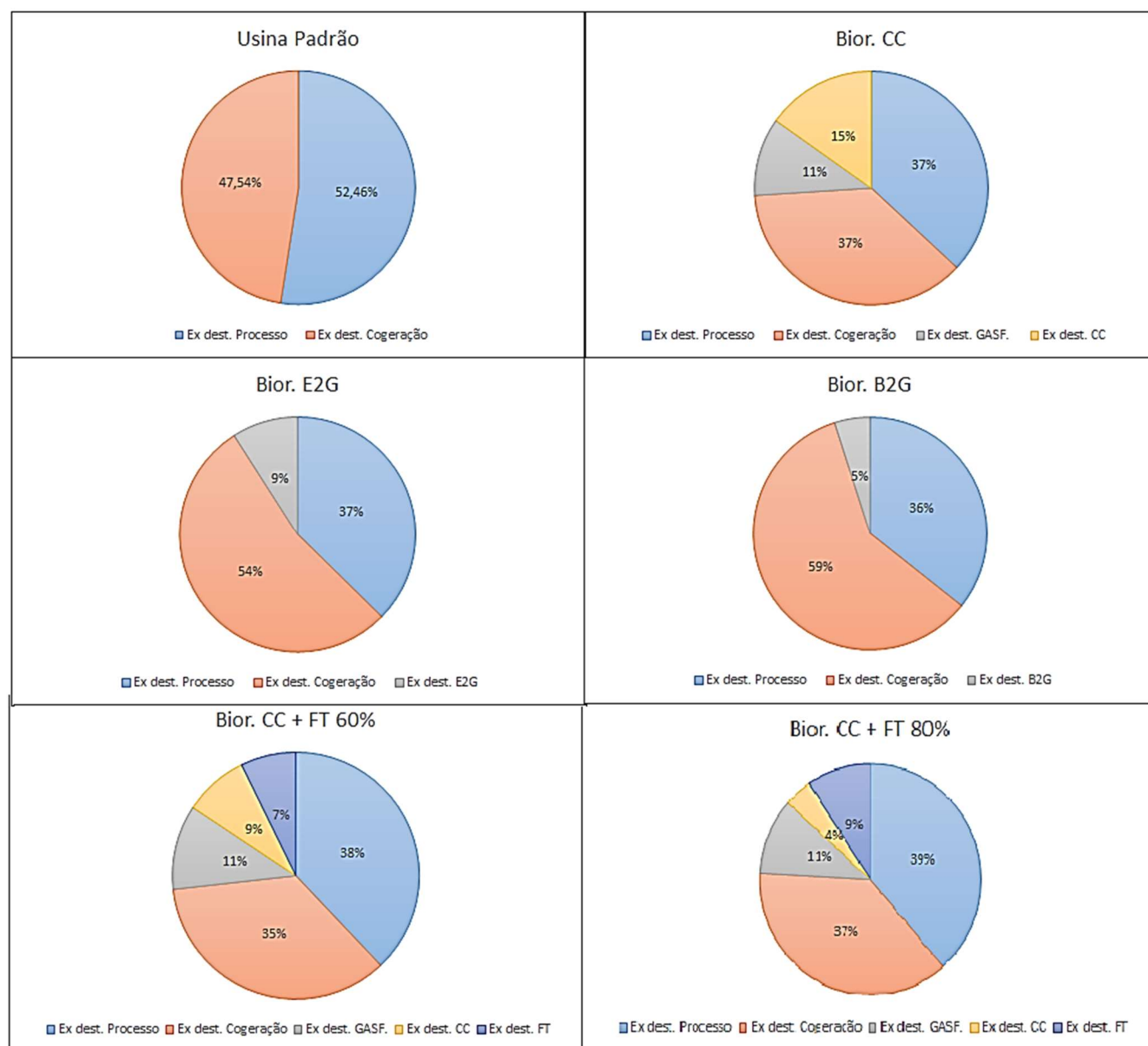
Como no processo de biobutanol existe uma grande quantidade de lignina como combustível para a geração de vapor, no valor de 15,78 kg/s com 15,219 MJ/kg de PCI, e altas quantidades de consumo de vapor no processo de pre-tratamento do bagaço e produção de butanol e acetona, valores estes de 34,77 kg/s (12 bar e 188°C) e 42,91 kg/s (saturado), o sistema de geração de vapor produz grande quantidade de vapor super aquecido (100 bar e 530°C) com grandes quantidades de irreversibilidades proporcionadas pela entropia.

Dentre os casos avaliados pela distribuição de biomassa, os arranjos que apresentaram maior destruição exergética foram os casos 23, com 1,2919 GW, e 31, com 1,2918 GW, respectivamente. Como citado anteriormente estes casos possuem grandes taxas de biomassa sendo alocadas no processo de produção de biobutanol. Um fator que amenizaria os efeitos das perdas exergéticas seria se maiores taxas de bagaço fossem alocadas no processo de gaseificação juntamente com o processo B2G. Este fato proporcionaria maiores taxas de geração de vapor através do ciclo combinado com propriedades termodinâmicas mais amenas quanto à 2ª lei.

Os 3 primeiros casos com menores destruições exergéticas são os casos base “ciclo convencional”, “ciclo + CC FT 01” e “ciclo + CC FT 02”. Eles apresentaram respectivamente 886,34 MW, 1203,30 MW e 1225,50 MW de exergia destruída. O “ciclo convencional” apresenta baixo valor total de exergia destruída pois se trata somente da usina padrão de açúcar e álcool. A quantidade de bagaço limitada à mesma quantidade de palha fez com que o montante de vapor gerado fosse menor, levando a menos irreversibilidades. Nota-se já uma proporcionalidade entre quantidade de vapor gerado à 100 bar e 530°C com a quantidade de trabalho útil que pode ser gerado. Para enfatizar este resultado, foi percebido que quando o total de bagaço queimado no sistema de cogeração deixa de ser limitado, a destruição de exergia para 1326,27 MW, valor este próximo do de maior irreversibilidade, o “ciclo + B2G”.

Já os arranjos extremos “ciclo + CC FT 01” e “ciclo + CC FT 02” apresentam diminuto valor de destruição exergética devido aos inúmeros produtos gerados pelo processo FT. Uma menor parcela de exergia é perdida no sistema de vapor, 448,47 MW e 432,54 MW respectivamente, já que a exergia dos insumos da biorefinaria são aproveitados na transformação termoquímica da biomassa em biocombustíveis. Este fato também fica comprovado por estes arranjos apresentarem maiores eficiência exergéticas.

Figura 5.2 - Exergia destruída nos casos extremos



Fonte: Elaboração do autor

Dos pontos de simulação de distribuição de bagaço e syngas o arranjo 27 foi o que apresentou menor destruição exergetica com 1226,16 MW. Em valores absolutos este arranjo apresentou 540,37 MW de irreversibilidade somente no sistema de geração de vapor das caldeiras. Novamente ressalta-se que a baixa distribuição de bagaço de cana para o ciclo B2G e que a alta taxa de syngas para a síntese Fischer Tropsch corroboraram com a redução de irreversibilidade do sistema de cogeração e implementaram a eficiência na conversão de exergia no biocombustíveis. Segue abaixo os gráficos dos pontos em destaque.

5.4. Resultados análise exergoeconômica

Do ponto de vista exergoeconomico foi considerado avaliar a influencia da distribuição de biomassa de duas maneiras. A primeira fará uma análise do custo exergético, determinando uma relação de produção comparada com o valor de entrada de exergia no sistema. Esta relação será feita considerando a quantidade de recursos exergéticos externos gastos para produzir os produtos. Os resultados são dados em $\text{kW}_{\text{comb}}/\text{kW}$.

Já a segunda maneira fará uma análise do custo exergoeconomico, determinando um relação monetária de produção. Dessa maneira será possível determinar quantidade de recursos monetários externos que são gastos para produzir uma unidade de fluxo de exergia. Os resultados inicialmente são dados em $\text{US\$}/\text{kWh}$. Os gráficos são apresentados a seguir.

Em todos os arranjos simulados, a unidade física que apresenta o maior custo exergético é o sistema de bombeamento do ciclo rankine de geração de vapor. Este resultado é coerente dentro da metodologia adotada para analise já que são os elementos físicos que apresentam grandes variações de entropia total durante a variação exergética do fluxo.

