

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
RODRIGO ORGEDA DA SILVA

**ESTRATÉGIAS PARA MITIGAÇÃO DE IMPACTOS ECONÔMICO E
AMBIENTAL GERADOS PELA VINHAÇA EM DESTILARIAS DE ETANOL**

Maringá

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

RODRIGO ORGEDA DA SILVA

**ESTRATÉGIAS PARA MITIGAÇÃO DE IMPACTOS ECONÔMICO E
AMBIENTAL GERADOS PELA VINHAÇA EM DESTILARIAS DE ETANOL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos parciais necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Coorientador: Prof. Dr. Oswaldo C. da Motta Lima

Maringá

Junho, 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S586e Silva, Rodrigo Orgeda da
Estratégias para mitigação de impactos econômico e ambiental gerados pela vinhaça em destilarias de etanol / Rodrigo Orgeda da Silva. -- Maringá, 2017. 122 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
Coorientador: Prof. Dr. Oswaldo C. da Motta Lima.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

1. Etanol - Cana-de-açúcar - Sistema industrial. 2. Simulação de processos - Aspen Hysys - aquecimento direto e indireto. 3. Bioetanol - Vinhaça - Redução. 4. Vinhaça - Análise econômica. 5. Vinhaça - Avaliação do ciclo de vida. 6. Otimização multi-objetivo. 7. Biorrefinaria - Conceito. 8. Metanol - Reforma do metano. 9. Biogás - Digestão anaeróbia - Vinhaça. 10. Simulação de processos - Aspen Plus. I. Jorge, Luiz Mario de Matos, orient. II. Lima, Oswaldo Curty da Motta, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Doutorado em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 661

GVS-003787

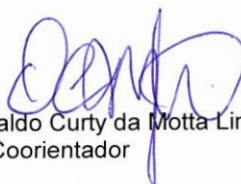
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Rodrigo Orgeda da Silva perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 30 de junho de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Orientador/Presidente




Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima
Coorientador



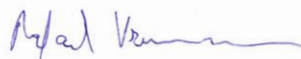
Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria
Membro



Prof. Dr. Rafael Oliveira Defendi
Membro



Prof. Dr. Paulo Roberto Paraiso
Membro



Prof. Dr. Rafael Krummenauer
Membro

A função objetivo da vida é ser feliz, sendo o respeito a atmosfera alheia nossa principal restrição.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Luiz Mario pelos conselhos, paciência e inteligência emocional que levarei como inspiração para a minha vida. Obrigado por ter se tornado um amigo e, mais importante, por acreditar em mim quando nem mesmo eu acreditava. Não posso negar que meu orientador tem o coração forte, pois viveu fortes emoções me orientando durante esses quatro anos.

Ao meu coorientador Oswaldo pelas conversas, pela confiança e pelo apoio que me deu quando decidi me graduar também em Engenharia Química. É inspiradora essa visão macro e sempre progressista de que educação não é só repassar conhecimento técnico aos alunos, mas, também, de criar oportunidades para que cada aluno se desenvolva de maneira individual.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho Vandrê Tiski, Lucas Bonfim e Henryck Yoshi pela imensurável contribuição nesta tese, bem como nos artigos científicos desenvolvidos. Agradeço a motivação que me deram, que culminou em um sentimento de amor pela Engenharia Química. Sem eles não sei dizer se teria produzido tudo o que produzi.

Ao grupo de pesquisa em avaliação de ciclo de vida Rodrigo Camilo, Diogo Heron, Jean Marinozi e Lucas Bonfim pela dedicação em discutir assuntos complexos relacionados a impactos ambientais, que acabou por contribuir muito na estrutura do meu trabalho.

À Márcia Galvão pela prestação de um trabalho impecável, por fazer as coisas acontecerem quando elas não pareciam possível e agradeço por sempre me receber com um caloroso e encantador sorriso no rosto.

À agência brasileira de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro prestado por meio da concessão de bolsas de estudo no Brasil. e na Espanha, que possibilitou a realização deste trabalho e o período de doutorado sanduíche na Universidade de Rovira i Virgili. Em contrapartida, deixo aqui minha insatisfação em relação ao atual cenário da ciência e tecnologia, que sofreu cortes orçamentários de mais de 40% neste ano, inviabilizando o ajuste do valor das bolsas de pós-graduação no Brasil, que está cada vez mais defasado.

Aos meus orientadores da Espanha Laureano Jiménez e Carmen Torres pelos ensinamentos, abertura para participar de um grupo de pesquisa de ponta e por me incentivarem a ver o mundo e a pesquisa além daquilo que eu conseguia ver. Agradeço a oportunidade de me fazerem explorar um potencial e sair da minha zona de conforto.

Aos amigos Vittor Zancanela e Ricardo Lima pela amizade e parceria de aventuras. Agradeço a paciência que tiveram em meus momentos de dúvidas em relação ao futuro profissional, por me ajudarem a carregar um fardo que nem sempre é fácil carregar sozinho, pelos momentos de fuga e por fazerem parte do ano mais importante da minha vida.

À minha família pelo entendimento que o caminho que eu estava traçando era diferente do que eles projetaram, pela compreensão de ter um integrante da família aventureiro e por saber que a distância não diminui o amor e cumplicidade que tenho por todos eles.

ESTRATÉGIAS PARA MITIGAÇÃO DE IMPACTOS ECONÔMICO E AMBIENTAL GERADOS PELA VINHAÇA EM DESTILARIAS DE ETANOL

AUTOR: RODRIGO ORGEDA DA SILVA

ORIENTADOR: LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

COORIENTADOR: OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA

Exame de Qualificação de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, apresentada em 30 de junho de 2017. 121 p.

RESUMO

O processamento de biocombustíveis a partir de cana-de-açúcar tem sido um dos setores mais estratégicos e importantes da economia brasileira nas últimas décadas. Este setor tem aumentado sua atividade constantemente, impulsionando todas as atividades relacionadas com a cana-de-açúcar. A produção de etanol é diretamente proporcional à produção de vinhaça (efluente líquido de processo de destilação), produzindo até 16 litros de vinhaça por litro de etanol. A vinhaça é rica em minerais e é comumente usada para irrigar plantação de cana-de-açúcar, conhecida como fertirrigação; no entanto, se produzida em excesso, traz problemas ambientais e econômicos. A fim de reduzir tais problemas, duas estratégias foram adotadas. A primeira utilizando menor custo de capital, porém com maior chance de ser executada, e a segunda com maior custo de capital e, conseqüentemente, maior retorno sobre o investimento. No primeiro trabalho, a operação de destilação da destilaria de etanol COCAFÉ, utilizando aquecimento direto, foi comparada com o uso de aquecimento indireto, analisando o efeito da fertirrigação. Os resultados mostraram que a substituição proposta diminui aproximadamente 15% da quantidade da vinhaça. Além disso, como as modificações não alteraram os fluxos de saída, tal renovação pode ser feita sem alterações operacionais adicionais que possam afetar a produtividade. A avaliação ambiental apresentou resultados positivos, mostrando que a nova configuração pode reduzir todas as 18 categorias de impacto ambiental avaliadas. Do ponto de vista econômico, a planta também poderia ter maiores lucros, apresentando um período de retorno do investimento de 3,57 anos. Finalmente, o novo sistema melhorado foi tratado como

um problema de otimização multiobjetivo e resolvido usando o método de soma ponderada para obter a fronteira de Pareto, fornecendo soluções ótimas que equilibrem esses objetivos conflitantes (econômicos e ambientais), indicando que a categoria de impacto analisada pode ser ainda mais reduzido com um efeito marginal no custo. No segundo trabalho, uma planta de metanol a partir de vinhaça, via digestão anaeróbia e reforma a vapor de metano, foi proposta. Os resultados mostraram a viabilidade técnica da planta, utilizando apenas 6% de todo o potencial de vinhaça gerado pela destilaria. Além disso, a produção de gás de síntese a partir de biogás se mostrou 41% menor que a da rota de produção a partir de gás natural uma vez que o processo proposto utiliza uma coluna de destilação a menos por não haver hidrocarbonetos na corrente de biogás, indicando que este processo pode ser também viável em termos de custos de produção. É importante ressaltar que apenas a estimativa dos custos de investimentos foi realizada, o que significa que para uma completa análise econômica é preciso otimizar os parâmetros operacionais, estimar os custos de produção e, finalmente, estimar a viabilidade econômica do projeto.

Palavras-chave: Etanol; Redução de vinhaça; Simulação de processos; Análise econômica; Avaliação de ciclo de vida; Biometanol.

STRATEGIES FOR MITIGATION OF ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL IMPACTS GENERATED BY VINASSE IN ETHANOL DISTILLERIES

AUTHOR: RODRIGO ORGEDA DA SILVA

SUPERVISOR: LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

CO-SUPERVISOR: OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA

ABSTRACT

Sugarcane biofuel processing has been one of the most important and strategic sectors in the Brazilian economy during the last decades. This sector has steadily increased its activity, propelling all sugarcane-related activities. The ethanol production is directly proportional to the production of vinasse (liquid wastewater of the distillation process), producing up to 16 liters of vinasse per liter of ethanol. Vinasse is rich in minerals and is commonly used to irrigate sugarcane plantation, known as fertirrigation; nevertheless, if produced in excess, it brings environmental and economic problems. In the first work, the distillation operation of the COCAFÉ ethanol distillery, using direct heating, was compared with the use of indirect heating, analyzing the effect of fertirrigation. Results showed that the replacement proposed decreases approximately 15% of the vinasse quantity. Moreover, as the modifications did not change the outlet flowrates, such revamping might be done without additional operational changes that might affect the productivity. The environmental evaluation presented positive results, showing that the new configuration may decrease all eighteen environmental impacts categories assessed. From an economic perspective, the plant could also have higher profits, presenting a payback period of 3.57 years. Finally, the new improved system was treated as a multi-objective optimization problem and it was solved by using the weighted sum method to obtain the Pareto frontier, providing the optimal solutions that balance those conflicting objectives (economical and environmental), indicating that the environmental impact category analyzed can be further reduced with a marginal effect in the cost. In the second work, a methanol plant from vinasse, via anaerobic digestion and steam reforming of methane, was proposed. The results showed the technical viability of the plant, using only 6% of all the vinasse potential generated by the distillery. In addition, the production of synthesis gas from biogas was 41% lower than that of the production route from natural gas since the proposed process uses one less distillation

column because there are no hydrocarbons in the biogas stream, indicating that this process may also be viable in terms of production costs. It is important to note that only the estimation of investment costs has been performed, which means that for a complete economic analysis it is necessary to optimize operational parameters, estimate production costs and finally estimate the economic viability of the project.

Keywords: Ethanol; Vinasse reduction; Simulation of processes; Economic analysis; Life cycle assessment; Bio-methanol.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1.1 Produção brasileira de etanol total de 2012 a 2016..... | 14 |
| Figura 2.1 Diagrama de blocos de uma planta anexa..... | 21 |
| Figura 2.2 Esquema de evaporador para concentração de caldo de cana-de-açúcar..... | 22 |
| Figura 2.3 Coluna de destilação operando com refeedor: (A) parcial tipo Kettle e (B) total tipo Termosifão. | 29 |
| Figura 2.4 Representação esquemática genérica de um ciclo de vida de um produto. | 41 |
| Figura 2.5 Fases da ACV..... | 42 |
| Figura 2.6 Ilustração de ponto de joelho baseado no ângulo reflexo. | 50 |
| Figura 2.7 Sistema de evaporação COCAFÉ. | 53 |
| Figura 2.8 Sistema de destilação COCAFÉ. | 54 |
| Figura 2.9 Diagrama de fluxo do procedimento automatizado para a avaliação ambiental e econômica baseada na modelagem de processos. | 57 |
| Figura 2.10 Esquema do cenário para a ACV..... | 60 |
| Figura 2.11 Algoritmo da metodologia proposta..... | 66 |
| Figura 2.12 Simulação integrada do processo de produção de álcool hidratado a partir de cana-de-açúcar da usina COCAFÉ com a fronteira do sistema analisada. | 71 |
| Figura 2.13 Comparação dos impactos normalizados para as alternativas do processo DSI e UR seguindo a metodologia ReCiPe..... | 74 |
| Figura 2.14 Conjunto de soluções ótimas de Pareto considerando as perspectivas de mudança climática <i>versus</i> custo total anualizado. | 76 |
| Figura 3.1 Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. | 80 |
| Figura 3.2 Plataforma química do metanol..... | 88 |
| Figura 3.3 Demanda mundial de metanol em 2015 por uso final. | 91 |
| Figura 3.4 Visão geral da planta proposta de metanol acoplada a destilaria de etanol. | 93 |
| Figura 3.5 Simulação do processo de produção de etanol da destilaria <i>Nova Produtiva</i> | 99 |
| Figura 3.6 Efeito da variação da vazão de solvente na composição do biometano..... | 101 |
| Figura 3.7 PFD em Aspen Hysys v8.8 da produção de gás de síntese a partir de biogás de vinhaça..... | 102 |
| Figura 3.8 Efeito da variação da vazão de vapor na composição de gás de síntese..... | 103 |
| Figura 3.9 PFD em Aspen Plus v8.8 da produção de metanol a partir de gás de síntese..... | 106 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.1 Composição e rendimento de vinhaça de diferentes fontes de açúcar..... | 25 |
| Tabela 2.2 Tratamento de vinhaça e remoção de cor e DQO..... | 27 |
| Tabela 2.3 Componentes base para CEPCI..... | 33 |
| Tabela 2.4 Fatores que afetam o custo de fabricação para um produto químico | 35 |
| Tabela 2.5 Categorias de impacto a nível <i>midpoint</i> do método ReCiPe | 45 |
| Tabela 2.6 Fatores de emissão resultantes da fertilização mineral..... | 60 |
| Tabela 2.7 Comparação entre injeção direta de vapor e uso de refulvador..... | 72 |
| Tabela 2.8 Custos de capital e operacional para as alternativas analisadas. | 73 |
| Tabela 2.9 Comparação entre a operação atual e os resultados ótimos obtidos..... | 77 |
| Tabela 3.1 Padrões de qualidade de biometano e composição de biogás..... | 81 |
| Tabela 3.2 Comparação das tecnologias de geração de gás de síntese a partir de gás natural. | 85 |
| Tabela 3.3 Parâmetros cinéticos para as reações utilizadas..... | 96 |
| Tabela 3.4 Valores de saída utilizados na validação da simulação e erro associado. | 100 |
| Tabela 3.5 Resultado dos fluxos de processo da produção de gás de síntese..... | 104 |
| Tabela 3.6 Descrição dos custos de investimento das etapas de processo de produção de metanol a partir de vinhaça..... | 107 |

SUMÁRIO

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 Produção Brasileira de Etanol | 14 |
| 1.2 Objetivos da Pesquisa..... | 15 |
| 1.3 Estrutura da Tese | 16 |
| 2. ANÁLISE INTEGRADA DE UM SISTEMA INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ETANOL POR AQUECIMENTO DIRETO E INDIRETO | 18 |
| 2.1 Revisão Bibliográfica..... | 18 |
| 2.1.1 Aspectos do Processamento de Cana-de-açúcar no Brasil..... | 18 |
| 2.1.2 Políticas de Incentivo ao Setor Sucroalcooleiro..... | 19 |
| 2.1.3 Cenários de Processamento Industrial de Cana-de-Açúcar..... | 20 |
| 2.1.4 Caracterização da Vinhaça | 24 |
| 2.1.5 Alternativas Para Uso e Tratamento da Vinhaça..... | 27 |
| 2.1.6 Trocadores de Calor | 28 |
| 2.1.7 Simulação de Processos..... | 30 |
| 2.1.8 Engenharia Econômica..... | 31 |
| 2.1.9 Avaliação do Ciclo de Vida..... | 40 |
| 2.1.10 Otimização Multiobjetivo..... | 47 |
| 2.2 Metodologia..... | 52 |
| 2.2.1 Processo Industrial de Produção de Etanol Hidratado da Destilaria COCAFÉ | 52 |
| 2.2.2 Declaração do Problema..... | 56 |
| 2.2.3 Estudo Comparativo das Alternativas de Processo | 57 |
| 2.2.4 Formulação Matemática | 61 |
| 2.2.5 Procedimento de Solução | 66 |
| 2.3 Resultados e discussão | 68 |
| 2.3.1 Simulação Integrada da Destilaria COCAFÉ..... | 68 |
| 2.3.2 Comparação das alternativas de processo | 72 |
| 2.3.3 A Fronteira de Pareto | 76 |
| 2.4 Conclusões Parciais..... | 78 |
| 3. VIABILIDADE TECNOLÓGICA E ESTIMATIVA DE CUSTO DE INVESTIMENTO DE SÍNTESE DE METANOL A PARTIR DE VINHAÇA | 79 |
| 3.1 Revisão Bibliográfica..... | 79 |
| 3.1.1 Digestão Anaeróbia | 79 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.2 Reforma do Metano e Produção de Gás de Síntese..... | 83 |
| 3.1.3 Metanol: Características, Síntese e Mercado | 87 |
| 3.2 Metodologia..... | 91 |
| 3.2.1 Declaração do Problema..... | 91 |
| 3.2.2 Abordagens e Suposições das Simulações | 92 |
| 3.2.3 Análise Econômica..... | 97 |
| 3.3 Resultados e Discussão | 98 |
| 3.3.1 Simulação e validação da destilaria de etanol hidratado Nova Produtiva..... | 98 |
| 3.3.2 Simulação da planta de gás de síntese a partir de biogás da vinhaça..... | 100 |
| 3.3.3 Simulação da planta de metanol a partir de gás de síntese..... | 104 |
| 3.3.4 Análise Econômica..... | 107 |
| 3.4 Conclusões Parciais | 108 |
| 4. CONCLUSÕES GERAIS | 109 |
| 4.1 Principais Contribuições do Trabalho | 109 |
| 4.2 Publicações Realizadas..... | 110 |
| REFERÊNCIAS..... | 112 |

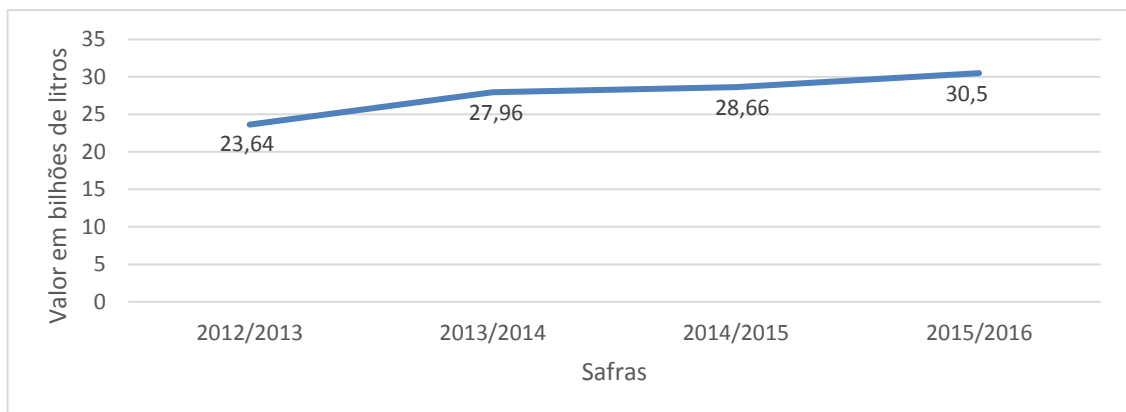
1. INTRODUÇÃO

1.1 Produção Brasileira de Etanol

A flutuação do preço do petróleo e as consequências ambientais positivas de combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis, em comparação com os combustíveis fósseis, impulsionam a expansão da produção mundial de biocombustíveis (DEMIRBAS, 2011). Do ponto de vista ambiental, a substituição de combustíveis fósseis por etanol reduz as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera e fornece outros positivos impactos ambientais, econômicos e sociais (MACEDO; SEABRA; SILVA, 2008). Ademais, a expansão do consumo de etanol devido ao crescimento da frota de veículos leves, principalmente carros *flex fuels*, e ao aumento de exportações abriu novas oportunidades para o crescimento industrial com vários grupos comerciais investindo nas destilarias do Brasil (CHADDAD, 2010).