O menor custo exergético das bombas de cogeração acontece no arranjo “ciclo + CC FT 01”, com um valor de $3,35 \text{ kW}_{\text{comb}}/\text{kW}$, enquanto o maior está no “ciclo + B2G” com $4,63 \text{ kW}_{\text{comb}}/\text{kW}$. Como já citado anteriormente a ênfase destinada ao processo de biobutanol acarreta em uma maior quantidade de vapor a ser gerado nas caldeiras, sendo no “ciclo + B2G” igual a $217,82 \text{ kg/s}$ e no “ciclo + CC FT 01” igual a $149,66 \text{ kg/s}$. Uma vez que a quantidade desse fluxo cresce, a irreversibilidade oriunda do sistema de geração de vapor cresce também de forma proporcional.

Dentre os casos de simulação da distribuição de biomassa o que apresenta o maior custo exergético para as bombas é o arranjo 30, com $4,55 \text{ kW}_{\text{comb}}/\text{kW}$. De maneira semelhante ao o que ocorreu nos casos extremos anteriores o arranjo 30 possui grande parcela de biomassa destinada ao processo de biobutanol, no valor de $61,2\%$. Na mesma linha o que apresenta menor custo exergético é o arranjo 20 com o valor de $3,70 \text{ kW}_{\text{comb}}/\text{kW}$. Este arranjo possui grande parte do bagaço destinado à gaseificação ($71,6\%$) e grande parte do syngas enviado à síntese FT ($85,1\%$).

Dentre os custos exergéticos calculados é válido ressaltar quais são os maiores e menores valores das unidades físicas responsáveis pela geração dos principais produtos da biorefinaria. O maior custo exergético do fluxo de vapor das caldeira da cogeração foi identificado no arranjo experimental 23 com 3,49 kW_{comb}/kW. Em contra partida o menor valor se encontra no arranjo 23 com 2,7 kW_{comb}/kW. O custo de geração elétrica é caracterizado pelo fluxo de saída do gerador. Logo o maior custo exergético de eletricidade gerada foi identificado no arranjo experimental 15 com 3,87 kW_{comb}/kW. Em contra partida o menor valor se encontra no arranjo 20 com 2,7 kW_{comb}/kW de eletricidade. Na tabela a seguir se encontram os demais valores.

Com relação à análise exergoeconomica, em todos os arranjos simulados, a unidade física que apresenta o maior custo monetário é o sistema de bombeamento do ciclo combinado de geração de vapor. Este resultado é coerente dentro da metodologia adotada para análise já que são os elementos físicos que apresentam grandes variações de entropia total durante a variação exergética do fluxo.

Tabela 5.6 - Custo exergético por equipamentos (análise quantitativa)

Unidade	Custo exergético [kWcomb/kW]			
	Menor kWcomb/kW	Arranjo	Maior kWcomb/kW	Arranjo
G.V. Cogeração	2,7	33	3,49	23
Fábrica de Açúcar	1,9	33	2,13	23
Destilaria	2,06	33	2,22	30
E2G	1,53	33	1,69	15
B2G	1,55	18	3,19	33
Gaseificação	1,54	20	1,61	15
Proc. Fischer-Tropsch	2,52	27	2,73	15
TV01 Cogeração	3,06	20	3,81	15
TG BIG-GTCC	3,31	20	4,51	4
TV02 BIG-GTCC	2,47	27	2,99	15
Gerador	3,15	20	3,87	15

Fonte: Elaboração do autor

O menor custo exergoeconomico das bombas do BIG-GTCC acontece no arranjo 49, com um valor de 134,08 US\$/MWh, enquanto o maior está no arranjo 18 com 285,33 US\$/MWh. O arranjo 18 apresenta este valor elevado devido ao fato de este ter em sua distribuição 63,9% de bagaço para a gaseificação e 99,5% de syngas destinado ao processo

BIG-GTCC, fatos estes que fazem o custo dos fluxos provenientes das bombas estarem acima dos demais. O arranjo 49 apresenta o contrario da análise anterior. São 51% de bagaço para a gaseificação, porém com 94% de syngas para a síntese FT.

Analisando o custo monetário-exergético dos principais produtos da biorefinaria tem-se que de acordo com o açúcar o maior custo de produção é apresentado no arranjo 31, com valor de 32,79 US\$/MW. Apesar da quantidade produzida não variar dentre as simulações o custo de produção é modificado. Neste arranjo 31 existe a alocação de 77,7% de bagaço no processo B2G e de 95,3% de syngas no ciclo combinado. A alta demanda de energia térmica aliada à alta taxa de geração de vapor vinda do sistema BIG-GTCC fazem com que o custo do vapor seja elevado, interferindo diretamente no custo final do açúcar.

O menor custo de produção de açúcar se fez presente no “ciclo convencional”, no valor de 26,67 US\$/MW. Este valor é coerente tendo em vista que existe o baixo valor de destruição exergética e a inexistência de plantas anexas para agregar valor ao produto final. Dentre os arranjos de distribuição de biomassa o arranjo 27 apresentou menor custo de produção de açúcar com 29,74 US\$/MW. Neste arranjo, como já dito em análises anteriores, prioriza a produção de biocombustíveis e tem uma eficiência exergética no valor de 43,13%, valor este sendo o segundo maior em referência ao rendimento exergético.

Em adicional tem-se que nestes arranjos os custos de produção de caldo, representados pelos valores oriundos do sistema de moagem e extração de caldo, interferem nos valores dos produtos de 1ª geração da biorefinaria. O suco da cana tem 13,34 US\$/MW para o caso 31 e 12,61 US\$/MW para o caso 27. Estes são os valores mínimos e máximos de custo do caldo para os arranjos de distribuição de biomassa.

De acordo com a produção de etanol de 1ª geração, os termos de análise se assemelham aos considerados para o açúcar. A produtividade deste produto depende diretamente da quantidade de caldo encaminhado para a destilaria e do consumo de vapor, consequentemente dos custos de produção destes fluxos. O maior custo de produção de etanol 1G é do arranjo 31, com valor de 34,68 US\$/MW. Em contrapartida o mínimo valor, assim como na fábrica de açúcar, é também referente ao “ciclo convencional” com 29,71 US\$/MW. Dentre os arranjos experimentais de biomassa o mínimo valor é de 32,05 US\$/MW obtido pelo arranjo 27.

Tomando como base os valores de obtenção de etanol lignocelulosico tem-se como maior custo de produção o arranjo 10, com o valor de 31,33 US\$/MW. Neste caso

o grande responsável por este elevado custo foi a distribuição de biomassa do arranjo. Menos de 1% da biomassa foi destinada para o processo de E2G, produzindo no total da safra 917 m³ de etanol 2G. Esta baixa produtividade fez com que os custos da planta em operação fosse contabilizados de forma mais aparente. Esta planta em termos de exergia destruída apresentou um baixo valor, totalizando 675,18 kW apenas, devido também a baixa produção de etanol lignocelulosico. Vale lembrar que neste arranjo 60,9% do bagaço foi encaminhado para a planta de biobutanol, elevando o consumo de carga térmica e aumentando a exergia destruída total, que ficou em 1,2908 GW.

O menor custo de produção de E2G foi apresentado pelo arranjo 27. A sua análise se assemelha à da produção de etanol de 1G. A alta eficiência exergética da planta demonstra a alta, e efetiva, taxa de conversão de insumos em produtos. Considerando as menores perdas exergéticas deste arranjo obteve-se como custo de produção de etanol lignocelulosico o valor de 29,25 US\$/MW. Vale ressaltar que neste caso, devido a produção de lignina a ser queimada na caldeira, o custo de produção da planta E2G é menor do que o do etanol 1G.

A produção de biobutanol apresentou alta variabilidade de valores. Do menor custo para o maior foi apresentada uma variação de 310,65%. Os 2 casos mais elevados tiveram características semelhantes a serem aqui discutidas. O maior custo de produção de B2G foi apresentado pelo arranjo 33 com 69,99 US\$/MW. O segundo maior, no valor de 50,18 US\$/MW, foi apresentado no arranjo 49. Em ambos os casos a quantidade de biomassa destinada à planta de biobutanol foi baixa, de 1,1% e 0,8% respectivamente, levando à concentração dos custos em poucas unidades produzidas, 644,1 e 440,7 m³ por safra para cada arranjo.

Outro fator relevante sobre este custo diz respeito ao vapor utilizado no processo. No arranjo 33, como já dito anteriormente, a quantidade de bagaço para a rota bioquímica foi de 8,7%. Isso se equivale a 4,95 kg/s de biomassa divididos entre as planta de E2G e B2G. Uma vez que todos os processos dentro da biorefinaria estão operando, a oferta de vapor fica intimamente sujeita ao funcionamento da caldeira de queima de lignina. Apesar dos 14,01 kg/s de gases queimados na câmara de combustão no ciclo combinado, a produção de energia térmica foi comprometida, elevando assim seu custo de geração.

No caso do arranjo 49 o que o diferencia da simulação 33 é a baixa distribuição de syngas diretamente para a planta BIG-GTCC. Apesar dos 48,3% de bagaço para a planta E2G, o que eleva a produção de lignina para 5,17 kg/s, a taxa de geração de gases para queima no ciclo combinado ainda é baixa, com 1,15 kg/s de vazão para queima.

Apesar do alto potencial de geração de energia térmica, com o PCI desta mistura final de 25,014 MJ/kg, a baixa vazão reduziu a sua capacidade de geração de vapor. Por fim com o baixo montante de butanol produzido, as altas irreversibilidades da planta e o alto custo do vapor, o custo de produção de biobutanol se justifica.

O menor custo de produção de biobutanol se dá no arranjo 44 com um valor de 22,53 US\$/MW. Este arranjo apresenta a distribuição de bagaço menos dispersa entre as plantas, com 28,6% de bagaço para E2G, 32,8% de bagaço para B2G, e 38,6% para a GASF, mas prioriza a produção de biocombustíveis, com 98,2% do syngas para a planta de síntese FT e 1,8% para BIG-GTCC. A potencialização da síntese Fischer-Tropsch eleva o rendimento da planta, com 42,42%, reduzindo as irreversibilidades totais, o caráter mais constante de distribuição de biomassa não penaliza a produção de vapor, já que a demanda térmica da planta B2G é elevada, e a produção total de butanol na safra, de 17729,1 m³, dilui os custos referentes às irreversibilidades, fazendo assim o custo de produção ser baixo.

Os demais produtos da planta de biobutanol apresentam o mesmo valor de produção. A acetona, com volume de 176,8 m³ por safra no arranjo 33 e 4866,2 m³ por safra no arranjo 44, e o etanol B2G, com volumes de 45 e 1239,8 m³ por safra consequentemente, por serem produzidos na mesma planta compartilham das mesmas irreversibilidades e dos mesmos insumos de produção. É coerente constatar que todos os produtos terão o mesmo custo de produção. É válido ressaltar novamente que a vinhaça produzida não é considerada um produto neste estudo. Logo a sua produção assume a parcela de irreversibilidade no sistema.

O syngas, apesar de não ser considerado um produto final para venda, possui um custo de produção relevante para a análise da biorefinaria. Em primeiro lugar, no caso de não utilização interna, o syngas possui mercado para venda como combustível. Novamente sobre a não utilização imediata, também é possível a estocagem do combustível. Em segundo lugar o custo do syngas é essencial para determinação dos custos das unidades seguintes.

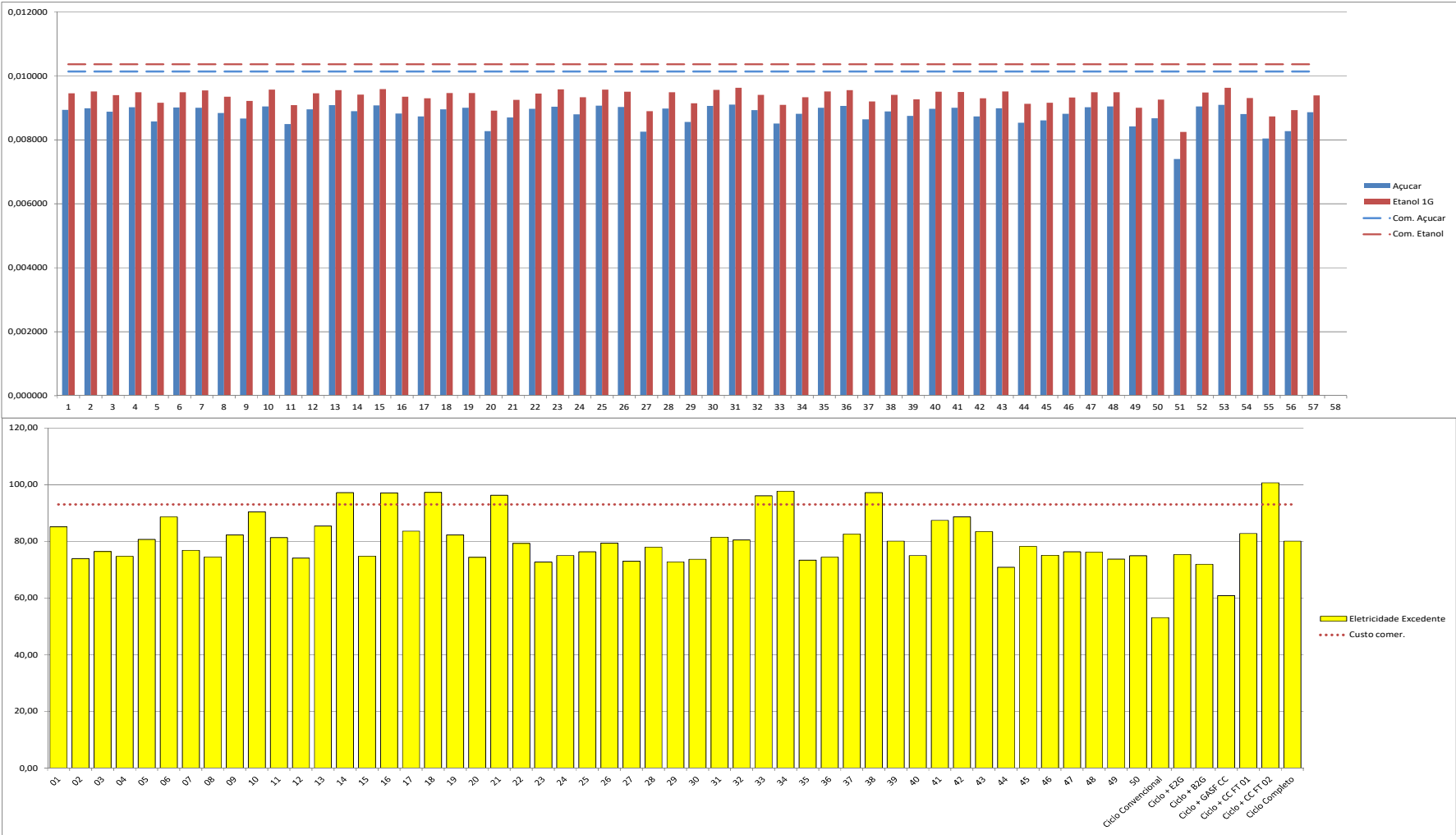
O arranjo com o maior custo de produção de gás de síntese é o “ciclo + GASF CC”, com valor de 48,12 US\$/MW. Nesta simulação a prioridade é a produção de energia elétrica através de uma planta de ciclo combinado. Esta planta fará uso de uma turbina a gás e uma turbina a vapor para geração de potência. Para tanto, o processo de combustão na câmara e de geração de vapor nas caldeiras de recuperação são etapas que eram

A partir dos valores das simulações é possível identificar se o custo exergético de produção do produto está abaixo dos valores comercializados no mercado. Os gráficos a seguir demonstram a comparação entre os custos de comercialização de açúcar e etanol com o custo de produção.

É possível identificar que todos os valores estão abaixo dos que são praticados no mercado tanto para o açúcar como para o etanol. O que mais se aproxima do comercializado, que é de 0,01014 US\$/MJ, para o açúcar, é o custo de produção do arranjo 31 que é de 0,00911 US\$/MJ. Para o etanol, que é comercializado em valores de 0,01037 US\$/MJ, o arranjo que mais se aproxima do mesmo é o “Ciclo + B2G” com 0,009636 US\$/MJ. É importante ressaltar que apesar dos valores energéticos das plantas de açúcar e álcool não variarem no tempo, o custo exergoeconômico apresentará valores distintos uma vez que a influência das demais plantas modificará o valor de mercado destes produtos.