O Brasil é o maior produtor mundial de etanol a partir de cana-de-açúcar e pioneiro em seu uso como combustível (UNICA e APEX BRASIL, 2017). A Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), no âmbito de acordo de cooperação com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), promove levantamentos da safra brasileira de cana-de-açúcar e de seu processamento. Tais levantamentos têm o propósito fornecer informações que auxiliem o governo federal a gerir políticas públicas voltadas para o setor sucroalcooleiro, além de prover dados importantes para o próprio setor. A Figura 1.1 apresenta o resultado da produção de etanol total (hidratado e anidro) das safras de 2012 a 2016, mostrando que o setor sucroalcooleiro tem aumentado constantemente sua atividade, impulsionando todas as atividades relacionadas à ela.

Figura 1.1 Produção brasileira de etanol total de 2012 a 2016



Fonte: Conab, 2017.

O processamento de biocombustíveis a partir de cana-de-açúcar tem sido um dos setores mais importantes e estratégicos da economia brasileira nos últimos anos. Entretanto, o sucesso dessas indústrias depende de como elas superam os novos desafios científicos enfrentados. A indústria sucroalcooleira tradicional ainda apresenta um vasto campo a ser explorado, principalmente relacionado à otimização de processos, integração energética, cogeração de energia e sustentabilidade (AMORIM *et al.*, 2011). Uma prova disto, é que a safra 2016/2017 referente a destilaria estudada (*Nova Produtiva*), obteve um aproveitamento global de 56,27%. Isto significa que de 240 dias de safra, em apenas 135 dias a moagem efetivamente aconteceu.

Um dos desafios científicos a ser enfrentado é em relação a atual gestão da vinhaça (subproduto obtido como produto de fundo do processo de destilação do vinho). Vinhaça é rica em minerais como potássio, cálcio, magnésio, nitrogênio e fósforo. Tem sido largamente usada como fertilizante em plantações de cana-de-açúcar (processo conhecido como fertirrigação), entretanto, a aplicação desse subproduto no solo requer cuidadosos procedimentos para evitar a contaminação de lençóis freáticos e do próprio solo (NOGUEIRA *et al.*, 2008; VAN HAANDEL, 2005). Além disso, a vinhaça pode gerar problemas econômicos quando, por exemplo, a plantação de cana-de-açúcar não pertence ao produtor, inviabilizando o seu uso na fertirrigação (A caracterização da vinhaça, bem como de seus problemas estão detalhados no Capítulo 2). Assim, reduzir o volume da vinhaça ou desenvolver novos usos para este resíduo aparecem como interessantes alternativas para minimizar seus impactos ambientais e econômicos.

1.2 Objetivos da Pesquisa

O presente trabalho teve por objetivo desenvolver uma análise integrada de um sistema industrial de etanol e propor soluções para os problemas econômicos e ambientais gerados pela produção da vinhaça. Para que fosse possível alcançar o objetivo geral, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- Integrar os processos de fermentação e recuperação de etanol aos sistemas de evaporação e destilação já validados com dados de planta da destilaria COCAFÉ, localizada na região de Astorga/PR.
- Comparar o sistema de destilação operado com injeção direta de vapor e com uso de refeedores, estimando as alterações na quantidade de vinhaça e de outras correntes do processo.

- Analisar os custos de investimento e operacionais referentes às duas configurações, realizando análise de rentabilidade.
- Avaliar o impacto ambiental por meio de Avaliação de Ciclo de Vida utilizando a metodologia *ReCiPe midpoint*.
- Aplicar otimização multi-objetivo para novo cenário proposto por meio do método da soma ponderada para obter a fronteira de Pareto, proporcionando as soluções ótimas que equilibram objetivos econômicos e ambientais.
- Simular em Aspen Hysys a nova configuração da destilaria *Nova Produtiva* (antiga COCAFÉ), validando o modelo com dados de planta e estimando o potencial de produção de vinhaça.
- Avaliar a viabilidade técnica e estimar o custo de investimento necessário para a implantação de uma planta de metanol a partir de biogás de vinhaça acoplada a destilaria de etanol estudada.

1.3 Estrutura da Tese

A tese foi elaborada de forma que os capítulos possam ser lidos de forma independente, apesar de alguns conceitos fundamentais estarem interligados e devidamente citados. Assim, a organização do conteúdo desta tese está distribuída em quatro capítulos.

No presente capítulo, o problema principal que justifica a pesquisa é apresentado, os objetivos geral e específico explicados para, assim, poder dar início ao desenvolvimento das duas estratégias para a resolução do problema levantado.

No Capítulo 2 é apresentada a primeira alternativa para solucionar os problemas econômicos e ambientais relacionado à vinhaça. Uma revisão bibliográfica é realizada a fim fornecer base necessária para que a metodologia proposta, resultados e conclusões parciais sejam coerentes. O objetivo central deste capítulo visa a redução da quantidade de vinhaça produzida pela substituição do aquecimento direto na etapa de destilação pelo aquecimento indireto, avaliando questões tanto econômicas quanto ambientais e otimizando a configuração de uso de refeedores.

O Capítulo 3 exibe a mesma estrutura do Capítulo 2, porém com objetivo diferente. Neste capítulo, o propósito é avaliar a viabilidade tecnológica e econômica para produzir metanol a partir de vinhaça gerada no processo de produção de etanol, agregando valor a este resíduo e minimizando seus impactos. As tecnologias mais adequadas para os processos de

digestão anaeróbia, limpeza de gás ácido, produção de gás de síntese e de metanol são propostas e uma estimativa de custo de capital realizada.

No capítulo 4, as conclusões gerais do trabalho são definidas, incluindo as principais contribuições provenientes de cada trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros e publicações científicas alcançadas ao longo do período de desenvolvimento desta tese de doutorado.

2. ANÁLISE INTEGRADA DE UM SISTEMA INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ETANOL OPERADO POR AQUECIMENTO DIRETO E INDIRETO

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 Aspectos do Processamento de Cana-de-açúcar no Brasil

Devido à preocupação em reduzir a emissão dos gases do efeito estufa, responsáveis pelo aquecimento global, tem-se buscado a substituição dos combustíveis fósseis por novas fontes de energia mais limpas e que permitam um desenvolvimento sustentável. Neste contexto, o Brasil vem se destacando com a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. O etanol é uma fonte de energia natural, limpa, renovável e sustentável, podendo ser produzido a partir de várias matérias-primas, como milho, trigo, beterraba e cana-de-açúcar (AZEVEDO; SANTOS; MAGALHÃES, 2012).

Segundo Souza e Macedo (2010), o etanol no Brasil substitui pouco mais de metade da gasolina que seria usada se não houvesse o uso em larga escala do etanol. É interessante também destacar que a cana-de-açúcar possui as seguintes vantagens:

- A cana-de-açúcar é uma matéria-prima renovável, de crescimento rápido e corte anual, possui elevado poder de absorção e fixação do principal responsável pelo aquecimento global presente na atmosfera (CO₂).
- Por ser uma planta com ciclo de produção de cinco anos, a cana requer quantidade reduzida de fertilizantes e defensivos agrícolas, produtos que consomem combustíveis fósseis na sua produção.
- A arquitetura e as características de suas raízes possibilitam uma captura eficiente de nutrientes e uma absorção eficaz de carbono do solo, fatores que também minimizam a geração de gases causadores do efeito estufa. Nas condições existentes no Brasil, a produção do etanol de cana apresenta elevada eficiência energética, pois requer consumo muito baixo de energia fóssil, o que também contribui para a redução da emissão de gases de efeito estufa. Pode-se dizer que cada unidade de energia fóssil consumida no ciclo de produção do etanol gera mais de 8 unidades de energia renovável, valor que no futuro pode chegar a 11 unidades. A produção de gasolina e de diesel, além de não produzir energia renovável, apresenta eficiência energética negativa, ou seja, cada unidade de energia fóssil consumida no ciclo de produção gera em torno de 0,8

unidades de energia fóssil. A produção e o uso do etanol no Brasil permitem reduzir em mais de 80% a emissão de gases de efeito estufa em relação à gasolina.

- O tempo de fermentação nas usinas que produzem etanol a partir de cana-de-açúcar é cerca de um quarto do tempo de fermentação do etanol de milho nas usinas americanas. Ademais, a possibilidade de reciclar leveduras no processo fermentativo representa um grande diferencial da cana-de-açúcar.
- O uso do bagaço da cana para gerar eletricidade e que pode alcançar, até 2020, um nível de produção comparável à produção da usina de Itaipu.

Biocombustíveis de primeira geração (a partir da cana-de-açúcar) são conhecidos por seus inúmeros problemas. Quando feitos a partir de grãos como milho ou canola, eles possuem um alto impacto negativo nos preços de alimentos, o que não é o caso da cana-de-açúcar. Quando baseados numa colheita como óleo de palma, eles ameaçam a biodiversidade. Seu balanço de carbono é ruim porque eles não reduzem muito os principais gases de efeito estufa ou porque técnicas de agricultura convencional que, por exemplo, liberam óxido nitroso, atrapalham a redução total (este, novamente, não é o caso do etanol a partir de cana-de-açúcar) (BIODIESELBR, 2011).

2.1.2 Políticas de Incentivo ao Setor Sucroalcooleiro

O Brasil vem se destacado mundialmente em relação à produção e ao consumo de etanol. Isto se deve, principalmente, a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 14 de novembro de 1975 (AZEVEDO; SANTOS; MAGALHÃES, 2012). Este programa divide-se nas seguintes cinco fases:

- A fase inicial (1975 a 1979) visou o aumento da produção de álcool anidro para ser adicionado à gasolina.
- O período de 1980 a 1986 foi denominado “Fase de Afirmação”. Esta fase foi responsável pela fixação do programa, e para isso, foram criados o Conselho Nacional do Álcool (CNAL) e a Comissão Executiva Nacional do Álcool (CENAL). Ao término desse período, as metas do governo, em relação ao aumento da produção de carros a álcool no Brasil, também aumentaram.
- De 1986 a 1995 o programa passou por uma fase de estagnação ocasionada pela queda nos preços do petróleo. Com isso a produção interna de etanol não teve crescimento, mas os consumidores continuaram optando por ele devido ao preço atrativo e à redução

de impostos para veículos movidos a esse tipo de combustível. Para solucionar os problemas de abastecimento de álcool foi criada a MEG (uma mistura composta por 60% de etanol hidratado, 34% de metanol e 6% de gasolina).

- Na “Fase de Redefinição” (1995 a 2000), o álcool, anidro e hidratado, tinha seus preços adaptados a oferta e a procura. Em 21 de agosto de 1997 foi criado o Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA). Com os incentivos e a determinação para o uso do álcool hidratado em alguns veículos leves, surgiu a “frota verde”, o que causou debates econômicos e ambientais.
- Na fase atual, o Brasil tem expandido as áreas de plantio de cana para aumentar a oferta de álcool combustível. Esta expansão se deve, principalmente, à criação do motor *flex fuel*, que faz com que o automóvel possa ser movido a álcool, gasolina ou a mistura dos dois. Neste caso, muitos consumidores optam pelo álcool devido ao preço.

Recentemente, o Ministério de Minas e Energia lançou o RenovaBio, iniciativa que tem como objetivo “garantir a expansão da produção de biocombustíveis no país, baseada na previsibilidade, sustentabilidade ambiental, econômica e financeira, em harmonia com o compromisso brasileiro na COP 21¹ e compatível com o crescimento do mercado”. Entre suas premissas, está a busca de convergências; a definição de regras claras, transparentes e estáveis; o reconhecimento das externalidades; a segurança do abastecimento; a previsibilidade ao setor e o fortalecimento de um mercado competitivo e harmonioso com outros energéticos (MME, 2016).

Além de um canal de diálogo mais próximo com o setor privado, o RenovaBio visa buscar sua atuação baseado em quatro eixos estratégicos: discutir o papel dos biocombustíveis na matriz energética; desenvolvimento baseado nas sustentabilidades ambiental, econômica e financeira; regras de comercialização e atento aos novos biocombustíveis (MME, 2016).

2.1.3 Cenários de Processamento Industrial de Cana-de-Açúcar

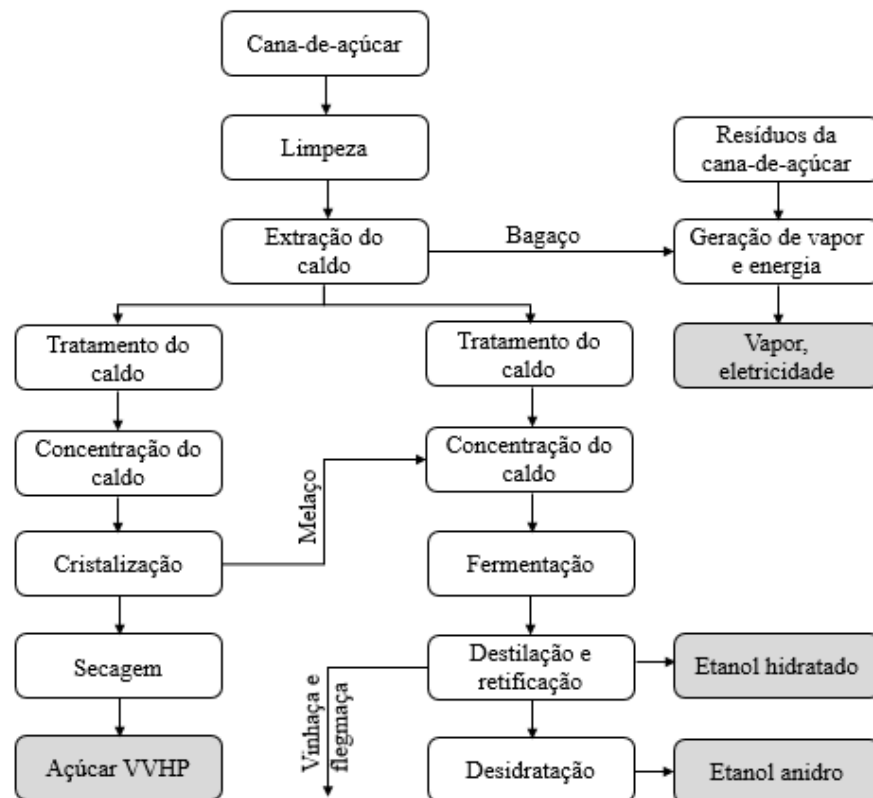
A maioria das fábricas de processamento de cana-de-açúcar no Brasil, cerca de 70%, são chamadas de plantas anexadas, produzindo etanol e açúcar. As outras usinas são dedicadas à produção de etanol, denominadas destilarias autônomas. Em destilarias autônomas, a cana-de-açúcar processada é utilizada para fornecer caldo de cana-de-açúcar para produção de etanol, enquanto em plantas anexas uma fração do caldo é utilizada para a produção de açúcar e o caldo

¹21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima.

remanescente e melaço (solução residual concentrada obtida após a cristalização do açúcar) são enviados para a produção de etanol (CAVALETT *et al.*, 2011).

Os principais passos necessários para o processo de produção de etanol, açúcar e eletricidade da cana-de-açúcar em uma planta anexada estão ilustrados na Figura 2.1. Em uma destilaria autônoma, as operações relacionadas à produção de açúcar (cristalização e secagem) não são incluídas no processo (CAVALETT *et al.*, 2011). O estudo de caso aplicado neste trabalho se dá em uma destilaria autônoma. Assim, será discutido mais detalhadamente apenas as operações presentes na simulação da destilaria em estudo (evaporação, fermentação e destilação).

Figura 2.1 Diagrama de blocos de uma planta anexa.

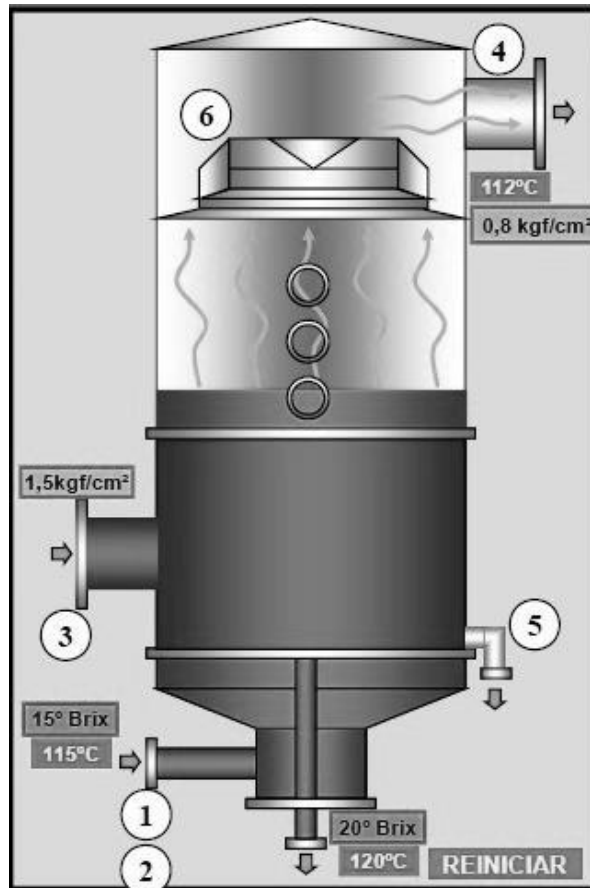


Fonte: Adaptado de Cavalett *et al.* (2011).

A Figura 2.2 apresenta um exemplo ilustrativo de um evaporador usado para concentrar o caldo de cana-de-açúcar em usina de produção de etanol. O caldo entra em (1) com 15 °Brix e 115 °C e troca calor com o vapor de escape (3), vapor proveniente das turbinas, que entra no evaporador a 1,5 kgf/cm² de pressão (absoluta). O espaço (6) é utilizado para arraste e separação das fases e em (5) tem-se a saída do vapor de escape condensado. O caldo concentrado sai pela

parte de baixo do evaporador (2) com 20 °Brix e 120 °C. No topo do evaporador (4) é retirado o vapor vegetal a 112 °C e 0,8 kgf/cm², formado a partir da evaporação da água presente no caldo.

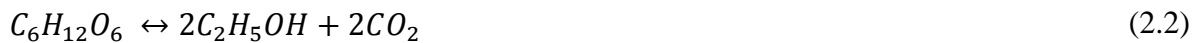
Figura 2.2 Esquema de evaporador para concentração de caldo de cana-de-açúcar.



Fonte: Grupo Moreno (2017).

Em qualquer operação evaporativa, o custo principal do processo é o do vapor de água consumido. Por isso, os métodos de redução do consumo do vapor são bastante interessantes. O método mais comum, entre os existentes, é o de usar o vapor gerado no primeiro evaporador como fluido de aquecimento dos demais evaporadores. O método é factível se o segundo evaporador for operado a uma pressão mais baixa que o primeiro. Este método de operar evaporadores em série é denominado evaporação de múltiplo efeito e cada estágio é um efeito. Evidentemente, é possível ligar em série diversos evaporadores, respeitando a queda de pressão. Além disso, o vapor vegetal pode ser usado para outros propósitos, como, por exemplo, utilidade de aquecimento para outras correntes processo e como fonte de energia para operar as colunas de destilação por meio de injeção direta de vapor (GRUPO MORENO, 2017).