De maneira análoga é possível elaborar esta mesma análise para o sistema de geração de eletricidade. Os casos 14, 16, 18, 21, 33, 34, 38 e o “ciclo + CC FT 02” apresentaram custo de produção superior ao valor de comércio, que é de 93,07 US\$/MWh. Nota-se que estes casos possuem em comum uma grande alocação de syngas no sistema BIG-GTCC. Uma vez que o custo exergético da planta de ciclo combinado é alto para os valores das bombas, este valor interfere no custo de geração de eletricidade da biorefinaria.

Figura 5.3 - Custos de produção e comercialização dos principais produtos do setor sucroalcooleiro



Fonte: Elaboração do autor

6. CONCLUSÕES

Os resultados das avaliações mostraram que do ponto de vista energético e exergético é interessante priorizar a produção de combustíveis FT, quando comparadas as outras plantas. Entretanto a primeira ressalva surge ao se destinar todo bagaço para a gaseificação e disponibilizar valores superiores a 80% para a síntese. A demanda térmica neste caso apresenta valores tão grandes que somente o sistema de cogeração de geração vapor não é capaz de suprir. Logo, para modelos de biorefinarias como a analisada, o ciclo combinado BIG-GTCC é necessário.

O melhor rendimento exergético se deu para o caso em que todo o bagaço foi gaseificado e que 20% deste syngas foi para o ciclo combinado. Uma gama de biocombustíveis pôde ser produzida, reaproveitando a exergia que seria destruída. Dos casos em que nenhuma planta da biorefinaria esteja inativa, o arranjo 49 apresentou melhor desempenho.

Observou-se que a planta de biobutanol interfere diretamente nos valores exergéticos de toda a biorefinaria. Quanto maior é a parcela de biomassa para este processo, maiores são as irreversibilidades. Conclui-se que os aspectos de variação entrópica aliados à alta demanda térmica do processo de produção de butanol fazem com que o mesmo seja sub-utilizado afim de obter altos rendimentos.

As menores exergias destruídas foram demonstradas pelos arranjos extremos que englobavam a síntese Fischer tropisch. Dos pontos propostos de simulação o arranjo 27 apresentou melhor resultado. A baixa distribuição de bagaço de cana para o ciclo B2G e a alta taxa de syngas para a síntese Fischer Tropsch corroboraram com a redução de irreversibilidades do sistema de cogeração e implementaram a eficiência na conversão de exergia no biocombustíveis exergético

A análise exergoeconomica mostrou que, sob a ótica dos principais produtos da biorefinaria, os custos unitários de saída da matriz de valorização externa ficam menores com o aumento da parcela de bagaço para os processos biorefinaria,

Do ponto de vista da geração de eletricidade, os arranjos cuja prioridade foi encaminhar maiores montantes de biomassa para o BIG-GTCC apresentaram custos de geração de eletricidade acima do comercializado. Este fato se deve a grande destruição exergética que é apresentada no bombeamento do ciclo combinado.

Por fim, a diversificação da produção, embora permita a não dependência de um único produto, exige elevados investimentos que afetam a viabilidade econômica para as configurações observadas. A rota termoquímica embora tenha o melhor desempenho energético e ambiental, possui resultado econômico negativo inviabiliza a sua implementação, sendo que sendo atraente até certo ponto.

7. ANEXOS

7.1 Resultados de produção quantitativa e energética dentro da biorefinaria

Tabela 7.1 - Resultados de produção quantitativa e energética dentro da biorefinaria

Arranjo		01	02	03	04	05
potencia tér.	kW	812904,01	814640,23	776447,26	772060,46	805639,90
potencia liq	kW	167484,39	155689,41	152439,87	142491,67	185629,37
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10 ³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10 ³ l/safra	45848,3	38224,4	70606,4	112175,5	26591,2
Etanol B2G	x 10 ³ l/safra	1515,0	2548,1	1269,3	909,0	959,7
Biobutanol	x 10 ³ l/safra	21664,1	36438,4	18151,0	12998,4	13724,3
Acetona	x 10 ³ l/safra	5946,3	10001,5	4982,0	3567,8	3767,0
Gasolina	x 10 ³ l/safra	6128,2	3284,7	7529,6	1778,6	13603,5
Diesel	x 10 ³ l/safra	5631,7	3018,6	6919,6	1634,5	12501,5
Cera	t/safra	2571,2	1378,2	3159,3	746,3	5707,7
Graxa	t/safra	1007,1	539,8	1237,5	292,3	2235,7
Açúcar	x 10 ⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10 ⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10 ⁶ MJ/safra	1021,02	851,24	1572,37	2498,09	592,17
Etanol B2G	x 10 ⁶ MJ/safra	33,74	56,75	28,27	20,24	21,37
Biobutanol	x 10 ⁶ MJ/safra	596,63	1003,51	499,88	357,98	377,97
Acetona	x 10 ⁶ MJ/safra	141,10	237,33	118,22	84,66	89,39
Gasolina	x 10 ⁶ MJ/safra	224,98	120,59	276,43	65,30	499,42
Diesel	x 10 ⁶ MJ/safra	211,63	113,44	260,03	61,42	469,79
Cera	x 10 ⁶ MJ/safra	119,56	64,09	146,91	34,70	265,41
Graxa	x 10 ⁶ MJ/safra	47,34	25,37	58,16	13,74	105,08
Arranjo		06	07	08	09	10
potencia tér.	kW	817352,60	839491,86	759771,70	758602,09	878347,52
potencia liq	kW	176603,70	164952,09	145720,54	162546,65	195888,30
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10 ³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10 ³ l/safra	78094,9	6019,8	87860,7	51655,7	917,0
Etanol B2G	x 10 ³ l/safra	716,5	3169,2	876,6	581,4	2493,6
Biobutanol	x 10 ³ l/safra	10246,5	45318,9	12535,9	8314,3	35657,9
Acetona	x 10 ³ l/safra	2812,4	12438,9	3440,8	2282,1	9787,2
Gasolina	x 10 ³ l/safra	2677,0	3324,6	8243,2	16357,4	1528,0
Diesel	x 10 ³ l/safra	2460,2	3055,3	7575,4	15032,3	1404,2
Cera	t/safra	1123,2	1394,9	3458,7	6863,2	641,1
Graxa	t/safra	440,0	546,4	1354,7	2688,3	251,1
Açúcar	x 10 ⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10 ⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10 ⁶ MJ/safra	1739,14	134,06	1956,62	1150,35	20,42
Etanol B2G	x 10 ⁶ MJ/safra	15,96	70,58	19,52	12,95	55,53
Biobutanol	x 10 ⁶ MJ/safra	282,19	1248,08	345,24	228,98	982,02
Acetona	x 10 ⁶ MJ/safra	66,74	295,18	81,65	54,15	232,25

Gasolina	x 10⁶ MJ/safra	98,28	122,05	302,63	600,52	56,10
Diesel	x 10⁶ MJ/safra	92,45	114,81	284,67	564,89	52,77
Cera	x 10⁶ MJ/safra	52,23	64,86	160,83	319,14	29,81
Graxa	x 10⁶ MJ/safra	20,68	25,68	63,67	126,35	11,80

Arranjo		11	12	13	14	15
potencia tér.	kW	752677,21	778042,16	824210,60	876470,22	823359,99
potencia liq	kW	174535,74	146575,13	172654,69	225363,37	153286,27

Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10³ l/safra	18492,1	87304,2	75496,9	26133,5	46049,8
Etanol B2G	x 10³ l/safra	737,0	1297,7	1244,7	855,8	2628,8
Biobutanol	x 10³ l/safra	10539,3	18556,4	17799,7	12237,3	37591,6
Acetona	x 10³ l/safra	2892,8	5093,3	4885,6	3358,8	10318,0
Gasolina	x 10³ l/safra	22842,8	4037,9	129,3	3675,8	168,1
Diesel	x 10³ l/safra	20992,3	3710,8	118,8	3378,0	154,5
Cera	t/safra	9584,3	1694,2	54,3	1542,3	70,6
Graxa	t/safra	3754,1	663,6	21,3	604,1	27,6

Açúcar	x 10⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10⁶ MJ/safra	411,81	1944,22	1681,28	581,98	1025,51
Etanol B2G	x 10⁶ MJ/safra	16,41	28,90	27,72	19,06	58,54
Biobutanol	x 10⁶ MJ/safra	290,25	511,04	490,20	337,01	1035,27
Acetona	x 10⁶ MJ/safra	68,65	120,86	115,93	79,71	244,85
Gasolina	x 10⁶ MJ/safra	838,61	148,24	4,75	134,95	6,17
Diesel	x 10⁶ MJ/safra	788,86	139,45	4,47	126,94	5,81
Cera	x 10⁶ MJ/safra	445,67	78,78	2,52	71,72	3,28
Graxa	x 10⁶ MJ/safra	176,44	31,19	1,00	28,39	1,30

Arranjo		16	17	18	191	20
potencia tér.	kW	842526,48	799736,25	913275,05	784396,34	722083,86
potencia liq	kW	207151,38	179286,74	249028,05	167056,31	157296,10

Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10³ l/safra	37442,8	17575,2	10086,6	119664,0	21364,1
Etanol B2G	x 10³ l/safra	483,2	1457,6	1207,9	94,2	511,3
Biobutanol	x 10³ l/safra	6909,1	20844,3	17272,7	1346,7	7312,0
Acetona	x 10³ l/safra	1896,4	5721,3	4740,9	369,6	2007,0
Gasolina	x 10³ l/safra	7771,7	13452,8	156,5	1900,8	27823,4
Diesel	x 10³ l/safra	7142,1	12363,0	143,9	1746,8	25569,4
Cera	t/safra	3260,8	5644,5	65,7	797,5	11674,1
Graxa	t/safra	1277,2	2210,9	25,7	312,4	4572,7

Açúcar	x 10⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10⁶ MJ/safra	833,83	391,39	224,62	2664,86	475,77
Etanol B2G	x 10⁶ MJ/safra	10,76	32,46	26,90	2,10	11,39
Biobutanol	x 10⁶ MJ/safra	190,28	574,05	475,69	37,09	201,37

Acetona	x 10 ⁶ MJ/safra	45,00	135,77	112,50	8,77	47,63
Gasolina	x 10 ⁶ MJ/safra	285,32	493,89	5,75	69,78	1021,47
Diesel	x 10 ⁶ MJ/safra	268,39	464,58	5,41	65,64	960,86
Cera	x 10 ⁶ MJ/safra	151,63	262,47	3,05	37,08	542,85
Graxa	x 10 ⁶ MJ/safra	60,03	103,91	1,21	14,68	214,92

Arranjo		21	22	23	24	25
potencia tér.	kW	809679,88	778489,93	842034,97	766617,09	813646,16
potencia liq	kW	190755,24	155632,34	155600,59	152051,88	157750,28
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10 ³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10 ³ l/safra	31941,0	104839,8	12595,4	66721,5	62506,5
Etanol B2G	x 10 ³ l/safra	380,8	618,3	3433,4	1151,2	2096,4
Biobutanol	x 10 ³ l/safra	5445,3	8841,3	49097,4	16462,0	29978,4
Acetona	x 10 ³ l/safra	1494,6	2426,7	13476,0	4518,4	8228,3
Gasolina	x 10 ³ l/safra	13728,9	3442,2	770,8	10164,6	538,0
Diesel	x 10 ³ l/safra	12616,7	3163,4	708,4	9341,1	494,5
Cera	t/safra	5760,3	1444,3	323,4	4264,8	225,8
Graxa	t/safra	2256,3	565,7	126,7	1670,5	88,4
Açúcar	x 10 ⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10 ⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10 ⁶ MJ/safra	711,31	2334,73	280,49	1485,86	1391,99
Etanol B2G	x 10 ⁶ MJ/safra	8,48	13,77	76,46	25,64	46,69
Biobutanol	x 10 ⁶ MJ/safra	149,96	243,49	1352,14	453,36	825,60
Acetona	x 10 ⁶ MJ/safra	35,47	57,59	319,79	107,22	195,26
Gasolina	x 10 ⁶ MJ/safra	504,02	126,37	28,30	373,17	19,75
Diesel	x 10 ⁶ MJ/safra	474,12	118,88	26,62	351,03	18,58
Cera	x 10 ⁶ MJ/safra	267,86	67,16	15,04	198,31	10,50
Graxa	x 10 ⁶ MJ/safra	106,05	26,59	5,95	78,51	4,16

Arranjo		26	27	28	29	30
potencia tér.	kW	791468,72	716900,97	803321,57	746999,28	815834,56
potencia liq	kW	156329,06	152582,30	159410,98	149970,33	150373,20
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10 ³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10 ³ l/safra	97198,4	31502,3	57310,4	48351,7	54302,1
Etanol B2G	x 10 ³ l/safra	986,8	369,7	1813,9	958,0	2459,6
Biobutanol	x 10 ³ l/safra	14110,9	5286,9	25938,3	13699,3	35171,9
Acetona	x 10 ³ l/safra	3873,1	1451,1	7119,4	3760,1	9653,8
Gasolina	x 10 ³ l/safra	1585,0	27330,0	4093,2	17385,6	418,9
Diesel	x 10 ³ l/safra	1456,6	25116,0	3761,6	15977,2	385,0
Cera	t/safra	665,0	11467,1	1717,4	7294,6	175,8
Graxa	t/safra	260,5	4491,6	672,7	2857,3	68,8
Açúcar	x 10 ⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10 ⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10 ⁶ MJ/safra	2164,56	701,54	1276,27	1076,77	1209,28
Etanol B2G	x 10 ⁶ MJ/safra	21,98	8,23	40,39	21,33	54,77

Biobutanol	x 10⁶ MJ/safra	388,61	145,60	714,34	377,28	968,63
Acetona	x 10⁶ MJ/safra	91,91	34,44	168,94	89,23	229,09
Gasolina	x 10⁶ MJ/safra	58,19	1003,35	150,27	638,27	15,38
Diesel	x 10⁶ MJ/safra	54,74	943,82	141,35	600,40	14,47
Cera	x 10⁶ MJ/safra	30,92	533,22	79,86	339,20	8,17
Graxa	x 10⁶ MJ/safra	12,24	211,10	31,62	134,29	3,24

Arranjo		31	32	33	34	35
potencia tér.	kW	857902,67	775438,02	803224,27	860932,14	802641,61
potencia liq	kW	172257,68	164652,67	208490,65	228528,87	147988,35
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10³ l/safra	6877,2	108813,3	11614,9	33469,3	63465,8
Etanol B2G	x 10³ l/safra	3181,4	204,7	45,0	266,1	2097,4
Biobutanol	x 10³ l/safra	45494,5	2927,6	644,1	3805,8	29992,4
Acetona	x 10³ l/safra	12487,1	803,5	176,8	1044,6	8232,2
Gasolina	x 10³ l/safra	407,6	4792,9	19862,3	6841,1	2006,8
Diesel	x 10³ l/safra	374,6	4404,6	18253,3	6286,9	1844,2
Cera	t/safra	171,0	2011,0	8333,8	2870,4	842,0
Graxa	t/safra	67,0	787,7	3264,3	1124,3	329,8
Açúcar	x 10⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10⁶ MJ/safra	153,15	2423,22	258,66	745,34	1413,35
Etanol B2G	x 10⁶ MJ/safra	70,85	4,56	1,00	5,93	46,71
Biobutanol	x 10⁶ MJ/safra	1252,92	80,63	17,74	104,81	825,99
Acetona	x 10⁶ MJ/safra	296,32	19,07	4,20	24,79	195,35
Gasolina	x 10⁶ MJ/safra	14,96	175,96	729,20	251,15	73,67
Diesel	x 10⁶ MJ/safra	14,08	165,52	685,93	236,25	69,30
Cera	x 10⁶ MJ/safra	7,95	93,51	387,52	133,47	39,15
Graxa	x 10⁶ MJ/safra	3,15	37,02	153,42	52,84	15,50

Arranjo		36	37	38	39	40
potencia tér.	kW	796177,88	770988,39	914823,81	757387,23	822180,41
potencia liq	kW	147193,75	177066,10	257805,13	165577,19	159136,32
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10³ l/safra	82679,8	40346,5	1681,1	84819,3	22070,6
Etanol B2G	x 10³ l/safra	1760,6	651,0	1089,1	159,7	2787,6
Biobutanol	x 10³ l/safra	25177,2	9309,7	15574,7	2283,5	39862,7
Acetona	x 10³ l/safra	6910,5	2555,3	4274,9	626,8	10941,3
Gasolina	x 10³ l/safra	474,7	16482,4	2057,5	11995,5	4266,8
Diesel	x 10³ l/safra	436,2	15147,2	1890,8	11023,8	3921,1
Cera	t/safra	199,2	6915,7	863,3	5033,1	1790,3
Graxa	t/safra	78,0	2708,8	338,1	1971,4	701,2
Açúcar	x 10⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10⁶ MJ/safra	1841,24	898,50	37,44	1888,89	491,50