O caldo concentrado no sistema de evaporação é direcionado para o sistema de fermentação. O processo brasileiro de produção de etanol é caracterizado por fermentação industrial em grandes tanques e alta densidade celular de leveduras. Aproximadamente 85% dessas destilarias operam com alimentação em batelada, assim, apenas 15% adotam o processo de fermentação contínua (GODOY *et al.*, 2008). Essas fermentações são executadas com o caldo concentrado de cana-de-açúcar (também conhecido como mosto), melaço diluído em água ou a mistura dos dois com um período de 6-12 horas. Duas reações estão envolvidas nesse processo, uma é para a quebra da molécula de sacarose (Equação 2.1) e a outra (Equação 2.2) é para a conversão de glicose e frutose em etanol e dióxido de carbono (RUHUL; SAQUIB; SARKER, 2013).



No final da fermentação, a concentração alcóolica chega a 7-11% (v/v) e com níveis de açúcar residual abaixo de 0,1%. Depois, o mosto fermentado, chamado de vinho, é centrifugado para recuperação da levedura (AMORIM *et al.*, 2011).

O vinho que vem da fermentação é composto basicamente por componentes em fase líquida, dentre os quais destacam-se o álcool contendo de 7 a 10 °GL (fração em volume) e a água (89 a 93 °GL). Os demais componentes como glicerina, álcoois homólogos superiores, furfural, aldeído acético, ácidos succínico e acético, bagacilho, leveduras e bactérias, açúcares infermentescíveis, sais minerais, matérias albuminóides, CO₂ e SO₂ são encontrados em quantidades bem menores (GRUPO MORENO, 2017).

Para a separação do álcool, utiliza-se o processo de destilação no qual os diferentes pontos de ebulição dos componentes da mistura são responsáveis pela separação. A operação é realizada em três etapas: destilação propriamente dita, retificação e desidratação. Em todas elas o aquecimento é feito a partir do vapor, de forma direta (geralmente utilizando o vapor vegetal) ou indireta (pelo uso de refeedores). Nessa etapa o etanol é separado do vinho. Assim, o vinho, inicialmente com 7 a 10 °GL, é decomposto em duas correntes: flegma (vapores com 40 a 50 °GL) e vinhaça (que segue para a lavoura como fertilizante com menos de 0,03 °GL). Essa etapa de destilação elimina ainda impurezas como aldeídos e ésteres (GRUPO MORENO, 2017).

A etapa de retificação visa concentrar o flegma proveniente da destilação de forma a retirar impurezas (por exemplo, álcoois homólogos superiores, aldeídos, ésteres, aminas, ácidos e bases) e obter o etanol hidratado combustível, com teor alcoólico em % mássica de 92,5 a 93,8 (DOU, 2011, GRUPO MORENO, 2017).

Para a obtenção de etanol anidro, a no mínimo 99,3 em % mássica (DOU, 2011), faz-se necessário uma operação denominada desidratação, cujos tipos utilizados são: destilação azeotrópica com ciclo-hexano ou benzeno, destilação extrativa com monoetilenglicol (MEG) e adsorção em peneira molecular, que representaram, respectivamente, 60%, 25% e 15% da produção de etanol em 2008. Essa necessidade surge do fato de que o álcool hidratado constitui uma mistura azeotrópica. Misturas azeotrópicas se comportam como substâncias puras em relação ao ponto de ebulição, dessa forma os componentes não podem ser separados por um processo de destilação simples (SANTOS; BORÉM; CALDAS, 2015).

2.1.4 Caracterização da Vinhaça

A produção de etanol é diretamente proporcional à produção de vinhaça. Dependendo da configuração dos equipamentos da destilaria, pode-se produzir de dez a quinze litros de vinhaça por litro de etanol (PANT e ADHOLEYA, 2007). Sendo que a composição da vinhaça varia de acordo de como o mosto é preparado, do sistema de fermentação alcoólica, do tipo de levedura, destilação e separação do flegma (ROCHA *et al.*, 2010). A Tabela 2.1 apresenta alguns dos principais parâmetros que definem a composição química da vinhaça a partir do caldo da cana-de-açúcar e do melaço, sendo que no Brasil, o etanol é produzido principalmente a partir de caldo de cana (ESPAÑA-GAMBOA *et al.*, 2011).

A vinhaça, produto de fundo do processo de destilação, é resultante da fermentação do caldo concentrado ou melaço, sendo um subproduto usado como fertilizante para a lavoura devido ao seu teor de nutrientes, principalmente cálcio e potássio, mas que também é um agente poluidor de meio ambiente. Dessa forma, se não for tratada corretamente ou usada de forma racional, pode poluir solos e lençóis freáticos (MARQUINI, 2007; ESPAÑA-GAMBOA *et al.*, 2011).

Com o aumento da produção de vinhaça, precisou-se pensar em alternativas de utilização da mesma. Começou-se, então, a utilizar a fertirrigação (aplicação da vinhaça em plantação de cana-de-açúcar como fertilizante), o que a princípio se mostrou uma ótima alternativa, uma vez que esta é utilizada para irrigar a cana, adubando e ao mesmo tempo

umentando a produtividade. A fertirrigação foi considerada economicamente viável, e por isso, foi a alternativa mais utilizada para o destino deste efluente, sendo adotada pela maioria das usinas. Contudo, a fertirrigação não apresenta só vantagens. O uso de volumes elevados de vinhaça pode, por exemplo, aumentar indesejavelmente o nível de potássio no caldo da cana. Se os efeitos da descarga da vinhaça sobre os mananciais de superfície são bastante conhecidos, o mesmo precisa acontecer em relação aos impactos ambientais de sua disposição no solo (CORAZZA, 2000).

Tabela 2.1 Composição e rendimento de vinhaça de diferentes fontes de açúcar.

| | Fonte de açúcar | |
|--------------------------------------|-----------------|----------------|
| | Caldo de cana | Melaço de cana |
| DBO (g·L ⁻¹) | 16,7 | 39,5 |
| DQO (g·L ⁻¹) | 30,4 | 84,9-95 |
| N _T (mg·L ⁻¹) | 102-628 | 153-1230 |
| P _T (mg·L ⁻¹) | 71-130 | 1-190 |
| K (mg·L ⁻¹) | 1733-1952 | 4893-11000 |
| S _T (mg·L ⁻¹) | 1356 | 1500-3480 |
| pH | 4,04-4,6 | 4,46-4,8 |
| Cu (mg·L ⁻¹) | 4 | 0,27-1,71 |
| Cd (mg·L ⁻¹) | na | 0,04-1,36 |
| Pb (mg·L ⁻¹) | na | 0,02-0,48 |
| Fe (mg·L ⁻¹) | 16 | 12,8-157,5 |

N_T, nitrogênio total; P_T, fósforo total; S_T, sulfato total; RV, rendimento da vinhaça; na, dados não disponíveis.

Fonte: adaptado de España-Gamboa *et al.* (2011).

Estudos apontam que juntamente com o aumento da produção de vinhaça, teve-se que aumentar o uso desta no solo. O uso em excesso de vinhaça no solo pode gerar diversos problemas, tanto ambientais quanto econômicos (NAVARRO; SEPÚLVEDA; RUBIO, 2000; VIANA, 2006; SANTANA e MACHADO, 2008; LAIME *et al.*, 2011; CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013; DUNKELBERG *et al.*, 2013). Alguns destes problemas são:

- A direta aplicação da vinhaça no solo pode causar salinização, lixiviação de metais presentes no solo para o lençol freático, mudança na qualidade do solo devido ao desequilíbrio de nutrientes, redução da alcalinidade, perdas de safra, aumento da fitotoxicidade (ação tóxica que uma substância provoca nas plantas) e odor desagradável.

- Se contaminar o lençol freático, a carga orgânica da vinhaça causa a proliferação de microrganismos que esgotam o oxigênio dissolvido na água, mata animais e plantas aquáticas, e torna o lençol freático contaminado mais difícil de ser usado como água potável.
- A vinhaça pode ser um significativo emissor de gás de efeito estufa para a atmosfera, especialmente N₂O. Emissões podem resultar da decomposição aeróbica ou anaeróbica da matéria orgânica na vinhaça que ocorre durante o transporte, armazenamento temporário ou até mesmo na aplicação no solo.
- A evaporação da vinhaça em lagoas abertas, que é a estrutura atual da destilaria estudada, é uma prática inaceitável em relação ao seu impacto climático. Outros problemas potenciais relacionados à armazenagem da vinhaça em lagoas abertas são a poluição da água e a proliferação de insetos
- Ao aumentar a capacidade da usina, torna-se necessário uma maior quantidade de cana que nem sempre é da usina, mas, sim, de fornecedores, diminuindo a área para aplicação da vinhaça.
- Se a usina comprar novas terras, elas podem ficar em regiões descontínuas e mais distantes, inviabilizando o transporte por tubos ou mesmo pelo caminhão.

Para evitar a saturação do solo e garantir suas características naturais, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental criou a norma técnica P4.231, que regulamenta o uso da vinhaça no solo (CETESB, 2006). Essa norma tem por objetivo estabelecer os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça gerada pela atividade sucroalcooleira no processamento de cana-de-açúcar, no solo do Estado de São Paulo (estado líder em processamento de cana-de-açúcar), com propósito de expansão para todo o Brasil.

A norma P4.231 (CETESB, 2006) estabelece, por exemplo, um plano padrão de aplicação da vinhaça, os parâmetros que a vinhaça deverá ser caracterizada (pH, dureza, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), etc.) e a dosagem máxima de vinhaça a ser aplicada no tratamento de solos agrícolas em cultura de cana-de-açúcar. Tal dosagem é determinada pela seguinte equação:

$$\frac{m^3 \text{ de vinhaça}}{ha} = \frac{[(0,05 \times CTC - ks) \times 3744 + 185]}{kvi} \quad (2.3)$$

Em que CTC a capacidade de troca iônica (expressa em $\text{cmolc}^2/\text{dm}^3$), ks a concentração de potássio no solo (expressa em cmolc/dm^3) e kvi a concentração de potássio na vinhaça (expressa em kg de $\text{K}_2\text{O}/\text{m}^3$).

2.1.5 Alternativas Para Uso e Tratamento da Vinhaça

Desde o início de 1970, sólidos solúveis presentes na vinhaça têm sido descartados diretamente no solo e em águas subterrâneas já que possuem certos valores como fertilizantes. Entretanto, sua alta carga orgânica, putrefação, odor indesejado e contaminantes são alguns dos problemas decorrente desta prática. Assim, diferentes tecnologias vêm sendo exploradas a fim de reduzir as características contaminantes da vinhaça (MELAMAME; STRONG; BURGESS, 2007). Um resumo de diferentes tratamentos propostos, sua remoção de cor e de demanda química de oxigênio é mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Tratamento de vinhaça e remoção de cor e DQO.

| | Tratamentos | % DQO _{removida} | % Cor _{removida} |
|------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Anaeróbico | UASB, leito fixo, leito fluidizado | 60-82,5 | Difícil de ser degradada |
| Aeróbico | Bacteriana | 46-77,4 | 7,33-91,2 |
| | Fúngica | 99 | 48-86,33 |
| | Consórcio misto | 51 | 67 |
| | Algas | 61 | 52-60 |
| | Físico-química | Adsorção | 76-88 |
| | Coagulação-floculação | 74 | 87 |
| | Ozonização | 27-62 | 35-87 |
| | Oxidação eletroquímica | 40-92 | 83-99 |
| | Eletrocoagulação | 63-76 | 98-99 |

Fonte: España-Gamboa *et al.* (2011).

Uma importante alternativa para minimizar problemas ambientais e econômicos é a própria diminuição da produção de vinhaça. Isso é alcançado dependendo de como é a configuração dos equipamentos da destilaria. Para se reduzir a quantidade de vinhaça, duas possibilidades se destacam: concentração por evaporação e uso de aquecimento indireto.

A concentração por evaporação reduz seu volume consideravelmente, pode ser usada para ração animal, aumenta o poder fertilizante da vinhaça, pode ser queimada em caldeiras

² 1 centimol de carga (cmolc) de um nutriente = massa atômica em g/ valência/ 100. No caso do potássio (K_+), cujo a massa atômica é 39,098 e monovalente (1), chega-se ao seguinte resultado: $1 \text{ cmolc K} = 39,098/1/100 = 0,391 \text{ g K}$.

especiais gerando energia e diminuindo a captação de água da usina se o condensado retirado da evaporação for tratado e reutilizado no processo. Entretanto, a alta demanda de energia, rápida incrustação dos evaporadores e cristalização espontânea são importantes limitações desta alternativa (GOMES; EÇA; VIOTTO, 2011; RODRIGUES, 2008).

No aquecimento indireto o vapor utilizado para aquecer a coluna, é gerado pela sua própria base, com o calor da fonte de vapor externa, não sendo incorporado o condensado deste vapor na vinhaça. Atualmente, refeedores são comumente usados para quando se tem o vapor adequado para isto, de onde se aproveita o condensado para retornar a caldeira da usina. Apesar de inexistente as pesquisas em relação à substituição da injeção direta de vapor (aquecimento direto) pelo uso de refeedores (aquecimento indireto) na coluna de destilação, esta aparece como uma interessante alternativa para minimizar os impactos ambientais e econômicos mencionados no tópico 2.1.4.

2.1.6 Trocadores de Calor

Trocadores de calor são equipamentos que realizam a operação de troca térmica entre dois fluidos, possibilitando, por exemplo, o resfriamento e o aquecimento de fluidos. Nesta abordagem, os fluidos estão separados por uma parede, na maioria dos casos, metálica. Portanto, estão excluídos dessa definição os equipamentos que realizam o aquecimento de fluidos através de fogo direto ou que realizam mudança de temperatura pela mistura de duas correntes (ARAÚJO, 2002).

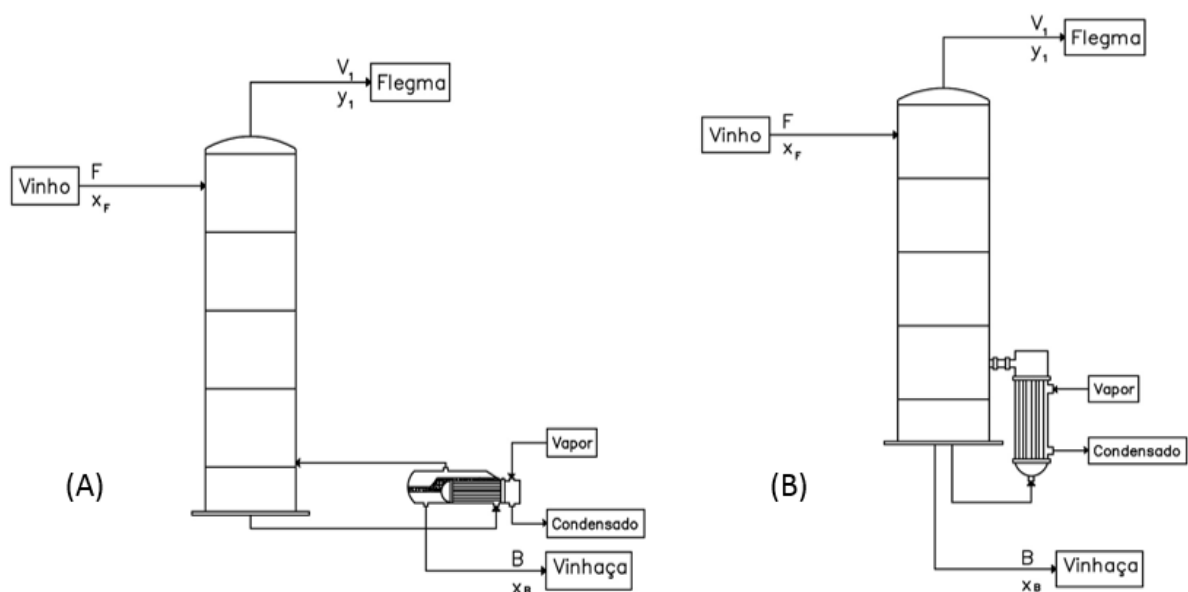
Os trocadores de calor podem ser classificados de várias maneiras, uma delas é pelo tipo de serviço que realizam dentro de um processo (KERN, 1982). A referência é o fluido principal. A água e o vapor d'água utilizado como fonte de energia para o aquecimento não são considerados correntes do processo, mas, sim, utilidades (ARAÚJO, 2002). Assim, temos:

- Trocadores de calor/recuperadores recuperam calor entre duas correntes do processo.
- Condensadores são trocadores de calor que removem o calor latente de um vapor. O fluido frio normalmente utilizado é água.
- Resfriadores são trocadores de calor utilizados para resfriar uma corrente do processo, utilizando água, na maioria dos casos, como fluido refrigerante.
- Aquecedores são trocadores de calor utilizados para aquecer uma corrente do processo, utilizando vapor saturado, na maioria dos casos, como fluido aquecedor. Óleo térmico também costuma ser empregado.

- Evaporadores são utilizados para a evaporação de água ou de outro solvente para concentrar uma solução.
- Refervedores são equipamentos que fornecem energia na forma de vapor (calor latente) para colunas de destilação.

Segundo Perry e Green (1984), refervedor é um trocador de calor normalmente utilizado para fornecer calor para a parte inferior de colunas de destilação industrial. Eles fervem o líquido da parte inferior de uma coluna de destilação para produzir os vapores que são retornados para a coluna a fim de promover a separação dos componentes. A operação adequada do refervedor é vital para uma destilação eficaz. Em uma coluna de destilação clássica típica, todo vapor que conduz a separação vem do refervedor. O refervedor recebe uma corrente de líquido do fundo da coluna e pode, parcial ou completamente, vaporizar essa corrente. O calor necessário para a vaporização é normalmente fornecido por vapor produzido nas caldeiras. O refervedor parcial (Figura 2.3a) opera como um tanque de ebulição, onde promove a separação entre o componente mais e menos volátil. Tal separação funciona como um estágio de equilíbrio. Já o refervedor total (Figura 2.3b), opera por circulação natural da mistura líquida que vem da coluna de destilação. Toda a mistura líquida que entra no refervedor total é devolvida para a coluna de destilação em forma de vapor. Não há, portanto, separação dos componentes mais e menos voláteis como há no refervedor parcial.

Figura 2.3 Coluna de destilação operando com refervedor: (A) parcial tipo Kettle e (B) total tipo Termosifão.



Fonte: Silva (2013).

2.1.7 Simulação de Processos

A expansão do uso de etanol como biocombustível, aumentando suas exportações e uso em outros setores industriais, requer melhor controle da qualidade do produto e melhorias no processo produtivo (BATISTA *et al.*, 2012). Dessa forma, o acelerado crescimento que o setor sucroalcooleiro vem experimentando evidencia a necessidade de utilização de simuladores comerciais de processos a fim de proporcionar respostas rápidas aos desafios envolvendo, por exemplo, aumento da produção, instalação de novas unidades industriais e a ampliação das plantas existentes (VIOLIN AND OSTROVSKII, 2006). A simulação de processos é uma poderosa ferramenta para projetos, análises e otimização de processos. O software de simulação de processos resolve os balanços de massa e energia com base em modelos matemáticos para o cálculo de propriedades termodinâmicas de componentes puros e misturas, o desempenho de diferentes operações unitárias, incluindo reações químicas e cinéticas (TORRES, 2013).