Etanol B2G	x 10⁶ MJ/safra	39,21	14,50	24,25	3,56	62,08
Biobutanol	x 10⁶ MJ/safra	693,38	256,39	428,93	62,89	1097,82
Acetona	x 10⁶ MJ/safra	163,99	60,64	101,44	14,87	259,64
Gasolina	x 10⁶ MJ/safra	17,43	605,11	75,54	440,39	156,64
Diesel	x 10⁶ MJ/safra	16,39	569,21	71,05	414,26	147,35
Cera	x 10⁶ MJ/safra	9,26	321,58	40,14	234,04	83,25
Graxa	x 10⁶ MJ/safra	3,67	127,31	15,89	92,66	32,96

Arranjo		41	42	43	44	45
potencia tér.	kW	833479,95	807881,02	847705,14	752401,56	737070,36
potencia liq	kW	183315,26	175447,47	186783,44	146644,94	159709,04
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10³ l/safra	49821,8	3973,5	14671,5	40349,9	67702,6
Etanol B2G	x 10³ l/safra	1388,0	1564,1	2383,0	1239,8	217,0
Biobutanol	x 10³ l/safra	19849,0	22366,7	34077,0	17729,1	3103,2
Acetona	x 10³ l/safra	5448,1	6139,1	9353,3	4866,2	851,8
Gasolina	x 10³ l/safra	3036,6	14503,3	3644,6	17145,5	17805,0
Diesel	x 10³ l/safra	2790,6	13328,4	3349,3	15756,5	16362,6
Cera	t/safra	1274,1	6085,3	1529,2	7193,9	7470,6
Graxa	t/safra	499,1	2383,6	599,0	2817,8	2926,2
Açúcar	x 10⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92
Etanol E2G	x 10⁶ MJ/safra	1109,51	88,49	326,73	898,57	1507,71
Etanol B2G	x 10⁶ MJ/safra	30,91	34,83	53,07	27,61	4,83
Biobutanol	x 10⁶ MJ/safra	546,64	615,98	938,48	488,26	85,46
Acetona	x 10⁶ MJ/safra	129,28	145,68	221,95	115,48	20,21
Gasolina	x 10⁶ MJ/safra	111,48	532,45	133,80	629,45	653,67
Diesel	x 10⁶ MJ/safra	104,87	500,86	125,86	592,11	614,88
Cera	x 10⁶ MJ/safra	59,25	282,97	71,11	334,52	347,38
Graxa	x 10⁶ MJ/safra	23,46	112,03	28,15	132,44	137,53

Arranjo		46	47	48	49	50
potencia tér.	kW	747532,32	779806,79	766696,53	712190,90	814640,23
potencia liq	kW	147085,59	149405,65	144833,57	139132,46	158924,08
Açúcar	t/safra	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0	402000,0
Etanol	x 10³ l/safra	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0	252000,0
Etanol E2G	x 10³ l/safra	99643,6	113267,6	135558,1	69441,4	19150,9
Etanol B2G	x 10³ l/safra	450,4	793,2	339,8	30,8	1907,4
Biobutanol	x 10³ l/safra	6440,7	11343,3	4859,8	440,7	27276,1
Acetona	x 10³ l/safra	1767,8	3113,4	1333,9	120,9	7486,6
Gasolina	x 10³ l/safra	9399,1	1005,2	375,1	22097,5	13804,1
Diesel	x 10³ l/safra	8637,7	923,8	344,7	20307,4	12685,9
Cera	t/safra	3943,7	421,8	157,4	9271,7	5791,9
Graxa	t/safra	1544,7	165,2	61,7	3631,7	2268,7
Açúcar	x 10⁶ MJ/safra	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45	6723,45
Etanol	x 10⁶ MJ/safra	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92	5611,92

Etanol E2G	x 10⁶ MJ/safra	2219,02	2522,42	3018,81	1546,43	426,48
Etanol B2G	x 10⁶ MJ/safra	10,03	17,66	7,57	0,69	42,48
Biobutanol	x 10⁶ MJ/safra	177,38	312,39	133,84	12,14	751,18
Acetona	x 10⁶ MJ/safra	41,95	73,88	31,65	2,87	177,66
Gasolina	x 10⁶ MJ/safra	345,07	36,90	13,77	811,26	506,78
Diesel	x 10⁶ MJ/safra	324,59	34,71	12,95	763,12	476,72
Cera	x 10⁶ MJ/safra	183,38	19,61	7,32	431,13	269,32
Graxa	x 10⁶ MJ/safra	72,60	7,76	2,90	170,69	106,63

Fonte: Elaboração do autor

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOUBAKER, S.; OMRI, A. How does renewable energy contribute to the growth versus environment debate? *Resources Policy*, v. 79, p. 103045, 2022.
- [2] UN Climate Change Conference UK 2021; **COP26 Goals**; 2021; Disponível em: <<https://ukcop26.org/cop26-goals/>>; Acesso em: 01/02/2022.
- [3] FREITAS, J. V. et al. Sugarcane biorefineries: potential opportunities towards shifting from wastes to products. *Industrial Crops and Products*, v. 172, p. 114057, 2021.
- [4] EPE [Empresa de Pesquisa Energética]; **Balanço Energético Nacional (BEN) 2022: Ano base 2021**, 2022. Disponível em < <https://ben.epe.gov.br> >. Acesso em mar/2023.
- [5] MORALES, J. E. R. "Convergence, conflict and the historical transition of bioenergy for transport in Brazil: The political economy of governance and institutional change", *Energy Research & Social Science*, v. 44, p. 324–335, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.05.031>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214629618305346>.
- [6] MARTINELLI, F. S., FREUDENBERGER, L. B., STEIN, G., *et al.* "Will Brazil's push for low-carbon biofuels contribute to achieving the SDGs? A systematic expert-based assessment", *Cleaner Environmental Systems*, v. 5, p. 100075, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2022.100075>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266678942200006X>.
- [7] GRANGEIA, C., SANTOS, L., LAZARO, L. L. B. "The Brazilian biofuel policy (RenovaBio) and its uncertainties: An assessment of technical, socioeconomic and institutional aspects", *Energy Conversion and Management: X*, v. 13, p. 100156, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100156>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590174521000817>.

- [8] DA SILVA, T. B., BAPTISTA, P., SANTOS SILVA, C. A., *et al.* "The use of alternative fuels to mitigate climate change impacts in the transportation sector in Rio de Janeiro, Brazil", **Transportation Research Procedia**, v. 62, p. 752–759, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2022.02.093>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352146522002204>.
- [9] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. "**Resolucao CNPE nº08/2020**", n. D, p. 2020. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/arquivos/2020/resolucao_8_cnpe_metas_compulsorias.pdf
- [10] BRESSANIN, J. M., GUIMARÃES, H. R., CHAGAS, M. F., *et al.* "Advanced technologies for electricity production in the sugarcane value chain are a strategic option in a carbon reward policy context", **Energy Policy**, v. 159, p. 112637, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2021.112637>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421521005024>.
- [11] GONÇALVES, F., PERNA, R., LOPES, E., *et al.* "Strategies to improve the environmental efficiency and the profitability of sugarcane mills", **Biomass and Bioenergy**, v. 148, p. 106052, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106052>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953421000891>.
- [12] TRINDADE, A. B., PALACIO, J. C. E., GONZÁLEZ, A. M., *et al.* "Advanced exergy analysis and environmental assesment of the steam cycle of an incineration system of municipal solid waste with energy recovery", **Energy Conversion and Management**, v. 157, p. 195–214, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.083>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417311354>.
- [13] LAZARO, L. L. B., GIATTI, L. L., OLIVEIRA, J. A. P. "Water-energy-food nexus approach at the core of businesses – How businesses in the bioenergy sector in Brazil are responding to integrated challenges?", **Journal of Cleaner Production**, v. 303, p. 127102, 2021. DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127102>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621013214>.
- [14] ANEEL, Matriz de energia elétrica. BIG– Banco de Informações de Geração, 2014.
- [15] MIRAN, A. Z., NEMATİ, A., YARI, M. "Performance analysis and exergoeconomic evaluation of a TRC system enhanced by a dedicated mechanical subcooling", **Energy Conversion and Management**, v. 197, p. 111890, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111890>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890419308726>.
- [16] ESCOBAR, J. C., LORA, E. S., VENTURINI, O. J., *et al.* "Biofuels: Environment, technology and food security", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6, p. 1275–1287, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032108001329>.
- [17] HANSEN, M. A. T., KRISTENSEN, J. B., FELBY, C., *et al.* Pretreatment and enzymatic hydrolysis of wheat straw (*Triticum aestivum* L.) – The impact of lignin relocation and plant tissues on enzymatic accessibility. **Bioresource Technology**, 102(3), 2804–2811. 2011. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.10.030>
- [18] SZARGUT, J; MORRIS, D.R; STEWARD, F.R. **Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical process**. New York, Hemisphere Publishing Co, 1988.
- [19] LORA, E.E.S; TEIXEIRA, F.N. Energia e meio ambiente. Em: Milton Marques, Jamil Haddad, André Ramon Silva Martins. (Org.). **Conservação de energia: Eficiência energética de instalações e equipamentos**, v. 1, Itajubá: UNIFEI, 2001.
- [20] CORAL, D.S.O. 2009. Indicadores Técnicos - Econômicos das Rotas Termoquímica e Bioquímica para a Obtenção de Biocombustíveis Utilizando Bagaço de Cana para as Condições Brasileiras. **Dissertação submetida ao**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá. Itajubá-MG, 2009.

- [21] CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), 2022. Perfil do setor de açúcar e álcool no Brasil, CONAB. Ângelo Bressan Filho e Roberto Alves de Andrade, organizadores. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Brasil, 2011.

- [22] DANTAS, D.N. Uso da biomassa da cana de açúcar para geração de energia elétrica: análise energética, exergética, e ambiental de sistemas de cogeração em sucroalcooleiras do interior paulista. **Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental** como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências da Universidade de São Paulo. São Carlos-SP, 2010.

- [23] KOTAS, T. J., JASSIM, R. K. “Costing of exergy flows in the thermoeconomic optimisation of the geometry of rotary regenerators”. **Proceedings of ENSEC '93**, pp. 313-22. 1995

- [24] KAMM, B; KAMM. M. International Biorefinery Systems. Pure Appl. **Chem.**, Vol. 79, nº 11, pp. 1983 – 1997, 2007.

- [25] IEA. The role of industry in a transition towards the BioEconomy (BE) in relation to biorefinery. **Workshop i-SUP2014, IEA Bioenergy, Task 42 Biorefining**, Antwerp, Belgium. Wednesday afternoon 3 September 2014.

- [26] ISHIYAMA, E. M.; PATERSON, W. R. Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process. **AIChE Journal**, 57(11), 3199–3209, 2011.

- [27] JUNIOR, J.C.F. Análise Otimizada De Alternativas De Biorrefinarias Sucroalcooleiras Brasileiras, **Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica** como parte dos requisitos para obtenção do

Título de Mestre em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá. Itajubá-MG, 2017.

- [28] BNDES. Bioetanol de cana de açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável.– 1ª ed. Rio de Janeiro, RJ. **Organização BNDES & CGEE**. 316 p, 2008.
- [29] SEABRA, J. E. A.; TAO, L.; CHUM, H. L.; MACEDO, I. C. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. **Biomass and Bioenergy**, 34(8), 1065–1078, 2013.
- [30] HASSUNAI, S. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. C. Biomass power generation - Sugar cane bagasse and trash. Piracicaba, SP, Brasil: PNUD - CTC, 2005.
- [31] WALTER, A.; ENSINAS, A. V. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. **Energy**, 35(2), 874–879, 2010.
- [32] HIGMAN, C. State of the Gasification Industry: Worldwide Gasification Database 2015 Update. **Gasification Technologies Conference**. Colorado Springs, 14 October 2015.
- [33] DAHLQUIST, E. Technologies for converting biomass to useful energy: combustion, gasification, pyrolysis, torrefaction and fermentation. **Sustainable energy developments**, v. 4. CRC Press, 520 p. ISBN 9780415620888, 2013.
- [34] KAN, T., STREZOV, V., EVANS, T., HE, J., KUMAR, R., et al. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 134, 110305. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110305>
- [35] KIRKELS, A. F., VERBONG, G. P. J. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15(1):471–481, 2011.

- [36] MOLINO, A., CHIANESE, S., & MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v 25, pp 10-25, 2016.
- [37] STRANDBERG, M. From torrefaction to gasification - Pilot scale studies for upgrading of biomass. **Tese de Doutorado**. Umeå University, Umeå, Sweden, 2015.
- [38] PACH, M.; ZANZI, R.; BJÖRNBOM, E. Torrefied Biomass a Substitute for Wood and Charcoal. **6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization**, Kuala Lumpur, Malasia.: 2002.
- [39] TOLMASQUIM, M. T. **Geração de Energia Elétrica no Brasil**. 1a ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Editora Interciência, 2005.
- [40] MORAN, M.J. e SHAPIRO, H.N., 2002. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**, 4ª edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- [41] VALERO, A.; Thermoeconomics: **The Meeting Point of thermodynamics, Economics and Ecology in Second Law Analysis of Energy Systems: Towards the 21 st Century**, pp. 293-305, Roma. 1995
- [42] VALERO, A., LOZANO, M.A., SERRA, L., TORRES, C. Application of the exergetic cost theory to the CGAM problem. **Energy**, vol. 19, Issue 3, 1994, pp. 365-381. 1994
- [43] LORA, E. E. S.; ROCHA, M. H.; PALACIO, J. C. E.; VENTURINI, O. J.; RENÓ, M. L. G.; ALMAZÁN, O. The Sugar and alcohol industry in biofuels and cogeneration era: a paradigm change (part I), **XXVIII Congress of the International Society of Sugar Cane Technologists**, Sao Paulo, Brazil, 24–27 June 2013a.
- [44] CGEE Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - Química verde no Brasil: 2010-2030 – Edição revista e atualizada, Brasília - DF, 2010.

- [45] OJEDA, K., SÁNCHEZ, E., EL-HALWAGI, M., KAFAROV, V. Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass : Comparison of SHF , SSF and SSCF pathways. **Chemical Engineering Journal**, 176–177, 195–201, 2011.
- [46] HEYNE, S.; HARVEY, S. Production of Synthetic Natural Gas from biomass – process integrated drying. **22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS)**. Foz do Iguacu, Brazil, 1877–1886, 2009.
- [47] LEE, S. **Alternative Fuels (Applied Energy Technology Series)**. 1^a ed. Boca Raton, FL, United States of America: CRC Press, 1996.
- [48] PALACIOS-BERECHE, R. et al. Exergetic analysis of the integrated first and second-generation ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 62, p. 46-61. 2013.
- [49] SOUZA, G.F. Avaliação termodinâmica e econômica de alternativas de diversificação da produção no setor sucroalcooleiro brasileiro, **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. Itajubá-MG, 2013.
- [50] ROCHA, M. H.; LORA, E. E. S.; HORTA, L. A. N.; ALMAZÁN, O. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions : A meta-analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 37, 435–459, 2014.
- [51] RENÓ M. L. G.; LORA, E. E. S.; PALACIO, J. C. E.; VENTURINI, O. J.; BUSHGEISTER, J.; ALMAZAN, O. A LCA (life cycle assessment) of the methanol production from sugarcane bagasse. **Energy**, 36(6), 3716–3726, 2011.
- [52] OLIVÉRIO J. L.; BARREIRA, S. T.; RANGEL, S. C. P. **Integrated biodiesel production in Barralcool sugar and alcohol mill**. p.661-678. Em: Luis Augusto Barbosa Cortez (Coord.). Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014