Os principais simuladores comerciais de processos oferecem um abrangente pacote de dados termodinâmicos para determinação precisa de propriedades físicas, propriedades de transporte e comportamento das fases (VIOLIN AND OSTROVSKII, 2006). A lista de pacotes de simulação de processos comerciais disponível é extensa. Dentre eles Aspen Hysys, AspenPlus (Aspen Technology, Inc.), Chemcad (Chemstations, Inc.) e SuperPro Designer (Intelligen, Inc.) são mundialmente utilizados. Especialmente, o Aspen Hysys e o Aspen Plus se destacam por serem importantes ferramentas de simulação em engenharia, dispondo de uma interface gráfica amigável, interativa e um vasto banco de dados termodinâmicos. Os softwares contam com uma notável flexibilidade no seu funcionamento, que combina precisão e robustez por seus diversos pacotes termodinâmicos, proporcionando a elaboração de uma simulação mais realista (SCHEFFLAN, 2011). Além disso, Aspen Hysys e Aspen Plus suportam a ferramenta *Object Linking and Embedding* (OLE) que tem a função de criar links dinâmicos entre objetos nos simuladores e outros objetos, como planilha do Excel. Ambos pacotes de simulação também suportam os recursos de servidor de automação do *Component Object Module* (COM), o que significa que pode ser controlado por outros aplicativos, como o Matlab.

Obviamente, os pacotes de simulação não são infalíveis. Os resultados obtidos nem sempre são realistas ou aplicáveis mesmo quando a convergência é alcançada e é importante analisar criticamente os resultados. Devido a este fato, as decisões tomadas durante a simulação devem ser apoiadas por um trabalho de documentação anterior e/ou pela experiência e conhecimento do processo simulado. Em particular, a seleção do pacote de propriedades

termodinâmicos é crucial para estimar dados confiáveis das propriedades termofísicas dos componentes, das misturas e das suas interações (TORRES, 2013).

2.1.8 Engenharia Econômica

Dentro da avaliação e seleção de projetos de investimento, engenharia econômica analisa os aspectos econômico-financeiros utilizando critérios quantitativos e seu conhecimento é motivado principalmente pelo trabalho que os engenheiros desenvolvem em análises de desempenho, síntese e conclusão em projetos de todas as dimensões. Em outras palavras, a engenharia econômica é a alma do processo de tomada de decisões, envolvendo os seguintes elementos fundamentais: fluxos de caixas financeiros, tempo e taxas de juros (EHRlich e MORAES, 2009).

As decisões refletem com frequência uma escolha bem fundamentada a respeito de como melhor investir os fundos financeiros, também chamados de capitais. A decisão a respeito de como investir o capital, invariavelmente, será modificada no futuro, de preferência, para melhor, ou seja, agregando valor a ela. Neste cenário, os engenheiros desempenham um papel importante nas decisões de investimento, tendo como base suas análises, sínteses e esforços de projeto (BLANK e TARQUIN, 2008).

Todos os seguintes tópicos (estimativas de custos de capital, estimativa de custo de produção, análise de engenharia econômica e análise de rentabilidade), essenciais para o entendimento de análise econômica aplicada a processos químicos, foram resumidos da metodologia de Turton *et al.* (2012), salvo indicação em contrário.

Estimativa de custos de capital

O custo de capital se refere aos custos associados à construção de uma nova fábrica ou modificações a uma fábrica de produtos existente. Estimativa do estudo utiliza uma lista dos principais equipamentos encontrados no processo. Isso inclui, por exemplo, todas as bombas, compressores e turbinas, colunas e vasos, aquecedores, resfriadores e trocadores de calor. Cada peça do equipamento é dimensionado de forma prática e o custo aproximado determinado. O custo total do equipamento é então tido em conta para gerar o custo de capital estimado.

Para obter uma estimativa do custo de capital de uma planta, os custos associados ao equipamentos principais da planta devem ser conhecidos. Assim, é assumido que um diagrama

de fluxo de processo esteja disponível, o que inclui balanços de massa e energia com cada grande peça de equipamento identificada, materiais de construção selecionados e o tamanho ou capacidade estimada a partir das condições fornecidas.

A estimativa mais precisa do custo de compra de um equipamento é fornecida por uma cotação de preço atual de um fornecedor adequado (vendedor do equipamento). A melhor alternativa a seguir é usar dados de custo em equipamentos previamente adquiridos do mesmo tipo. Outra técnica, suficientemente precisa para estimativas estudo de custo preliminares, utiliza gráficos de resumo disponíveis para vários tipos de equipamentos comuns. Qualquer dado de custo deve ser ajustado para qualquer diferença na capacidade da unidade e também para qualquer tempo decorrido desde que os dados de custo foram gerados.

A relação simples mais comum entre o custo comprado e um atributo do equipamento relacionado às unidades de capacidade é dada pela seguinte equação:

$$\frac{C_a}{C_b} = \left(\frac{A_a}{A_b}\right)^n \quad (2.4)$$

Em que A é o atributo de custo de equipamento, C o custo de compra e n o expoente de custo. Subscritos: a se refere ao equipamento com o atributo requerido e b se refere ao equipamento com o atributo base. O atributo de custo do equipamento é o parâmetro do equipamento que é usado para correlacionar os custos de capital. O atributo de custo do equipamento é mais frequentemente relacionado à capacidade da unidade e o termo capacidade é comumente usado para descrever e identificar esse atributo. Por exemplo, o trocador de calor casco e tubo de aço carbono é medido na unidade de m^2 , o intervalo de capacidade na qual a correlação é válida varia de 1,9 a 1860 e o valor do expoente de custo é 0,59.

É necessário ter informações de custo sobre o equipamento em algum "caso base", a fim de ser capaz de determinar o custo de outros equipamentos semelhantes. Esta informação de custos base pode ser obtida a partir de uma oferta em curso fornecida por um fabricante para o equipamento necessário ou a partir de registros da empresa de preços pagos por equipamentos semelhantes. No entanto, existem técnicas adicionais que permitem estimar o preço do equipamento que não requer informações de nenhuma das fontes citadas. Dessa forma, quando se depende de registros passados ou correlações publicadas para informações sobre preços, é essencial ser capaz de atualizar esses custos para ter em conta as mudanças nas condições econômicas (inflação). Isto pode ser feito utilizando a seguinte expressão:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \quad (2.5)$$

Em que C representa o custo de compra e I o índice de custo. Os subscritos 1 e 2 se referem ao tempo base quando o custo é conhecido e ao tempo quando o custo é requerido. Há vários índices de custo utilizados pela indústria química para ajustar os efeitos da inflação. Geralmente, os índices mais aceitos na indústria química são o *Marshall & Swift Equipment Cost Index* e o *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI). Este último foi o índice adotado neste trabalho.

O CEPCI tem servido como uma ferramenta importante para profissionais de indústria de processo químico ao ajustar os custos de construção de plantas de processo de um período para outro. O CEPCI consiste em um índice composto montado a partir de um conjunto de quatro subíndices: equipamentos; construção civil; edifícios e engenharia/supervisão. Cada índice e subíndice é a soma ponderada de vários componentes (CHEMICAL ENGINEERING, 2017). Os itens que estão incluídos no índice estão listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Componentes base para CEPCI

| Componentes do índice | Ponderação do componente (%) | |
|----------------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| <i>Equipamentos, máquinas e suportes</i> | | |
| (a) Equipamento fabricado | 37 | |
| (b) Máquinas de processo | 14 | |
| (c) Tubos, válvulas e acessórios | 20 | |
| (d) Instrumentos de processo e controles | 7 | |
| (e) Bombas e compressores | 7 | |
| (f) Equipamentos elétricos e materiais | 5 | |
| (g) Suporte estrutural, isolamento e pintura | 10 | |
| | 100 | 61% do total |
| <i>Montagem e instalação</i> | | 22 |
| <i>Edifícios, materiais e mão-de-obra</i> | | 7 |
| <i>Engenharia e supervisão</i> | | 10 |
| Total | | 100 |

Fonte: Turton *et al.* (2012).

Se uma estimativa anterior para uma planta similar com uma capacidade diferente estiver disponível, então os seguintes princípios para a escala de custos de equipamento adquiridos podem ser usados:

- i) A regra dos seis décimos (Equação 2.4 com $n = 0.6$) pode ser usada para escalar para cima ou para baixo a nova capacidade.
- ii) O CEPCI deve ser usado para atualizar os custos de capital.

O custo de capital para uma planta de produtos químicos deve levar em consideração muitos outros custos além do custo de aquisição do equipamento, chamado de módulo *bare*. Isto inclui:

- Despesas diretas do projeto: custos do equipamento, materiais requeridos para instalação e trabalho para instalar equipamentos e materiais.
- Despesas indiretas do projeto: frete, seguros, impostos, sobrecarga de construção, despesas de mão-de-obra de engenharia.

O termo *grassroots* (ou campo verde) se refere a uma instalação completamente nova em que a construção é iniciada em terra essencialmente sem desenvolvimento. O termo "custo total do módulo" se refere ao custo de fazer pequenas a moderadas expansões ou alterações a uma instalação existente. Para estimar esses custos, é necessário considerar outros custos além dos custos diretos e indiretos. Estes custos adicionais podem ser divididos em dois grupos:

- Custos de contingências e taxas: o custo de contingência varia dependendo da confiabilidade dos dados de custo e da integridade do fluxograma do processo disponível. Este fator é incluído na avaliação do custo como uma proteção contra negligências e informações deficientes. São assumidos valores de 15% e 3% do custo do módulo *bare* para custos de contingência e taxas, respectivamente. Estes são apropriados para sistemas que são bem compreendidos. Adicionar esses custos ao custo do módulo *bare* fornece o custo total do módulo.
- Custo de instalações auxiliares: estes incluem custos para o desenvolvimento da planta, edifícios auxiliares, off-sites e utilitários. Estes termos são geralmente não afetados pelos materiais de construção ou pela pressão de funcionamento do processo. Considera-se que estes custos são iguais a 50% dos custos do módulo *bare* para as condições do caso base. Adicionar esses custos ao custo total do módulo fornece o custo de *grassroots*.

Na maioria das situações, as informações de custo não estarão disponíveis para a mesma configuração do processo; portanto, outras técnicas de estimativa devem ser utilizadas. A

técnica de cálculo de custos do equipamento é uma técnica comum para estimar o custo de uma nova planta química. É geralmente aceito como a melhor técnica para estimativas de custos preliminares. Esta técnica de cálculo de custos relaciona todos os custos com o custo de compra do equipamento avaliado para algumas condições de base. Os desvios dessas condições de base são contornados usando fatores de multiplicação que dependem do tipo do equipamento, pressão do sistema e materiais de construção.

A Equação 2.6 é usada para calcular o custo do módulo *bare* para cada peça de equipamento. O custo do módulo *bare* é a soma dos custos diretos e indiretos

$$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} \quad (2.6)$$

Em que C_{BM} = custo do equipamento do módulo *bare* (custos diretos e indiretos para cada unidade); C_p^0 = preço de compra para condições de base: equipamento feito do material mais comum, geralmente aço carbono e operando em pressões quase ambiente; F_{BM} = fator de custo do módulo *bare* (fator de multiplicação para considerar os equipamentos, materiais específicos de construção e pressão de operação).

Estimativa de custos de produção

Os custos associados a operação diária de uma planta de produtos químicos devem ser estimados antes que a viabilidade econômica de um processo proposto possa ser avaliada. Os custos de produção são expressos em dólares por unidade de tempo, em contraste com os custos de capital, que são expressos em dólares. Há muitos elementos que influenciam o custo de produção de produtos químicos. Uma lista dos custos importantes envolvidos, incluindo uma breve explicação de cada custo, é mostrada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Fatores que afetam o custo de fabricação para um produto químico

| 1. Custos diretos | Fatores que variam com o volume de produção |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------|
| a. Matéria-prima | Custo de matérias-primas requeridas pelo processo. |
| b. Tratamento de resíduos | Custo de tratamento de resíduos para proteger o meio ambiente. |

| 1. Custos diretos | Fatores que variam com o volume de produção |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| c. Utilidades | Custos de utilidades requerida para o processo. Inclui mas não limitado a: gás combustível, petróleo e/ou carvão; energia elétrica; vapor (todas as pressões); água de refrigeração; água de processo; água de alimentação da caldeira; instrumento de sopro; gás inerte; refrigeração. |
| d. Trabalho operacional | Custo da força de trabalho requerida para a operação da planta. |
| e. Supervisão direta | Custo de pessoal administrativo, de engenharia e de suporte. |
| f. Manutenção e reparos | Custos de mão-de-obra e materiais associados à manutenção. |
| g. Suprimentos operacionais | Custos de suprimentos diversos que suportam a operação diária não considerada como matérias-primas (por exemplo, lubrificantes, filtros, etc.). |
| h. Encargos laboratoriais | Custo de rotina e testes laboratoriais especiais necessários para o controle de qualidade do produto e solução de problemas. |
| i. Patentes e royalties | Custos de utilização de tecnologia patenteada ou licenciada. |
| 2. Custos fixos | Fatores não afetados pelo nível de produção |
| a. Depreciação | Custos associados à instalação física (edifícios, equipamento, etc.). Despesas operacionais legais para fins fiscais. |
| b. Impostos locais e seguros | Custos associados a impostos sobre a propriedade e seguro de responsabilidade civil. Com base na localização da planta e na gravidade do processo. |
| c. Custos gerais da planta | Todos os custos associados a operações de instalações auxiliares que suportam o processo de fabricação (por exemplo, folha de pagamento, serviços de contabilidade, proteção contra incêndio, etc.). |

| 3. Despesas gerais | Custos associados à gestão de atividades administrativas não diretamente relacionadas ao processo produtivo. |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a. Custos administrativos | Custos para administração. Inclui salários, outras administrações, edifícios e outras atividades relacionadas. |
| b. Distribuição e custos de venda | Custos de vendas e marketing necessários para vender produtos químicos. Inclui salários e outros custos diversos. |
| c. Pesquisa e desenvolvimento | Custos das atividades de pesquisa relacionadas ao processo e ao produto. Inclui salários, fundos para equipamentos, etc. |

Fonte: Turton *et al.* (2012)

A equação usada para avaliar o custo de fabricação se torna:

Custo de fabricação (COM) = custos diretos de fabricação (DMC) + custos fixos de fabricação (FMC) + despesas gerais (GE).

Assim, COM pode ser determinado quando os seguintes custos são conhecidos ou possam ser estimados: investimento de capital fixo (FCI), custo de trabalho operacional (C_{OL}), custo de utilidades (C_{UT}), custo de tratamento de resíduos (C_{WT}) e custo de matéria-prima (C_{RM}).

Os custos de fabricação e os custos associados são mais frequentemente relatados em termos de custos/ano. As informações sobre um diagrama de fluxo de processos são mais frequentemente relatadas em termos de kg ou kmol por hora ou por segundo. Para calcular o custo anual de matérias-primas ou utilidades, a fração de tempo que a planta está operando em um ano deve ser conhecida. Essa fração é conhecida como fator de fluxo (SF), onde:

$$\text{Fator de fluxo}(SF) = \frac{\text{Número de dias que a planta opera por ano}}{365} \quad (2.7)$$

Análise de engenharia econômica

O objetivo de qualquer empresa de manufatura é ganhar dinheiro. Isto é realizado por meio da produção de produtos com alto valor de mercado feito a partir de matérias-primas com um baixo valor. Uma avaliação econômica deve ser realizada para determinar se o processo gera lucro e se é atraente em comparação com outros processos.

A manifestação do valor do dinheiro no tempo é chamada de juros. Em termos de

cálculos, juros são a diferença de valor entre uma quantia de dinheiro no fim e no início de um período. Quando os juros pagos e ganhos ao longo de uma unidade de tempo específica são expressos como porcentagem do valor original, o resultado denomina-se taxa de juros e taxa de retorno (TR), respectivamente. Quando considerados em conjunto, o tempo, o valor e a taxa de juros ajudam a desenvolver o conceito de equivalência econômica, que significa que diferentes somas de dinheiro em diferentes tempos seriam iguais em termos de valor econômico (BLANK e TARQUIN, 2008).

O fator mais fundamental em engenharia econômica é aquele que determina o valor futuro VF acumulado depois de n anos (ou períodos) a partir de um único valor presente VP , com juros i compostos uma vez por ano (ou período). O montante ou valor futuro pode ser calculado pela seguinte relação:

$$VF = VP(1 + i)^n \quad (2.8)$$

Para que qualquer investimento seja lucrativo, o investidor (corporativo ou individual) espera receber mais dinheiro do que o capital investido. Portanto, certa taxa razoável deve ser estabelecida na etapa de definição dos critérios para o estudo de engenharia econômica. Esta taxa razoável é chamada de Taxa Mínima de Atratividade (TMA) e é mais alta que a taxa esperada de um banco ou de determinado investimento seguro, que envolva um risco mínimo de investimento. Isto significa que para ser considerada financeiramente viável a TR esperada deve atingir ou ultrapassar a TMA. A TMA não é calculada como a TR, mas, sim, estabelecida por centros financeiros e usada como critério para que se tome a decisão de aceitar ou rejeitar o projeto. A TMA para a análise de investimentos é estimada com base nas principais taxas de juros praticadas pelo mercado. Algumas das mais comuns e que mais impactam na TMA são: Taxa Básica Financeira (TMF), Taxa Referencial (TR), Taxa de Juros de Longo Prazo (TJLP) e Sistema Especial de Liquidação e Custódia (SELIC) (BLANK e TARQUIN, 2008).

Quando uma empresa constrói e opera uma planta de processos químicos, a planta física (equipamentos e edifícios) associada ao processo tem uma vida útil. O valor desta planta física diminui com o tempo. Alguns dos equipamentos desgastam e tem que ser substituído durante a vida útil da planta. Os fluxos de caixa associados à compra e instalação de equipamentos são despesas que ocorrem antes da instalação estar operacional. Isso resulta em um fluxo de caixa negativo. Quando a planta é fechada, o equipamento é recuperado, o que resulta em um fluxo de caixa positivo nesse momento. A diferença entre estes custos representa a depreciação do

capital. Investimento no maquinário é uma despesa de longo prazo, e o proprietário deve ser capaz de deduzi-lo como uma despesa operacional. Assim, a depreciação é o método que o governo permite às empresas obterem créditos de despesas operacionais para investimentos de capital.

Análise de rentabilidade

Há três bases utilizadas para a avaliação de rentabilidade do projeto: tempo, taxa de juros e dinheiro. Para cada uma dessas bases, técnicas descontadas ou não descontadas podem ser consideradas. As técnicas não descontadas não levam em conta o valor temporal do dinheiro e não são recomendadas para a avaliação de novos e grandes projetos. Tradicionalmente, no entanto, tais métodos foram e ainda são usados para avaliar projetos menores, como esquemas de melhoria de processos.

No critério de tempo, o método usado é o tempo de retorno do investimento (*payback*). O *payback* é definido como o tempo necessário, após o início das operações, para recuperar o investimento de capital fixo do projeto. Neste método, a ideia é privilegiar o projeto que reponha o investimento no tempo mais curto. Entretanto, segundo Ehrlich e Moraes (2009), a popularidade deste método vem de uma mistura confusa de retorno e risco. Ele responde em quanto tempo é possível recuperar o investimento, porém ignora o valor temporal do dinheiro e não considera as entradas que ocorrem após o investimento inicial ter sido recuperado.

O segundo critério usado é chamado de taxa de retorno sobre o investimento (ROI) e representa a taxa não descontada em que o dinheiro é acumulado de um investimento em capital fixo. É definido pela razão entre o lucro líquido anual médio e o investimento em capital fixo.