- [53] COSTA, J.E.L. Análise Termodinâmica para o Acréscimo da Geração de Eletricidade no Setor Sucroalcooleiro Brasileiro. **Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica** como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá. Itajubá-MG, 2017.
- [54] DINCER, C. ZAMFIRESCU. Sustainable energy systems and applications Springer, New York 2011. **World Meteorological Organization - WMO. Statement on the State of the Global Climate in 2016 2017**
- [55] PAPAPOSTOLOU Ch, MINOYIANNIS M, KONDILI E. Biomass supply chain development in Greece with special focus on the utilization of biomass residues. **1st Olympus international conference on supply chains**, 1–2 October, Katerini, Greece; 2010.
- [56] P. KAPARAJU, M. SERRANO, A.B. THOMSEN, P. KONGJAN, I. ANGELID AKI Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept Bioresour. **Technol.**, 100 (2009), pp. 2562-2568
- [57] AGHBASHLO, M., ROSEN, M. A. Consolidating exergoeconomic and exergoenvironmental analyses using the emergy concept for better understanding energy conversion systems. **J. Clean. Prod.**, 172 (2018), pp. 696-708
- [58] AGHBASHLO, M., ROSEN, M. A. Exergoeconoenvironmental analysis as a new concept for developing thermodynamically, economically, and environmentally sound energy conversion systems. **J. Clean. Prod.**, 187 (2018), pp. 190.
- [59] SANCHES, G. M., BORDONAL, R. de O., MAGALHÃES, P. S. G., et al. Towards greater sustainability of sugarcane production by precision agriculture to meet ethanol demands in south-central Brazil based on a life cycle assessment. **Biosystems Engineering**, 229, 57–68. 2023. <https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2023.03.013>

- [60] MESA, L., MARTÍNEZ, Y., González, E. Ethanol production from sugarcane straw using different configurations of fermentation and techno-economical evaluation of the best schemes. **Renewable Energy**, 156, 377–388. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.04.091>
- [61] ZHAI, P., Li, Y., WANG, M., LIU, J., CAO, Z., et al. Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer-Tropsch route. **Chem**, 7(11), 3027–3051. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2021.08.019>
- [62] RODIONOVA, I. A., ZHANG, Z., MEHLA, J., GOODACRE, N., et al. The phosphocarrier protein HPr of the bacterial phosphotransferase system globally regulates energy metabolism by directly interacting with multiple enzymes in *Escherichia coli*. **Journal of Biological Chemistry**, 292(34), 14250–14257. 2017. <https://doi.org/10.1074/JBC.M117.7952>
- [63] GNANSOUNOU, E. Assessing the sustainability of biofuels: A logic-based model. **Energy**, 36(4), 2089–2096. 2011. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2010.04.027>
- [64] MARCOS, F. C. C., SILVEIRA, N. M., MOKOCHINSKI, J. B., SAWAYA, A. C. H. F., et al. Drought tolerance of sugarcane is improved by previous exposure to water deficit. **Journal of Plant Physiology**, 223, 9–18. 2018. <https://doi.org/10.1016/J.JPLPH.2018.02.001>
- [65] BUCHSPIES, B., KALTSCHMITT, M., NEULING, U. Potential changes in GHG emissions arising from the introduction of biorefineries combining biofuel and electrofuel production within the European Union – A location specific assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 134, 110395. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110395>
- [66] SALADINI, F., PATRIZI, N., PULSELLI, F. M., MARCHETTINI, N. Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 66, 221–227. 2016. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.07.073>

- [67] TAGHIZADEH-ALISARAEI, A., MOTEVALI, A., GHOBADIAN, B. Ethanol production from date wastes: Adapted technologies, challenges, and global potential. **Renewable Energy**, 143, 1094–1110. 2019. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.05.048>
- [68] ÚNICA – União da indústria de cana de açúcar. Balanço de atividades. 2019. Disponível em <https://unica.com.br/wp-content/uploads/2019/06/Relatorio-Atividades-201213-a-201819.pdf>
- [69] KANG, K. E., JEONG, J. S., KIM, Y., MIN, J., MOON, S. K. Development and economic analysis of bioethanol production facilities using lignocellulosic biomass. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 128(4), 475–479. 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOSEC.2019.04.004>
- [70] NEXANTECA – the Energy and Chemicals Advisory company. 2007. Disponível em <https://www.nexanteca.com/reports/oxo-alcohols-1>
- [71] VIEIRA, C. F. dos S., CODOGNO, M. C., MAUGERI Filho, F., MACIEL FILHO, R., MARIANO, A. P. Sugarcane bagasse hydrolysates as feedstock to produce the isopropanol-butanol-ethanol fuel mixture: Effect of lactic acid derived from microbial contamination on *Clostridium beijerinckii* DSM 6423. **Bioresource Technology**, 319, 124140. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.124140>
- [72] YADAV, S., SINGH, V., MAHATA, C., DAS, D. Optimization for simultaneous enhancement of biobutanol and biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46(5), 3726–3741. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.10.267>
- [73] MARCHESE, M., GIGLIO, E., SANTARELLI, M., LANZINI, A. Energy performance of Power-to-Liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies. **Energy**

- Conversion and Management**, **X**, **6**, 100041. 2020.
<https://doi.org/10.1016/J.ECMX.2020.100041>
- [74] PRASAD, R. K., CHATTERJEE, S., MAZUMDER, P. B., GUPTA, S. K., et al. Bioethanol production from waste lignocelluloses: A review on microbial degradation potential. **Chemosphere**, **231**, 588–606. 2019.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.05.142>
- [75] BATLLE, E. A. O., JULIO, A. A. V., SANTIAGO, Y. C., PALÁCIO, J. C. E., BORTONI, E. D. C., NOGUEIRA, L. A. H., DIAS, M. V. X., GONZÁLEZ, A. M. Brazilian integrated oilpalm-sugarcane biorefinery: An energetic, exergetic, economic, and environmental (4E) assessment. **Energy Conversion and Management**, **268**, 116066. 2022.
<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2022.116066>
- [76] NOVACANA – As usinas de açúcar e etanol do Brasi. 2017. Disponível em https://www.novacana.com/usinas_brasil
- [77] EMBRAPA – Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar. 2016. Disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/1249/zoneamento-agroecologico-da-cana-de-acucar>
- [78] TIJMENSEN, M. J. A., FAAIJ, A. P. C., HAMELINCK, C. N., et al. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, **23(2)**, 129–152. 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00037-5)
- [79] BOUBAULT, A., HO, C. K., HALL, A., LAMBERT, T. N., et al. Levelized cost of energy (LCOE) metric to characterize solar absorber coatings for the CSP industry. **Renewable Energy**, **85**, 472–483. 2016.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2015.06.059>
- [80] CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, **51(7)**, 1412–1421. 2010. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2010.01.015>

- [81] DEMIRBAS, M. F., BALAT, M., BALAT, H. Biowastes-to-biofuels. **Energy Conversion and Management**, 52(4), 1815–1828. 2011. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2010.10.041>
- [82] PARAJULI, R., DALGAARD, T., JØRGENSEN, U., ADAMSEN, A. P. S., et al. Biorefining in the prevailing energy and materials crisis: a review of sustainable pathways for biorefinery value chains and sustainability assessment methodologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 43, 244–263. 2015. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.11.041>
- [83] **BIOMASSA – LGE**. Unicamp.br. Disponível em: <https://www.lge.ibi.unicamp.br/pesquisas/biomassa/>. Acesso em: 19 jul. 2024.
- [84] RIBEIRO, Larissa COUTO PROENÇA. *PRODUÇÃO DE BUTANOL POR Clostridium Beijerinckii NRRL B 598 A PARTIR DE MATÉRIAS PRIMAS AGROINDUSTRIAIS*. 2019. 2019. Disponível em: <http://epqb.eq.ufrj.br/download/producao-de-butanol-por-clostridium-beijerinckii-nrrl-b-598-a-partir-de-coprodutos-agroindustriais.pdf>. Acesso em: dez. 2023.
- [85] MOOSAVIAN, SEYED FARHAN; BORZUEI, D.; AHMADI, A. Energy, exergy, environmental and economic analysis of the parabolic solar collector with life cycle assessment for different climate conditions. **Renewable Energy**, v. 165, p. 301–320, 2021.
- [86] Silva, R. N. da, & Lima, F. E. de. (2020). Estudo do impacto do teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar em sistemas de cogeração. *Revista Geama*, 6(2), 25–33. Recuperado de <https://www.journals.ufrpe.br/index.php/geama/article/view/3029>
- [87] MÉNDEZ, C. I.; ANCHEYTA, J. Kinetic models for Fischer-Tropsch synthesis for the production of clean fuels. **Catalysis Today**, v. 353, p. 3–16, ago. 2020.