O terceiro critério (dinheiro) avalia o valor do projeto no final de sua vida útil. Quando os fluxos de caixa ocorrem em períodos diferentes, cada fluxo de caixa deve ser antecipado para o mesmo ponto no tempo e então comparados. Assim, o método de Valor Presente Líquido (VPL) consiste em colapsar todos os valores para o ponto $t = 0$. Dadas diversas alternativas, é possível calcular os valores atuais equivalentes às séries correspondentes e compará-las para decidir qual a melhor (EHLICH e MORAES, 2009). O Valor Presente Líquido (VPL) é a diferença entre o valor presente das entradas de caixa e o valor presente das saídas de caixa. O VPL é usado no orçamento de capital para analisar a rentabilidade de um investimento ou projeto projetado (BLANK e TARQUIN, 2008). A fórmula para calcular o VPL é a seguinte:

$$VPL = \sum_{n=1}^N \frac{C_n}{(1+i)^n} - C_o \quad (2.9)$$

Em que C_n = fluxo de caixa líquido no período n , C_o = custo total de investimento inicial, i = taxa de desconto e n = número de períodos de tempo. Um valor presente líquido positivo indica que os ganhos projetados gerados por um projeto ou investimento (em dólares atuais) excedem os custos previstos (também em dólares atuais). Geralmente, um investimento com um VPL positivo será rentável e um com um VPL negativo resultará numa perda líquida. Este conceito é a base para a Regra de Valor Presente Líquido, que determina que os únicos investimentos que devem ser feitos são aqueles com valores VPL positivos (BLANK e TARQUIN, 2008).

2.1.9 Avaliação do Ciclo de Vida

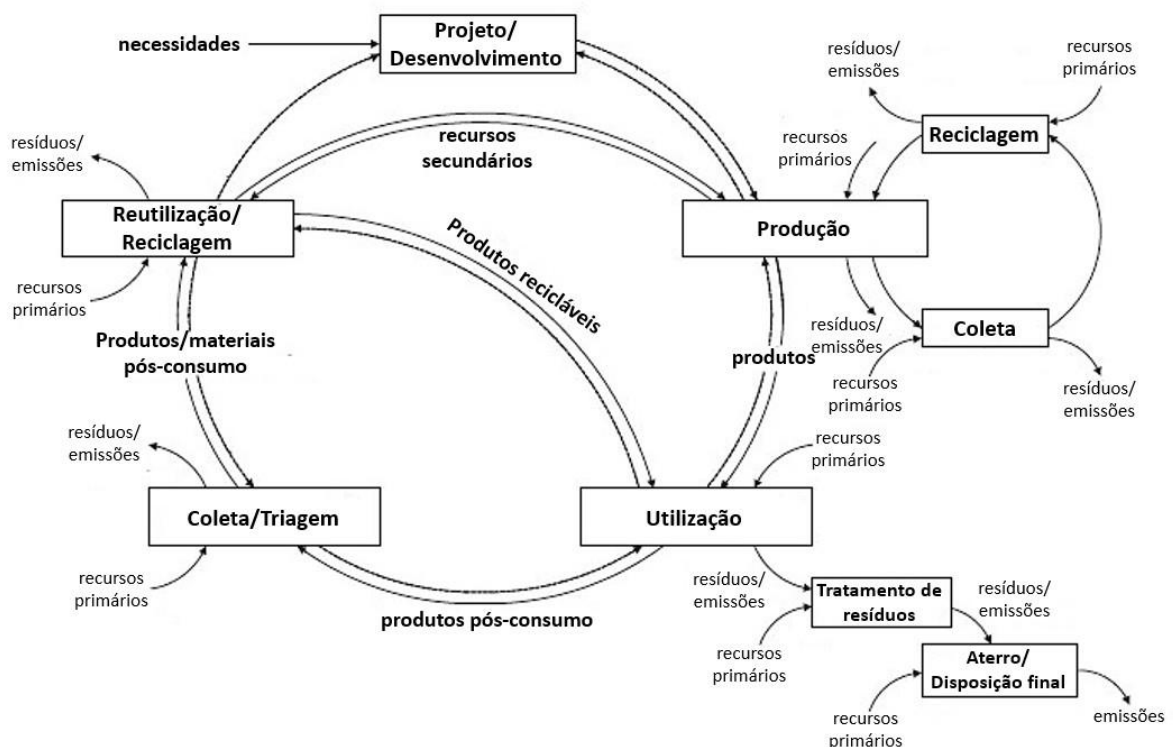
Segundo Jensen *et al.* (1997), os primeiros estudos a respeito do ciclo de vida de produtos e materiais datam do final da década de 60 e início da década de 70, focados em questões como eficiência energética, consumo de matérias-primas e, em certa medida, descarte de resíduos. No início, entretanto, o uso energético era considerado mais importante que descartes e saídas. Hoje, sabe-se que todas as atividades ou processos na vida de um produto causam impactos ambientais e assim foi criado o conceito de vida de um produto, no qual é geralmente referido como ‘ciclo de vida’ (REBITZER e FLEISCHER, 2000). A Figura 2.4 apresenta um esquema genérico de produção de um produto e seus impactos causados e analisados na avaliação do ciclo de vida de um produto.

Em suma, a avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma técnica que avalia aspectos ambientais e impactos potenciais ao longo da vida de um produto (“do berço ao túmulo”) por meio da compilação de um inventário de entradas e saídas do sistema de produção, da avaliação dos impactos ambientais potenciais associados ao sistema de produção e a da interpretação dos resultados das fases de análise do inventário de acordo com os objetivos dos estudos (ABNT, 2009a). É importante ressaltar que a ACV é uma técnica iterativa, isso significa que ao passo que novas informações são coletadas, o escopo pode ser modificado a fim de atender ao objetivo proposto. A ACV pode auxiliar:

- Na identificação de oportunidades para melhorar os aspectos ambientais dos produtos em vários pontos de seu ciclo de vida.

- Na tomada de decisões na indústria, organizações governamentais ou não governamentais (por exemplo, planejamento estratégico, definição de prioridades, projeto ou reprojeto de produtos ou processos).
- Na seleção de indicadores pertinentes de desempenho ambiental, incluindo técnicas de medição.
- No marketing (por exemplo, uma declaração ambiental, um programa de rotulagem ecológica ou uma declaração ambiental de produto).

Figura 2.4 Representação esquemática genérica de um ciclo de vida de um produto.



Fonte: Adaptado de Rebitzer e Fleischer, (2000).

A técnica de ACV tem sua estrutura normalizada pela série ISO 14040 e, no Brasil, são editadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Até 2006 a série era composta pelas normas:

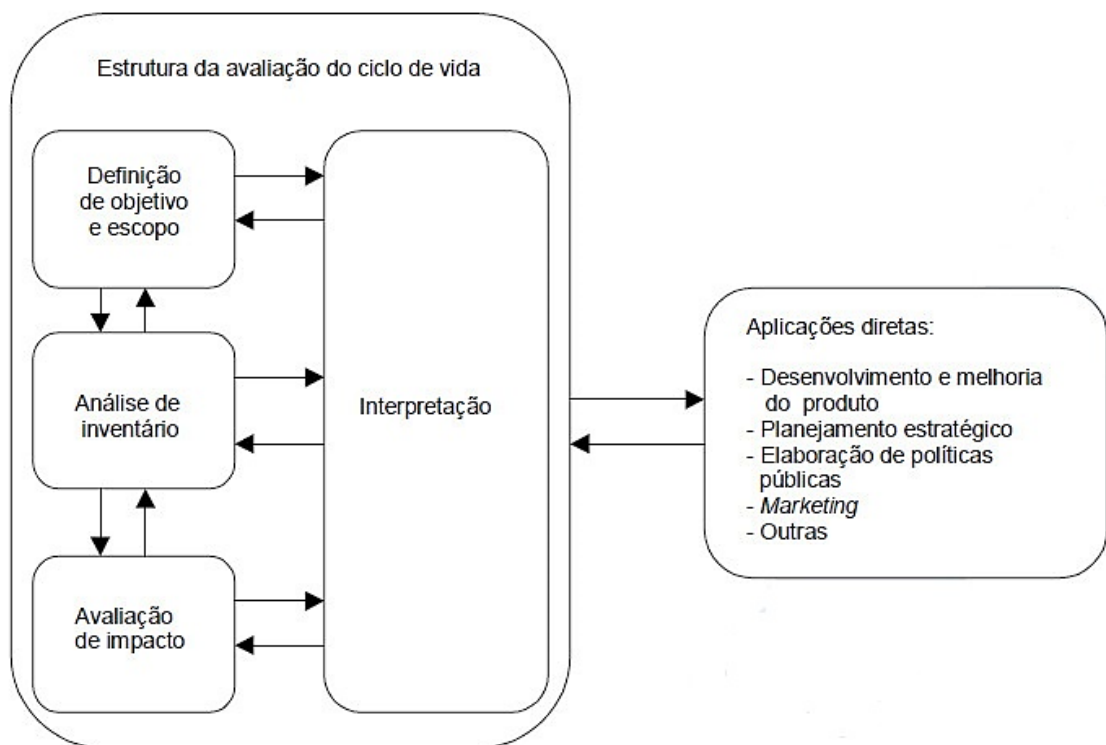
- ISO 14040: Princípios gerais e estrutura. Criada em 1997.
- ISO 14041: Definição do objetivo e escopo e análise de inventário. Criada em 1998.
- ISO 14042: Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida. Criada em 2000.
- ISO 14043: Interpretação do Ciclo de Vida. Criada em 2000
- ISO/TR 14047: Exemplos de Aplicação da ISO 14042. Criada em 2003
- ISO/TS 14048: Formato de dados e documentação. Criada em 2002.

- ISO/TR 14049: Exemplos de aplicação da ISO 14041 para definição do objetivo e escopo e análise de inventário. Criada em 2000.

A partir de 2006, as normas técnicas ISO 14040, 41, 42 e 43 foram compactadas em duas normas, a ISO 14040 e a ISO 14044. A primeira trata dos princípios e estrutura da ACV, enquanto a segunda aborda seus requisitos e diretrizes. Entretanto, as ISO/TR 14047, ISO/TS 14048 e ISO/TR 14049 ainda se encontram em vigor, porém, agora, com exemplos de aplicação da ISO 14044.

A estrutura de avaliação do ciclo de vida é composta por quatro fases: definição do objetivo e escopo, análise do inventário, avaliação de impacto e interpretação. Essas fases são descritas na ISO 14040 e ISO 14044 (ABNT, 2009a, 2009b). O relacionamento entre as fases está ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 Fases da ACV



Fonte: ABNT (2009a).

Resumidamente, na definição dos objetivos e escopo, o propósito da análise é especificado, bem como a unidade funcional do estudo. Na análise de inventário, os cálculos de consumo de recursos e de emissões são realizados. Na avaliação de impactos, as emissões e o consumo de recursos são relacionados a diferentes categorias de impactos ambientais. Por fim, na fase de interpretação, os resultados de cada uma das etapas anteriores são avaliados,

identificando, assim, necessidade de adequação das definições do estudo, o que caracteriza uma metodologia iterativa.

Métodos de avaliação de impacto do ciclo de vida

O objetivo da fase de avaliação de impacto do ciclo de vida (AICV) é interpretar os resultados do inventário sobre os potenciais impactos nas categorias de impacto abordadas na ACV. Para Bauman e Tillman (2004), a importância da etapa de avaliação dos impactos está na simplificação dos resultados, já que se tornam mais compreensíveis e de fácil comunicação; na redução dos parâmetros resultantes, considerando que um inventário pode conter centenas de parâmetros e no fato de que na fase de interpretação, a categoria de impacto se torna mais palpável que as emissões que causam o referido impacto. Por exemplo, é mais simples compreender as consequências da acidificação do que da emissão de SO₂.

Para realizar a tradução dos dados numéricos do inventário em resultados ambientalmente relevantes, é comum a utilização de métodos de avaliação que contêm informações ambientais acerca de inúmeras substâncias e recursos, e realizam as etapas da avaliação de impactos utilizando fatores previamente definidos. Cada um dos vários métodos existentes hoje possui seus princípios de medições e fatores de caracterização particulares (SAADE; SILVA; GOMES, 2014). No entanto, ainda não existe um método consolidado que correlacione de forma consistente e acurada os dados de inventário com impactos ambientais potenciais específicos. Modelos para categorias de impacto também estão em fases diferentes de desenvolvimento (ABNT, 2009a).

Dentro da estrutura geral, há atribuições de níveis de avaliação de impacto para cada método de acordo com os níveis definidos a seguir:

- *Midpoint* – a caracterização usa indicadores localizados ao longo do mecanismo ambiental antes de chegar no ponto final da categoria. Segundo Jolliet *et al.* (2003), estas chamadas categorias *midpoint* minimizam incertezas e são usadas em métodos clássicos de avaliação de impactos, que restringem a modelagem quantitativa a estágios relativamente iniciais na corrente de causa e efeito. Ao nível *midpoint*, todas as substâncias listadas no Inventário do Ciclo de Vida (ICV) são apropriadamente agregadas as categorias de impacto de acordo com a característica comum na cadeia de causa e efeito do mecanismo ambiental. Essas características não representam as consequências finais do caminho ambiental das emissões listadas no ICV, mas são

indicadores de impacto ambiental potencial. Portanto, é reconhecido como um método de AICV orientado ao problema (CAVALETT *et al.*, 2013).

- *Endpoint* – a caracterização considera todo o mecanismo ambiental até o seu ponto final, ou seja, refere-se a um dano específico relacionado com a área mais ampla de proteção (saúde humana, ambiente natural e recursos). Para Jolliet *et al.* (2003), esta modelagem presente em métodos orientados a danos pode, em certos casos, agregar altos valores de incerteza. Segundo Cavalett *et al.* (2013), o modelo *endpoint* consiste basicamente da caracterização da severidade ou consequências das categorias de impacto *midpoint* nas áreas de proteção no nível *endpoint*.
- Combinado – considera as vantagens das abordagens *midpoint* e *endpoint*

Até agora, poucos estudos foram realizados para comparar as abordagens *midpoint* e *endpoint* (DONG e NG, 2014). O trabalho de Bare e Gloria (2006) indicou que os resultados *midpoint* são mais abrangentes para cobrir possíveis intervenções ambientais, enquanto a abordagem *endpoint* pode negligenciar alguns aspectos na derivação dos indicadores de danos. Bare (2010) concluiu que os resultados *midpoint* podem fornecer análises de uma maneira mais científica, enquanto a abordagem *endpoint* deve fornecer apoio adicional. Segundo Hauschild *et al.* (2008), as versões mais atuais dos métodos de AICV apresentam nível de avaliação *midpoint* ou combinado, já que as avaliações realizadas no nível *endpoint* apresentam modelagem com complexidade e incertezas maiores.

Dentre os vários métodos de AICV existentes, o método ReCiPe se destaca por ser uma continuação de dois métodos (CML 2002 e Eco-indicator 99), que integra e harmoniza as abordagens *midpoint* e *endpoint* em uma estrutura consistente, remodelando e atualizando todas as categorias de impacto, exceto radiação ionizante. O método ReCiPe usa um mecanismo ambiental como base para a modelagem. Um mecanismo ambiental pode ser visto como uma série de efeitos que juntos podem criar um certo nível de danos, por exemplo, para a saúde humana ou para os ecossistemas. Por exemplo, para a mudança climática, sabe-se que um número de substâncias, aumenta o forçamento radiativo, isso significa que o calor é impedido de ser irradiado da terra para o espaço. Como resultado, mais energia é aprisionada na terra, e a temperatura aumenta. Como resultado disto, podemos esperar mudanças nos habitats para os organismos vivos, e como resultado final, espécies animais podem ser extintas (GOEDKOOPE *et al.*, 2008).

O principal objetivo do método ReCiPe é transformar a longa lista de resultados do ICV em um número limitado de pontuações de indicadores. Essas pontuações expressam a gravidade

relativa em uma categoria de impacto ambiental. No ReCiPe, determina-se indicadores em dois níveis *midpoint* e *endpoint*. Assim, a ideia é que cada usuário possa escolher em que nível ele quer ter o resultado: 18 categorias de impacto *midpoint* que são relativamente robustos, mas não são fáceis de interpretar ou 3 *endpoint* fáceis de entender, mas mais incertos (GOEDKOOPE *et al.*, 2008). A Tabela 2.5 mostra as 18 categorias de impacto do método ReCiPe a nível *midpoint*, que foram usadas neste trabalho.

Tabela 2.5 Categorias de impacto a nível *midpoint* do método ReCiPe

| Categorias de impacto | Abreviação | Unidade |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Ocupação de terras agrícolas | ALO | m ² a |
| Mudança climática | CC | kg CO ₂ - Eq |
| Esgotamento fóssil | FD | kg oil-Eq |
| Ecotoxicidade em água doce | FET | kg 1,4-DCB-Eq |
| Eutrofização de água doce | FE | kg P-Eq |
| Toxicidade humana | HT | kg 1,4-DCB-Eq |
| Radiação ionizante | IR | kg U235-Eq |
| Ecotoxicidade marinha | MET | kg 1,4-DCB-Eq |
| Eutrofização marinha | ME | kg N-Eq |
| Esgotamento de metal | MD | kg Fe-Eq |
| Transformação natural da terra | NLT | m ² |
| Esgotamento de ozônio | OD | kg CFC-11-Eq |
| Formação de material particulado | PMF | kg PM10-Eq |
| Formação de oxidantes fotoquímicos | POF | kg NMVOC |
| Acidificação terrestre | TA | kg SO ₂ -Eq |
| Ecotoxicidade terrestre | TET | kg 1,4-DCB-Eq |
| Ocupação de terras urbanas | ULO | m ² a |
| Esgotamento da água | WD | m ³ |

Fonte: GOEDKOOPE *et al.* (2008)

Cada método (*midpoint*, *endpoint*) contém fatores de acordo com três perspectivas culturais. Tais perspectivas representam um conjunto de escolhas em questões como a perspectiva temporal ou as expectativas de que uma gestão adequada ou o futuro desenvolvimento tecnológico podem evitar danos futuros (GOEDKOOPE *et al.*, 2008).

- Individualista (I): a curto prazo, otimismo de que a tecnologia pode evitar muitos problemas no futuro.
- Hierárquica (H): modelo de consenso, como muitas vezes encontrado em modelos científicos, este é muitas vezes considerado o modelo padrão.
- Igualitária (E): longo prazo baseado no princípio do princípio da precaução.

Métodos atribucional e consequencial

Segundo Muniz (2012), o desenvolvimento da metodologia de estudos de ACV ganhou impulso na década de 90 do século passado e sinalizou para uma distinção entre dois tipos de métodos: a ACV atribucional e ACV consequencial. A distinção entre estes dois métodos é um exemplo de como as escolhas na fase de definição de objetivo e de Escopo de uma ACV podem influenciar escolhas metodológicas e de dados para as fases de ICV e de AICV.

A ACV atribucional e consequencial irão gerar diferentes informações ambientais uma vez que as ferramentas possuem uma distinção no escopo e nas fronteiras. Por isso, muitas tentativas têm sido feitas para descrever quando os dois diferentes tipos de ACV são apropriados. Alguns autores defendem que a escolha entre uma ACV atribucional e consequencial depende das razões pelas quais a ACV está sendo conduzida, com o enfoque atribucional sendo mais apropriado para o conhecimento sobre os aspectos ambientais dos produtos e o enfoque consequencial sendo mais apropriado para o suporte de decisões (TILLMAN, 2000).

Usando a ACV atribucional, é possível investigar o desempenho de uma tecnologia ou produto em um estado estacionário diferente (futuro ou histórico) ou um estado fictício caracterizado por um desempenho modificado e uma tecnologia ambiental distinta. Assim, estudos prospectivos podem ser atribucionais já que não precisam ser necessariamente comparações de mudanças marginais de um estado atual. Já a ACV consequencial, mesmo que o foco seja normalmente usado para estimar consequências ambientais futuras de uma decisão tomada no presente, em princípio, seria possível usar uma perspectiva orientada em uma mudança retrospectiva para rastrear as consequências ambientais tanto de uma escolha histórica como especular as consequências de uma decisão no futuro (SANDÉN; KARLSTROM, 2007).

Limitações e desafios da ACV

Zocchi (2014) identificou, em seu trabalho de mestrado, as limitações da ACV sob a ótica de pesquisas acadêmicas e concluiu que existe um interesse da área acadêmica em relação aos estudos de ACV, entretanto, o mesmo não ocorre no momento de firmar parceria com empresas para a aplicação desta metodologia. A falta de banco de dados genuinamente brasileiro é o fator mais relevante em relação as limitações que a ACV enfrenta no Brasil. Além disso, a ACV apresenta limitações em relação a sua subjetividade, necessidade de um

conhecimento científico em relação aos impactos presentes nos bancos de dados e ausência de um método consolidado.

A ISO 14040 (ABNT, 2009a) esclarece que a AICV pode não demonstrar diferenças significativas entre categorias de impacto e os respectivos resultados dos indicadores para sistemas de produtos alternativos. Isto pode acontecer devido a motivos como desenvolvimento limitado dos modelos de caracterização, análise de sensibilidade, análise de incerteza para a fase de AICV, limitação na coleta de dados de inventário apropriados e representativos para cada categoria de impacto, entre outros.

As incertezas (discrepância entre a quantidade mensurada ou calculada e o valor real) dificilmente são consideradas na ACV, entretanto este valor pode ser alto. Portanto, há a necessidade de realizar uma análise de incertezas na execução de um estudo de ACV, o que acarretaria em um apoio na interpretação dos resultados. Exemplos de incertezas: dados, modelo, variabilidade, epistêmica, etc. (FINNVEDEN *et al.*, 2009).

Apesar de muitas áreas ainda necessitarem de um desenvolvimento maior (por exemplo, ferramentas para a ACV consequencial; métodos de avaliação dos impactos sobre serviços ecossistêmicos de uso da terra e da água; métodos de ponderação), pode-se dizer que a metodologia de ACV se desenvolveu durante as últimas décadas. Atividades atuais referentes a garantia da qualidade, consistência e harmonização de métodos são exemplos disso. É também interessante notar o desenvolvimento de aplicação da ACV em novas áreas indicando a necessidade de avaliar e comunicar o impacto ambiental de produtos. Há muitas áreas em que o desenvolvimento tem sido mais significativo, isto inclui: melhor entendimento da diferença entre ACV consequencial e atribucional, método híbrido para análise de entradas e saídas, melhores modelos para AICV e banco de dados para ICV (FINNVEDEN *et al.*, 2009).

2.1.10 Otimização Multiobjetivo

Otimização é o ato de obter o melhor resultado em determinadas circunstâncias. Na concepção, construção e manutenção de qualquer sistema de engenharia, os engenheiros têm de tomar muitas decisões tecnológicas e de gestão em várias fases. O objetivo final de todas essas decisões é minimizar o esforço necessário ou maximizar o benefício desejado. Uma vez que o esforço requerido ou o benefício desejado em qualquer situação prática pode ser expresso como uma função de certas variáveis de decisão, a otimização pode ser definida como o processo de encontrar as condições que dão o valor máximo ou mínimo de uma função, sujeito a um conjunto de restrições. Não existe um único método disponível para *resolver* todos os

problemas de otimização eficientemente. Assim, vários métodos de otimização foram desenvolvidos para *resolver* diferentes tipos de problemas. Os métodos ótimos de busca são também conhecidos como técnicas de programação matemática e são geralmente estudados como parte da pesquisa operacional. A pesquisa operacional é um ramo da matemática preocupado com a aplicação de métodos científicos e técnicas para problemas de tomada de decisão e com o estabelecimento das melhores ou melhores soluções (RAO, 2009).

Otimização é uma técnica amplamente utilizada em Pesquisa Operacional e tem sido empregada em uma variedade de aplicações. No entanto, em muitas situações, os tomadores de decisão se veem desejando otimizar várias funções objetivo diferentes ao mesmo tempo. O processo de otimização sistemática e simultânea de uma coleção de funções objetivas é chamado de otimização multiobjetivo (*Multi-objective Optimization - MOO*) ou otimização de vetores (ERHGOTT, 2005).

O problema geral de MOO é apresentado da seguinte forma (MARLER e ARORA, 2004):

$$\begin{aligned} \text{Minimizar } F(x) &= [F_1(x), F_2(x), \dots, F_k(x)]^T \\ \text{sujeito a } g_j(x) &\leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, m, \\ h_l(x) &= 0, \quad l = 1, 2, \dots, e, \end{aligned} \tag{2.10}$$

Em que k é o número de funções objetivo, m é o número de restrições de desigualdade e e o número de restrições de igualdade. $x \in E^n$ é um vetor de variáveis de projeto e $F(x) \in E^k$ é um vetor de funções objetivo $F_i(x): E^n \rightarrow E^1$. O espaço de projeto viável é definido como $X = \{x | g_j(x) \leq 0, j = 1, 2, \dots, m\}$. O espaço critério viável é definido como $Z = \{F(x) | x \in X\}$.

Em contraste com a otimização de um único objetivo, uma solução para um problema multiobjetivo é mais um conceito do que uma definição. Normalmente, não existe uma única solução global, e muitas vezes é necessário determinar um conjunto de pontos que se encaixam em uma definição predeterminada para um ótimo (MARLER e ARORA, 2004). O conceito predominante na definição de um ponto ideal é o do ótimo de Pareto (PARETO, 1906). Um ponto de solução é um Pareto ótimo se não for possível mover-se a partir desse ponto e melhorar ao menos uma função objetivo sem detrimento de qualquer outra função objetivo. Alternativamente, um ponto é fraco Pareto ótimo se não é possível mover-se a partir desse ponto e melhorar todas as funções objetivo simultaneamente (MARLER e ARORA, 2010).

O fato de se *resolver* ou não uma formulação de MOO particular serve como uma condição necessária e/ou suficiente para um Pareto ótimo é central para o seu desempenho. No entanto, essas caracterizações podem desviar ligeiramente do seu significado em termos de otimização de objetivo único. Se uma formulação fornece uma condição necessária, então para um ponto ser um Pareto ótimo, ela deve ser uma solução para essa formulação. Consequentemente, cada ponto ótimo de Pareto pode ser alcançado com ajustes nos parâmetros do método (expoentes, pesos, etc.). Se um ponto é atingível usando uma formulação particular, diz-se que a formulação captura esse ponto. Contudo, algumas soluções obtidas utilizando essa formulação podem não ser Pareto ótimo. Por outro lado, se uma formulação fornece uma condição suficiente, sua solução é sempre ótima de Pareto, embora certos pontos ótimos de Pareto possam ser inatingíveis (MARLER e ARORA, 2004).

O Pareto ótimo é um caso especial de eficiência sutilmente distinto, mas essa distinção é irrelevante em termos de aplicações práticas. A eficiência, que é a mesma ideia de admissibilidade ou não-inferioridade, é um conceito primário na MOO e é definida da seguinte forma (MARLER e ARORA, 2004):

- Eficiente e ineficiente: um ponto, $x^* \in X$, é eficiente se não existir outro ponto, $x \in X$, tal que $F(x) \leq F(x^*)$ com ao menos um $F_i(x) < F_i(x^*)$. Caso contrário, x^* é ineficiente.
- Fronteira Eficiente ou Fronteira Pareto: o conjunto de todos os pontos eficientes é chamado de fronteira eficiente, convencionalmente mostrado graficamente.

Uma alternativa à ideia de ótimo e eficiência de Pareto, que produz um único ponto de solução, é a ideia de uma solução de compromisso. Trata-se de minimizar a diferença entre o potencial ponto ótimo e um ponto de Utopia (também chamado de ponto ideal), que é definido da seguinte forma (MARLER e ARORA, 2004):

- Ponto de Utopia: um ponto, $F^0 \in Z^k$, é um ponto de utopia se para cada $i = 1, 2, \dots, k$ $F_i^0 = \text{mínimo}_x \{F(x) | x \in X\}$.

Em geral, F^0 é inalcançável. A próxima melhor alternativa é uma solução mais próxima possível do ponto de Utopia. Tal solução é chamada uma solução de compromisso e é Pareto ótima. O termo "próximo" geralmente implica que se minimiza a distância Euclidiana $N(x)$, que é definida da seguinte forma (MARLER e ARORA, 2004):

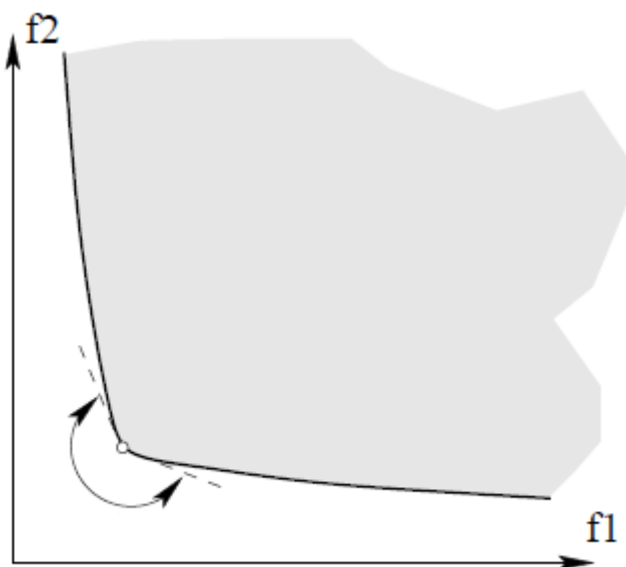
$$N(x) = |F(x) - F^0| = \left\{ \sum_1^k [F_i(x) - F_i^0]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Entretanto, não é necessário restringir a proximidade ao caso de uma norma euclidiana (Vincent,1983). Além disso, se diferentes funções objetivas possuem unidades diferentes, a norma euclidiana ou uma norma de qualquer grau torna-se insuficiente para representar a aproximação matematicamente. Conseqüentemente, as funções objetivo devem ser transformadas de modo que elas sejam adimensionais (MARLER e ARORA, 2004).

Existem certos problemas de MOO que exibem um ponto de joelho (*knee point*) em suas fronteiras de Pareto. Um ponto de joelho é quase sempre a solução mais escolhida e são bem reconhecidos por pesquisadores de MOO (DEB e GUPTA, 2010). Há muitas definições de ponto de joelho, porém a utilizada neste trabalho foi a seguinte:

- Ponto de joelho: Um ponto de joelho é o ponto ótimo de Pareto com o ângulo reflexo máximo calculado a partir de seus vizinhos (Figura 2.6).

Figura 2.6 Ilustração de ponto de joelho baseado no ângulo reflexo.



Fonte: Deb e Gupta (2010)

Outro conceito importante na MOO é o ponto de Nadir que significa, em princípio, o oposto ao significado de um ponto ideal, no contexto de MOO. Um ponto de Nadir corresponde a um vetor cujos componentes compreendem os piores pontos de cada um dos múltiplos

objetivos entre os pontos não dominados. Uma vez que o ponto de Nadir e o ponto ideal são conhecidos, descobre-se a gama precisa de valores de pontos não dominados em cada objetivo. Conhecer o alcance de cada objetivo permite dimensionar adequadamente esse objetivo e esta é uma questão importante para muitas abordagens multicritérios (KÖKSALAN e LOKMAN, 2014). Em problemas de minimização, esta tarefa é diferente de simplesmente maximizar M funções objetivo um de cada vez. Isto é porque a busca do pior valor de um objetivo deve ser restringida dentro das soluções ótimas de Pareto. Esta é a razão pela qual a estimativa do ponto de Nadir é uma tarefa complexa e não há nenhum algoritmo provável para a tarefa, mesmo para problemas de otimização linear multiobjetivo com três ou mais objetivos (DEB; MIETTINEN; SHARMA, 2009).

Tipicamente, há infinitas soluções Pareto ótimas para um problema multiobjetivo. Assim, muitas vezes é necessário incorporar preferências do usuário para vários objetivos, a fim de determinar uma única solução adequada. Com métodos que incorporam a priori a articulação de preferências, o usuário indica preferências antes de executar o algoritmo de otimização, permitindo que o algoritmo determine uma única solução que reflete tais preferências. Alternativamente, com uma articulação a posteriori de preferências, é manualmente seleciona uma única solução a partir de uma representação do conjunto de Pareto ótimo (MARLER e ARORA, 2010). Este trabalho enfoca o uso do método da soma ponderada para a articulação a *priori*. No entanto, existem muitas outras abordagens e combinações de métodos existentes, tanto com articulação de preferências a *priori* como *posteriori*, cujo detalhes podem ser encontrados em Marler e Arora (2004).

A abordagem mais comum para a MOO é a soma ponderada, que é um método com uma articulação a *priori* de preferências. Tais tipos de métodos permitem ao usuário especificar preferências, podendo ser articuladas em termos de metas ou da importância relativa de diferentes objetivos. A maioria desses métodos incorpora parâmetros que podem ser ajustados para refletir as preferências dos tomadores de decisão ou serem continuamente alterados em um esforço para representar o conjunto completo de Pareto (MARLER e ARORA, 2004).

Usando o método da soma ponderada para *resolver* o problema em (2.10), é necessário selecionar pesos escalares w_i e minimizar a seguinte função objetivo composta:

$$U = \sum_{i=1}^k w_i F_i(x) \quad (2.12)$$

Se todos os pesos forem positivos, o mínimo de (2.12) é Pareto ótimo (ZADEH, 1963). No entanto, a interpretação errada do significado teórico e prático dos pesos pode tornar o processo de seleção intuitiva de pesos não arbitrários uma tarefa ineficiente. Conseqüentemente, muitos autores desenvolveram abordagens sistemáticas para selecionar pesos. O método da soma ponderada fornece uma abordagem básica e fácil de usar para MOO e é útil como tal (MARLER e ARORA, 2010).

Na MOO, diferentes métodos são frequentemente usados para gerar um conjunto de soluções eficientes das quais o tomador de decisão pode escolher. Por conseguinte, são preferíveis métodos que são capazes de produzir todo o conjunto de soluções eficientes. Cada um dos métodos tem vantagens e desvantagens e muitos deles podem ser adaptados a problemas específicos. No entanto, ainda não há nenhum "melhor" método geral que pode ser usado para *resolver* problemas de MOO (ERHGOTT, 2005).

2.2 Metodologia

2.2.1 Processo Industrial de Produção de Etanol Hidratado da Destilaria COCAFÉ

Em resumo, após os processos de recepção da cana-de-açúcar e extração, o caldo, que contém cerca de 4% de sólidos suspensos, troca calor com correntes de processos e é decantado com cal produzindo o caldo clarificado que contém, no máximo, 0,5% de sólidos suspensos. O caldo clarificado segue para os trocadores de calor, onde é aquecido até uma temperatura próxima a temperatura de ebulição, e então entra no sistema de evaporadores. Em seguida, o caldo concentrado segue para os tanques de fermentação e, posteriormente, para as colunas de destilação (RIGHETTO, 2008).

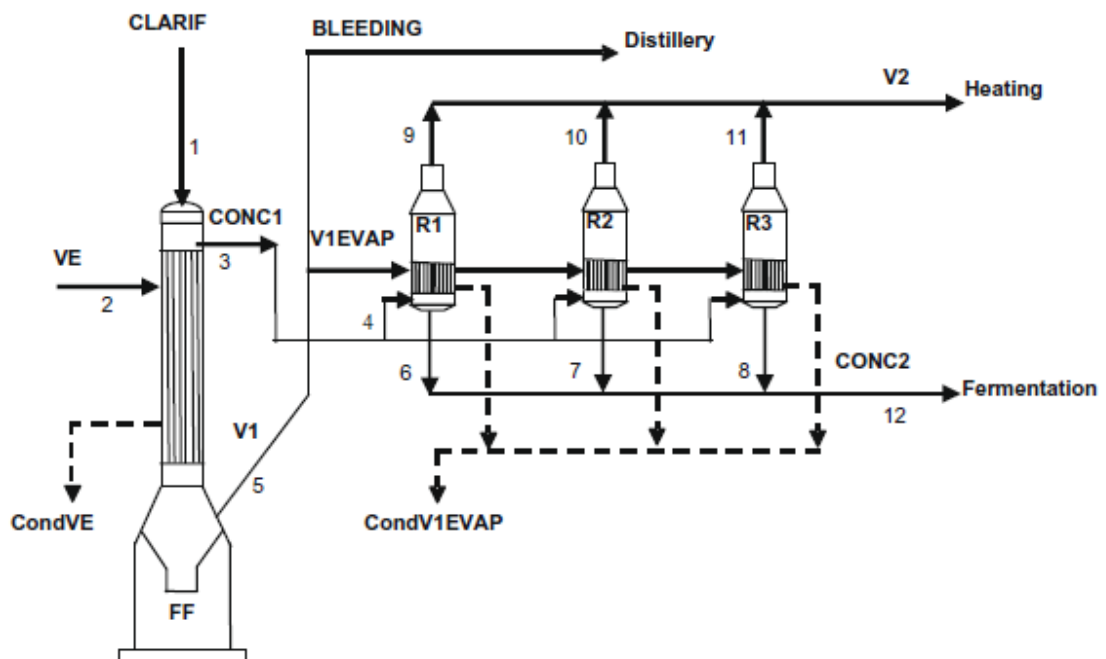
O Sistema de evaporação industrial da Usina COCAFÉ consiste de um evaporador do tipo *falling film*³ seguido por três evaporadores convencionais do tipo Robert de tubos verticais curtos, arranjados em paralelo. O primeiro efeito é aquecido com vapor de escape (VE), proveniente das turbinas de geração de energia. O segundo efeito é constituído por três evaporadores. O caldo clarificado entra no primeiro efeito e sai na condição de caldo pré-concentrado, o qual é uniformemente distribuído para os outros três evaporadores do segundo efeito, tornando-se o caldo concentrado.

³ Evaporadores de passagem única do tipo *falling film* podem ser operados com uma diferença de temperatura muito baixa entre os meios de aquecimento e o líquido de ebulição, e também tem um tempo de residência muito curto. Além disso, eles são bem adaptados para a concentração de líquidos viscosos (McCABE, 2001).

Somente uma parte do vapor gerado no primeiro efeito (V1) é usada para aquecer o segundo efeito. O vapor excedente proveniente do primeiro efeito é retirado e usado como fluido de aquecimento em várias outras seções da planta, por exemplo, aquecer as colunas de destilação. Este vapor é comumente chamado de vapor vegetal. Entretanto, às vezes, a produção de vapor do primeiro efeito é insuficiente para alimentar o segundo efeito e as colunas de destilação. Nesse caso, o vapor de primeiro efeito é complementado por vapor proveniente das turbinas a vapor (VE), por meio de uma válvula redutora de pressão, normalmente reduzindo de 1,5 kgf/cm² para 0,8 kgf/cm² (em pressões absolutas).

No segundo efeito é gerado outro vapor vegetal (V2) utilizado como fluido de aquecimento de caldo misto proveniente do processo de extração em etapas que precedem a clarificação do caldo de cana. Os condensados de VE e V1 são reaproveitados na alimentação do gerador de vapor, enquanto que o condensado de V2 é utilizado na embebição do processo de extração. A Figura 2.7 esquematiza o sistema de evaporação descrito.

Figura 2.7 Sistema de evaporação COCAFÉ.

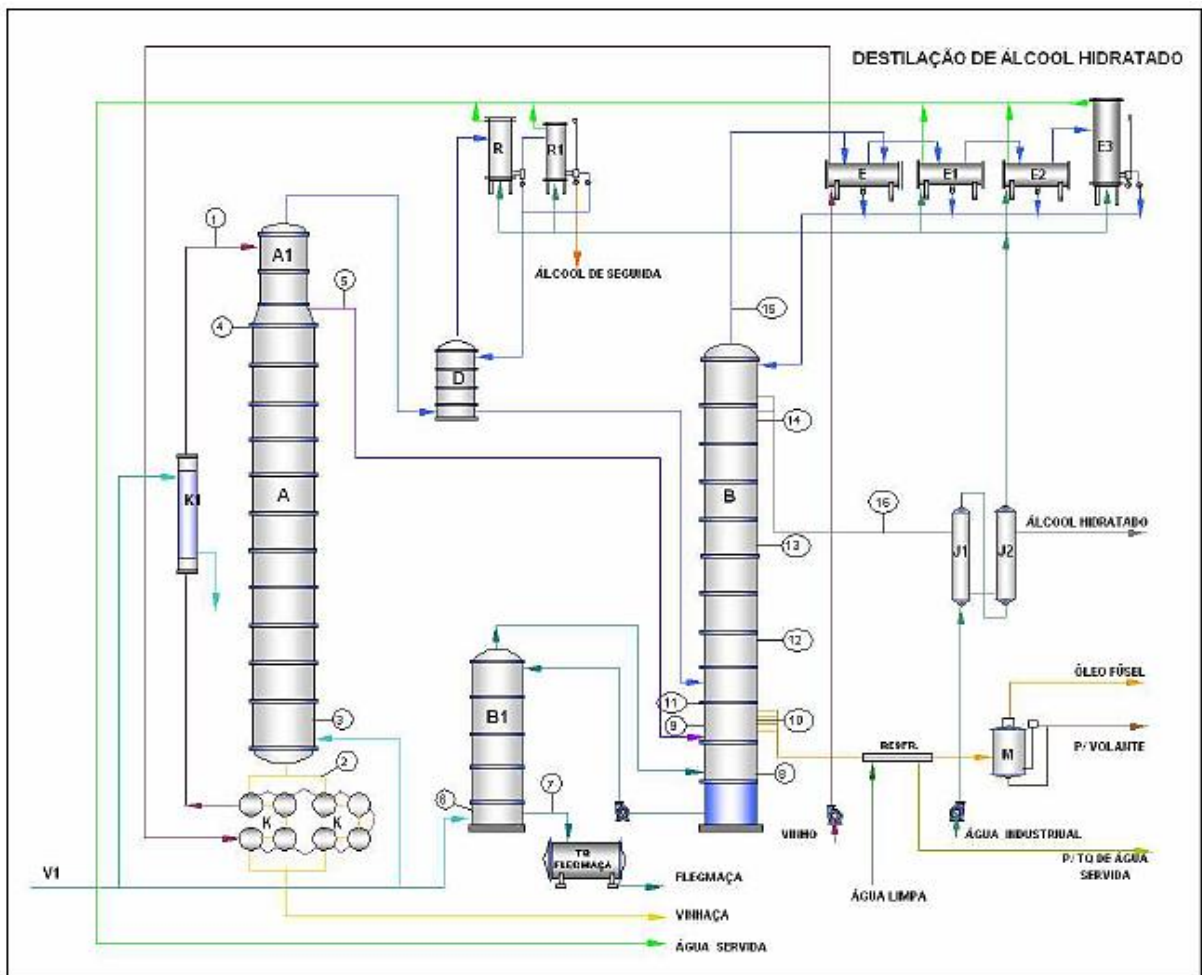


Fonte: Jorge *et al.* (2010b).

O caldo concentrado é direcionado para as dornas de fermentação. A planta contempla doze dornas de fermentação, com capacidade de 200 m³ cada uma. O tempo total de reação, que compreende os processos de enchimento das dornas, esvaziamento e centrifugação para recuperação da levedura é de aproximadamente 8 horas.

A corrente líquida dos fermentadores é armazenada em tanques pulmão, chamadas de dornas volantes, até iniciar o processo de destilação. A corrente gasosa deixando o fermentador carrega uma quantidade de etanol que pode variar de 0,3 a 0,5% em massa. Essa corrente gasosa é direcionada para uma coluna de absorção, também chamada de coluna de recuperação, onde o etanol é absorvido pela água de lavagem. A corrente gasosa deixa a coluna de absorção com uma quantidade desprezível de etanol e é ventilada para a atmosfera. A corrente líquida é reciclada para as dornas volantes e depois é enviada para sistema de destilação, composto por cinco colunas de destilação: A, A1, B, B1 e D (Figura 2.8).

Figura 2.8 Sistema de destilação COCAFÉ.



Fonte: Jorge *et al.* (2010a).

O vinho centrifugado, com teor de etanol na faixa de 6,0-10,0% em volume, proveniente da dorna volante, é aquecido até as proximidades da sua temperatura de ebulição, aproximadamente 94 °C, antes de ser alimentado no topo da coluna A1. Este aquecimento é efetuado em três etapas. Inicialmente o vinho passa pelo condensador de topo (E) da coluna B,

onde age como fluido de resfriamento e será aquecido até aproximadamente 70 °C. A seguir, passa pelos trocadores de calor K, trocando calor com a vinhaça na base da coluna A, e completa o seu aquecimento nos trocadores de calor K1 até atingir 92-93 °C, aquecidos com VE a fim de alcançar uma temperatura próxima à de ebulição.

A coluna A1 (coluna de epuração) tem como principal objetivo separar do vinho as substâncias mais voláteis e eventuais gases solubilizados na corrente de alimentação. O vinho é alimentado no topo da coluna A1 e desce prato a prato em direção à coluna A (coluna de esgotamento do vinho). Nesse trajeto é gerada uma corrente gasosa rica em componentes de maior volatilidade e gases não condensáveis que seguem para a coluna D (coluna de concentração de cabeça).

A coluna D tem como objetivo elevar a concentração dos componentes voláteis indesejáveis ao máximo, facilitando a extração dos compostos secundários condensáveis e das fases não condensáveis. Dentre os compostos secundários, destacam-se aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos orgânicos. A corrente de fundo da coluna D contém um pequeno teor de etanol e é encaminhada para a coluna B. Por sua vez a corrente de topo é conduzida aos condensadores R e R1, de onde os gases incondensáveis são retirados num processo de purga denominado degasagem, enquanto a corrente líquida composta pelos vapores condensados retorna à coluna D na forma de refluxo total ou tem uma parte retirada do sistema como álcool de segunda (mistura hidroalcoólica impura).

Da base da coluna A sai a vinhaça, corrente líquida com concentração máxima de etanol de 0,016 °INPM (porcentagem mássica). Entre as colunas A e A1 sai uma corrente rica em etanol com 30 a 40 °GL (porcentagem volumétrica) denominada flegma, a qual é admitida imediatamente acima do primeiro prato da coluna B. O aquecimento da coluna A é feito por injeção direta de vapor saturado (V1) a 1,7 kgf/cm².

A coluna B tem por objetivo concentrar a corrente de flegma proveniente da coluna A até $93,2 \pm 0,6$ °INPM. Do topo dessa coluna saem vapores alcoólicos que são condensados nos condensadores E, E1, E2, e E3, resfriados pelo vinho (E) e pela água, sendo que os vapores condensados retornam para o topo da coluna B em refluxo total. O álcool hidratado é retirado do 42° prato e é resfriado nos trocadores de calor J1 e J2, enquanto o produto de fundo é encaminhado para a coluna B1 (coluna de esgotamento do flegma). Do topo da coluna B1, os vapores alcoólicos são conduzidos à base da coluna B enquanto da base da coluna B1 é retirada uma corrente líquida denominada flegmaça, praticamente isenta de etanol.

2.2.2 Declaração do Problema

O problema abordado neste trabalho pode ser formalmente declarado da seguinte forma. A destilaria é obrigada a reduzir a sua produção de vinhaça, de forma a cumprir com a recente norma técnica ambiental, que por sua vez irá atender o objetivo do RenovaBio de expandir a produção de biocombustíveis no país, com base na sustentabilidade ambiental, econômica e financeira. Embora, muitos autores tenham proposto novos projetos aplicados às usinas de etanol a fim de aumentar sua sustentabilidade (LEME e SEABRA, 2017; MACRELLI *et al.*, 2012; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; PETERSEN; FARZAD; GÖRGENS, 2015), geralmente, os custos de investimento de capital não são viáveis para as usinas brasileiras, reduzindo a probabilidade de colocar esses projetos de melhoria em prática. Portanto, o objetivo desta análise é propor modificações simples que levem a reduções significativas nos impactos econômicos e ambientais.

Neste trabalho, comparou-se o uso do reboiler (*Use of Reboiler - UR*) com a injeção direta de vapor (*Direct Steam Injection - DSI*) para fornecer calor à primeira coluna de destilação da destilaria COCAFÉ. Após o processo de destilação, que é o primeiro processo dentro da fronteira do sistema analisada (ver Figura 2.12), a estação de bombeamento envia a vinhaça armazenada em lagoas abertas para os caminhões, que é transportada a uma distância relativamente longa e depois aplicada ao solo. As características do transporte e aplicação da vinhaça utilizadas para a realização de análises econômicas e ambientais são: (i) capacidade do caminhão de 60 m³, (ii) distância média para realizar a fertirrigação de 90 km, (iii) dosagem de vinhaça de 150 m³·ha⁻¹ e (iv) custo da fertirrigação por tonelada de vinhaça igual a US\$ 0,75 (SANTOS; BORÉM; CALDAS, 2015; ZORZENONI *et al.*, 2014).

As alternativas UR e DSI foram analisadas utilizando dois critérios para realizar uma comparação justa entre eles. Primeiro, a simulação foi desenvolvida em Aspen Hysys 8.6 para comparar a produção de etanol, flegma e vinhaça. Depois, as informações presentes na simulação foram utilizadas para realizar as análises econômica e ambiental programadas no software de computação numérica Matlab R2016a. É importante ressaltar que, como o resto das atividades (processos de evaporação e fermentação) são comuns para a DSI e UR, toda a avaliação econômica e ambiental foi executada apenas dentro da fronteira do sistema, que abrange os processos de destilação e fertirrigação.

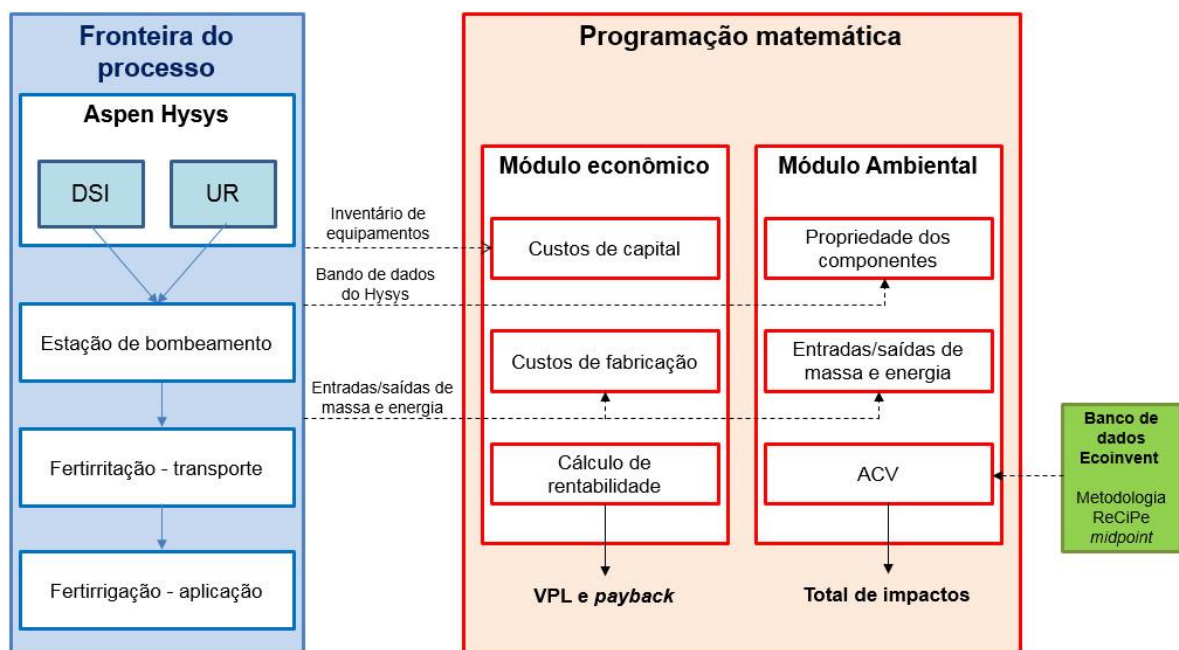
Finalmente, para a melhor configuração encontrada na segunda etapa, buscou-se obter um conjunto de soluções alternativas representando o compromisso ótimo entre o desempenho econômico e ambiental, em vez de um único ponto.

2.2.3 Estudo Comparativo das Alternativas de Processo

Um estudo comparativo é realizado removendo o bloco de ajuste *ADJ-1* e zerando a vazão mássica da corrente *VI-A* (Figura 2.12). Além disso, a variação da vazão mássica de vinhaça, flegma e etanol foi calculada quando o aquecimento direto é substituído pelo aquecimento indireto.

A ferramenta de avaliação programada no Matlab inclui módulos independentes para a avaliação de impacto com base no balanço de massa e energia, bem como do inventário de equipamentos retirados da simulação de Aspen Hysys utilizada para obter um modelo rigoroso da planta. A abordagem usa um link dinâmico usando a tecnologia COM para conectar e enviar os resultados ao Matlab. Normalmente, o ponto de partida é uma simulação de uma configuração com condições retiradas de dados industriais. Na análise de custo, o consumo de materiais, água e energia por quilograma de produto e todos os outros indicadores de custo são calculados para cada configuração. Na avaliação ambiental, as emissões de CO₂ para o ar, a água e o consumo de vapor são contabilizados, incluindo a eletricidade, transporte para a disposição da vinhaça e suas emissões para o ar e para a água. A Figura 2.9 resume o procedimento seguido. Informações detalhadas podem ser encontradas em Torres *et al.* (2011).

Figura 2.9 Diagrama de fluxo do procedimento automatizado para a avaliação ambiental e econômica baseada na modelagem de processos.



Fonte: O autor, 2017.

Módulo econômico

Os cálculos econômicos utilizados neste trabalho usaram a metodologia de Turton *et al.*, (2012). Assim, a estimativa de custo de capital é baseada no inventário do equipamento e seus parâmetros de projeto, como tamanho, temperatura de operação e pressão, e são retirados diretamente da simulação, os quais, por sua vez, são fixados com base nos parâmetros operacionais da planta COCAFÉ. Os custos diretos de fabricação incluem os seguintes fluxos de materiais e energia: fluxos de produtos, serviços públicos, emissões e fluxos de resíduos. Geralmente, o combustível usado para fornecer a energia para produzir vapor na caldeira é uma das principais despesas operacionais. Entretanto, como a destilaria de álcool utiliza seu próprio resíduo (bagaço) como biomassa para combustível, os preços de vapor de baixa (LP), média (MP) e de alta pressão (HP) são calculados considerando as economias estimadas quando o custo de queima de gás natural na caldeira é evitado. O custo do tratamento de resíduos é devido ao custo da descarga da vinhaça, que se baseia no transporte e na aplicação deste resíduo. Considerou-se que toda a vinhaça produzida é utilizada na fertirrigação. O custo operacional da mão-de-obra é estimado com base no número de operadores necessários por unidade de equipamento por turno. Em seguida, os custos fixos e as despesas gerais foram calculados aplicando-se os valores previamente calculados para obter um custo final de produção, que são calculados a partir do investimento de capital em relação às condições do Brasil: taxa de juros anual de 12,65% (BCB, 2015) usada como TMA, taxa de câmbio média de 2015 do real brasileiro para dólar americano (1 USD = 3,33 BRL), e vida útil de planta de 20 anos.

O indicadores econômicos utilizados para avaliar a rentabilidade das alternativas do processo são o VPL e o *payback* descontado⁴. Sendo o investimento inicial a diferença entre o custo total de capital anual entre a DSI e UR e o fluxo de caixa a diferença entre o custo total de produção (por ano) das duas alternativas DSI e UR.

Módulo ambiental

O impacto ambiental é quantificado usando os princípios de ACV. Os fatores de dano foram retirados do banco de dados Ecoinvent v3.01 usando abordagem atribucional (SWISS

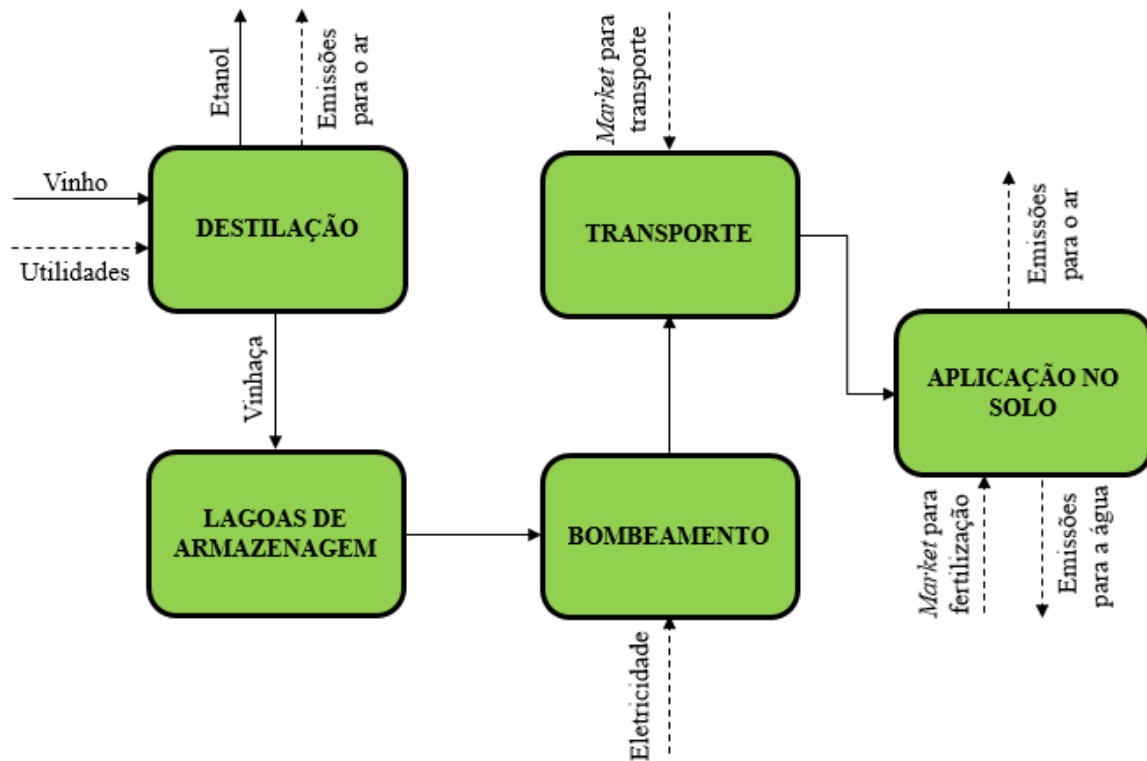
⁴ No *payback* descontado, o fluxo de caixa é descontado e os pagamentos futuros reduzidos pelo seu custo de capital. Isso é feito porque o dinheiro tem um valor maximizado no decorrer do tempo (BLANK e TARQUIN, 2008).

CENTRE FOR LIFE CYCLE INVENTORIES, 2014). Para a realização da avaliação de impacto ambiental da vinhaça para o uso do refervedor, a nova quantidade de sólidos fixos foi estimada com base na composição química média de sólidos fixos da vinhaça a partir de caldo de cana-de-açúcar ($21500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) medida por Prada *et al.* (1998) e a densidade da vinhaça utilizada foi de $1,143 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (CAMARGO *et al.*, 2009).

A metodologia de avaliação de impacto ReCiPe *midpoint* foi selecionada utilizando a perspectiva temporal hierárquica, incluindo todos as dezoito categorias de impacto (Tabela 2.5). A eletricidade necessária para operar o processo de destilação, bem como as operações de preparação do solo, aplicação de herbicida, colheita, pesticida e calcário não são consideradas porque são as mesmas para ambos os cenários. A unidade funcional selecionada é 1 kg de etanol hidratado produzido. Toda a energia térmica e elétrica necessária para o processo de produção é produzida em unidades combinadas de calor e energia usando o bagaço como combustível, o que significa que as instalações de processamento de cana-de-açúcar são auto-suficientes no consumo de energia. Dessa forma, o vapor requerido pela configuração UR é não contabilizado (a mesma aproximação foi utilizada por Cavalett *et al.*, (2013)). Os materiais, entradas e saídas de energia relacionadas ao processo de destilação foram retirados da simulação do processo. O esquema de cenário para a avaliação de ACV é apresentado na Figura 2.10. As linhas tracejadas mostram as atividades consideradas no ICV. Detalhes das atividades presentes no ICV, bem como sua correlação com diferentes categorias de impacto estão apresentadas no ANEXO I.

Uma atividade de *market* é uma atividade que não transforma insumos, mas simplesmente transfere a troca intermediária de uma atividade transformadora para outra que consome essa troca intermediária como uma entrada (por exemplo, da glicerina no fornecedor à glicerina no consumidor). Um conjunto de dados de *market* coleta todas as atividades com o mesmo produto de referência em uma determinada região geográfica. Em suma, são misturas de consumo de um determinado produto em uma determinada região geográfica (ECOINVENT, 2017).

Figura 2.10 Esquema do cenário para a ACV



Fonte: o autor, 2017.

Os dados do banco de dados do Ecoinvent podem ser agrupados em entidades denominadas fluxos elementares. Estes são os fluxos de poluentes e recursos entre a tecnosfera⁵ e a natureza. Dados da produção de energia e materiais, transporte e gestão de resíduos são obtidos a partir do banco de dados do Ecoinvent v3.01 considerando que a usina está localizada no Brasil. A metodologia ReCiPe fornece informações sobre o impacto dos nutrientes (N, P₂O₅ e K₂O contidos na vinhaça da cana-de-açúcar quando aplicados no solo); no entanto, não são consideradas emissões. Assim, os dados de N contidos na massa seca de vinhaça ($4.73 \cdot 10^3$ kg N/ kg de massa seca) e P₂O₅ ($2.22 \cdot 10^3$ kg P₂O₅/kg de massa seca) são utilizados para estimar a quantidade de CO₂, N₂O, NO_x, NH₃, NO₃⁻, and PO₄³⁻ para o ar e para a água subterrânea (lixiviação) de acordo com a Tabela 2.6 e utilizando o valor de sólidos fixos de caldo para estimar a quantidade de massa seca de vinhaça.

⁵ Representa todas as atividades humanas. Uma troca de uma determinada atividade pode ser entre a atividade e o ambiente (troca elementar, por exemplo, emissão de CO₂ para o ar) ou entre duas atividades (troca intermediária, por exemplo, águas residuais liberadas de uma atividade para outra) (Ecoinvent, 2017).

Tabela 2.6 Fatores de emissão resultantes da fertilização mineral.

| Substâncias liberadas | Razão | Emissão | Referência |
|---------------------------------|----------------------------------------------|---------|------------------------------|
| CO ₂ | 3.64 kg CO ₂ /kg N | ar | IPCC (2006) |
| N ₂ O | 0.05 kg N ₂ O/kg N | ar | Crutzen <i>et al.</i> (2008) |
| NO _x | 0.053 kg NO _x /kg N | ar | Renouf <i>et al.</i> (2008) |
| NH ₃ | 0.026 kg NH ₃ /kg N | ar | Renouf <i>et al.</i> (2008) |
| NO ₃ ⁻ | 0.065 kg NO ₃ ⁻ /kg N | água | Renouf <i>et al.</i> (2008) |
| PO ₄ ³⁻ | 0.128 kg PO ₄ ³⁻ /kg N | água | Bloesch <i>et al.</i> (1997) |
| C ₂ H ₆ O | - | ar | Retirado da simulação |

Também foi realizada uma avaliação ambiental em termos de população equivalente (EP), que é a equivalência do potencial de poluição da vinhaça gerada por uma indústria e da população que produz a mesma carga de poluição em matéria orgânica. A equivalência do potencial de poluição da vinhaça gerada de uma indústria de cana-de-açúcar foi calculada de acordo com as Equações 2.13 e 2.14 (informações detalhadas podem ser encontradas em Moraes *et al.*, (2014)). Algumas considerações são adotadas para esta avaliação:

- Carga de poluição em termos de geração de esgoto doméstico.
- Características físico-químicas de "esgoto médio" ($C_{DQOe} = 0.43 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de DQO).
- Taxas de vazão de esgoto sujeitas às mesmas variações relacionadas ao consumo de água por população ($PCC_{\text{água}} = 225 \text{ L} \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$), corrigido pelo coeficiente de retorno de esgoto/água ($c = 0,8$ na contribuição de esgoto per capita (PCC_{esgoto})). Q_V e DQO_V representam a vazão mássica e DQO da vinhaça, respectivamente.

$$PCC_{\text{esgoto}} = C_{DQOe} \cdot PCC_{\text{água}} \cdot c \quad (2.13)$$

$$EP = (Q_V \cdot DQO_V) / PCC_{\text{esgoto}} \quad (2.14)$$

2.2.4 Formulação Matemática

Em termos matemáticos, a síntese de processos químicos pode ser tratada como uma MOO do problema de programação não-linear mista (moMINLP) que explica a minimização simultânea do custo total anualizado (TAC) e o impacto ambiental (EI). Neste trabalho, aplicou-se uma metodologia sistemática para o projeto e otimização de processos químicos que se baseia

no uso combinado de técnicas de simulação e otimização. Mais precisamente, a tarefa de projeto é resolvida por um método de otimização de simulação apresentado por Brunet *et al.* (2012) que explora as forças complementares de ferramentas de otimização (isto é, programação não linear, NLP) e simuladores de processos comerciais. É importante destacar que a metodologia de otimização é realizada apenas para a configuração UR, que apresentou os melhores resultados (econômico e ambiental) para o processo após o estudo comparativo.

Um *solver* de NLP externo programado Matlab é empregado para pesquisar os valores do projeto e variáveis operacionais que minimizam o custo total e os impactos ambientais do processo. Como *solver* de NLP, usou-se a função "fminsearchbnd" que combina "fminsearch" e "fminbnd" bem adaptada para um tipo de função objetivo "não linear *smooth*" com restrições. O critério de terminação aplicado é definido de acordo com os limites superior e inferior de cada variável (isto é, o algoritmo cessa a busca quando os vetores dos limites superior e inferior de todas as variáveis são avaliados). Uma vez que a função Matlab "fminsearch" minimiza uma determinada função objetivo, deve-se mudar a função objetivo para colocar o problema como um moMINLP. Para realizar essa tarefa, é necessário obter informações de gradiente com relação à função e restrições objetivas, apresentadas a seguir. Em seguida, o problema moMINLP sob restrições, resolvido e otimizado em um simulador de processo, é expresso da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 (M) \quad & \min_{x_D} U = \{f_1(x, u, x_D), \dots, f_n(x, u, x_D)\} \\
 \text{Sujeito a} \quad & h_I(x, u, x_D) = 0 \\
 & h_E(x, u, x_D) = 0 \\
 & g_E(x, u, x_D) \leq 0
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

No modelo (M), f_1 representa a função objetivo econômica, enquanto f_2 a f_n indicam o conjunto de funções de métricas ambientais (por exemplo, indicadores da metodologia ReCiPe). Funções h_I são equações implícitas resolvidas pelo simulador de processo (por exemplo, balanços de massa), enquanto h_E e g_E são restrições explícitas de igualdade e desigualdade externas (por exemplo, temperatura do processo). As variáveis de projeto são dadas por x_D , enquanto x denota as demais variáveis de processo calculadas pelo simulador, e u representa parâmetros fixos não modificados durante os cálculos. Note-se que x_D inclui apenas variáveis contínuas (por exemplo, fluxo de calor, pressões, temperaturas, vazões). A precisão

da função é 0,001 para a função normalizada contra 1,0 para o custo e otimização ambiental, considerando as mesmas variáveis de tolerância entre cada otimização.

Função objetivo: custo anual totalizado

O modelo (M) procura otimizar simultaneamente os TAC e EI dos processos simulados a fim de construir a fronteira de Pareto. A otimização foi aplicada a todo o processo simulado, não só dentro da fronteira do sistema (Figura 2.11).

TAC representa o custo de capital anual (CF) e os custos operacionais (CO):

$$TAC = CF + CO \quad (2.16)$$

O CF inclui apenas o custo para comprar e instalar o refeedor na coluna de destilação (CR). A correlação de Guthries para avaliação econômica é adotada para refeedores tipo kettle de aço carbono de até 1000 m² de área (TURTON *et al.*, 2012), utilizando o mais recente CEPCI (CHEMICAL ENGINEERING, 2017), que é 1,7% menor que o correspondente do último ano (CEPCI, 2016).

$$C_R = C_p^0 \cdot F_{bm} \cdot F_p \quad (2.17)$$

Em que C_p^0 é o custo de compra do refeedor para a área requerida, F_{bm} é o fator de módulo *bare* e F_p é o fator de variação de pressão.

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \cdot \log_{10}(A_r) + K_3 \cdot [\log_{10}(A_r)]^2 \quad (2.18)$$

A área do refeedor (A_r) foi calculada a partir da diferença de temperatura média logarítmica (ΔT_{lm}), do coeficiente global de transferência de calor (U_r) e da taxa de aquecimento (Q_r) da seguinte forma:

$$A_r = \left(\frac{Q_r}{U_r \cdot \Delta T_{lm}} \right) \quad (2.19)$$

Finalmente, o custo do equipamento é multiplicado pelo fator de recuperação de capital (crf), que está em função da taxa de juros (i) e da vida útil da planta (parâmetro t).

$$CF = C_R \cdot crf \quad (2.20)$$

$$crf = \left(\frac{i(1+i)^t}{(1+i)^t - 1} \right) \quad (2.21)$$

Os custos operacionais são calculados para obter um custo final de fabricação. Os fatores considerados são a demanda de eletricidade (E), a produção de vapor (SP), a energia da água de resfriamento (CW), as matérias-primas (RM), a gestão de resíduos (WM) e os custos gerais de operação (c). Para a otimização econômica, o custo operacional total é a soma de todos os esses fatores.

$$CO = \sum_{m \in M} (E_m \cdot c_E + SP_m \cdot c_{SP} + CW_m \cdot c_{CW} + RM_m \cdot c_{RM} + WM_m \cdot c_{WM} + c_o) \cdot top \quad (2.22)$$

Os custos operacionais para cada unidade de equipamento m são calculados multiplicando cada fator por seu respectivo preço e depois pelo tempo de operação anual total (top) como mostrado na Equação 2.22. Os parâmetros c_E , c_{SP} , c_{CW} , c_{RM} , c_{WM} and c_o (\$/unidade) são respectivamente os custos diretos para eletricidade, produção de vapor, água de resfriamento, matérias-primas, gestão de resíduos e operações gerais (QUAGLIA *et al.*, 2012). O simulador de processo fornece os valores de Em , SPm , CWm , RMm e WMm .

Função objetivo: impacto ambiental

Conforme explicado na seção 2.1.9, a fase de AICV traduz os dados do ICV para os impactos ambientais correspondentes. O dano em uma dada categoria (DMA_d) é determinado a partir das entradas de inventário do ciclo de vida (LCI_b) e do conjunto correspondente de fatores de dano (df_{bd}), de acordo com a seguinte equação:

$$DMA_d = df_{bd} \cdot LCI_b \quad \forall d \in D \quad (2.23)$$

Na última fase da ACV, os resultados são analisados e as conclusões e recomendações são formuladas. Neste trabalho, a metodologia seguida fornece como resultado um conjunto de soluções ótimas de Pareto que equilibram o desempenho econômico e ambiental. A fase de interpretação é realizada na análise pós ótima destas soluções.

Neste trabalho, a otimização ambiental é realizada em termos de mudança climática, que é uma das categorias de impacto a nível *midpoint* presente na metodologia ReCiPe (ver Tabela 2.5), semelhante ao trabalho de Zhang *et al.* (2014). As alterações climáticas causam uma série de mecanismos ambientais que afetam tanto a saúde humana como a saúde do ecossistema. O foco da metodologia ReCiPe é o efeito marginal de adicionar uma quantidade relativamente pequena de CO₂ ou outros gases de efeito estufa, e não o impacto de todas as emissões (GOEDKOOPE *et al.*, 2008).

Restrições de processo

No processo estudado, as temperaturas de fermentação e de fertirrigação são fixadas como restrições. Por conseguinte, não é possível utilizar os fluxos Energy 6 e Energy 8 na otimização (ver Figura 2.11). Além disso, as Energias 1, 2, 3 e 4 não puderam ser modificadas devido às restrições no fluxo de etanol, que são fixadas para atingir as especificações da coluna. Finalmente, não é possível variar a vazão caldo clarificado porque ele determina diretamente a vazão de etanol de saída de acordo com a capacidade da planta. As variáveis utilizadas incluem todos os graus de liberdade do modelo, quando possível (por exemplo, temperatura, pressão, vazão).

Consequentemente, há oito variáveis independentes no processo, que são temperatura e pressão do caldo clarificado, expansor e bomba, o fluxo de calor do vapor (*Steam 2 In*) e a vazão, temperatura e pressão de água de lavagem. As fronteiras para essas variáveis são limitados pela memória do computador e pelos limites físicos das unidades de processo.

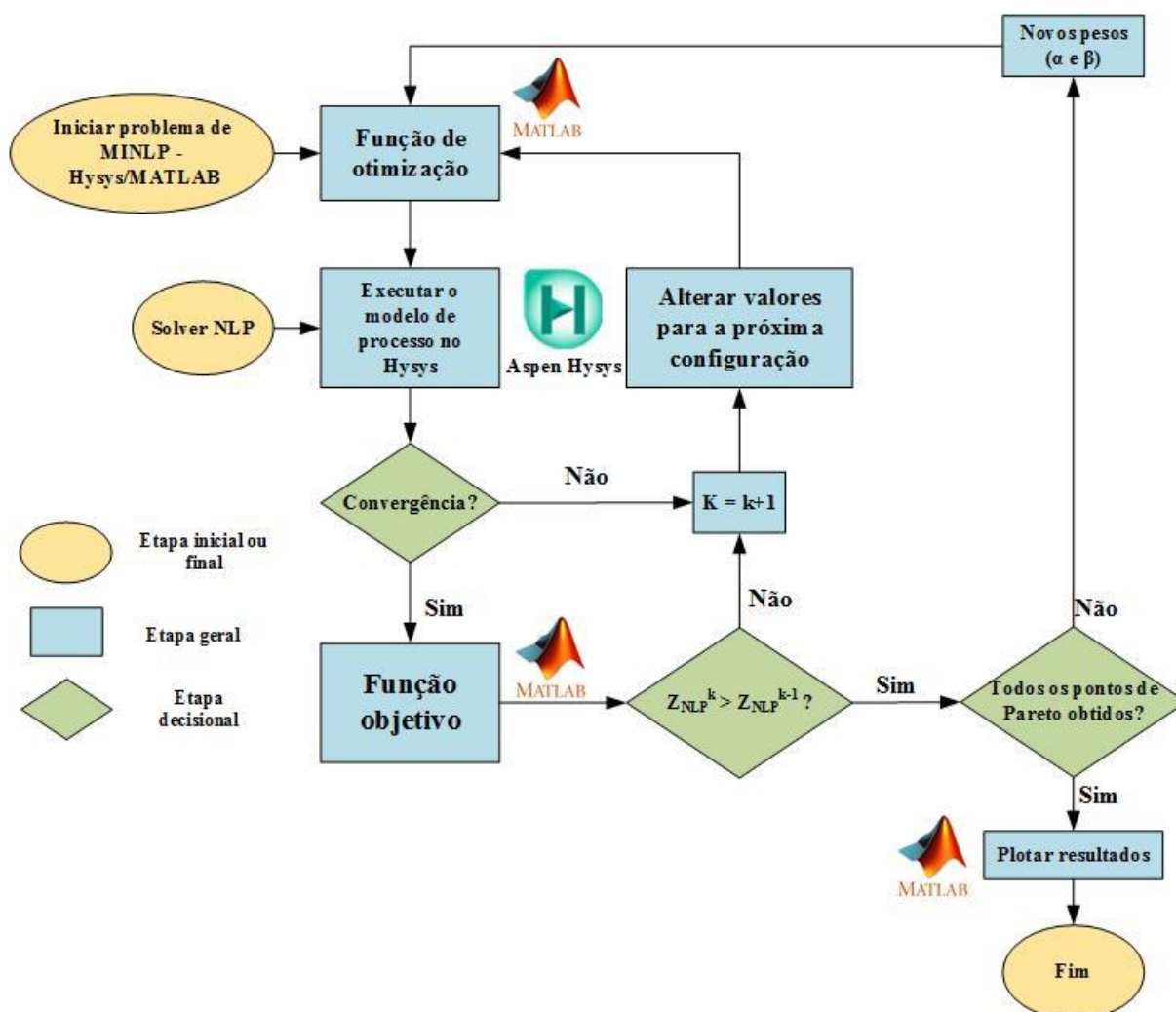
Portanto, as seguintes restrições devem ser respeitadas:

- A temperatura de entrada do fermentador deve ser igual a 33 °C.
- A temperatura da vinhaça para fertirrigação deve ser igual a 49 °C.
- A fração de mássica de etanol hidratado deve estar entre 0,925 e 0,938.
- A vazão volumétrica de saída do etanol hidratado é 20 m³/h.

2.2.5 Procedimento de Solução

A Figura 2.11 descreve a metodologia que contém o algoritmo utilizado na programação matemática. Este procedimento facilita o trabalho implementado, pois permite otimizar modelos de processos químicos e os pacotes termodinâmicos associados que já são fornecidos pelo simulador sem ter que definir as equações acima mencionadas de forma explícita. Para resolver o problema moMINLP, as variáveis de projeto são fixadas ao valor ótimo obtido na última NLP resolvida na iteração k do algoritmo e uma série de problemas de simulação são avaliados em cada execução.

Figura 2.11 Algoritmo da metodologia proposta



Fonte: O autor (2017).

O problema original é primeiro resolvido otimizando cada objetivo escalar individual separadamente (isto é, pontos extremos da fronteira de Pareto). Neste trabalho, utilizou-se o método da soma ponderada para obter a fronteira de Pareto, sendo um método que fornece uma abordagem prática e fácil de ser usada para a MOO e é útil como tal (MARLER e ARORA, 2010). Esta estratégia baseia-se na formulação de um modelo misto onde cada função objetivo tem de ser normalizada e multiplicada por um coeficiente ponderado para obter a nova função a ser otimizada. Esta nova função objetivo é então iterativamente resolvida para valores diferentes dos parâmetros ponderados auxiliares (de zero a um).

Uma questão-chave no algoritmo é que o simulador de processo deve convergir a cada vez que o *solver* envia um conjunto de valores das variáveis de projeto. Caso contrário, o procedimento geral falhará e o *solver* deve automaticamente ir para a próxima iteração. Para garantir isso, o NLP é modificado para desconsiderar soluções inviáveis, adicionando variáveis de folga e uma penalidade exata para a função objetivo. Assim, a NLP modificada assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 (MA) \quad & \min_{x_D} z = \alpha \cdot f_1(x, u, x_D) + \beta \cdot f_2(x, u, x_D) + \prod (s_1 + s_2 + s_3) \\
 \text{s.a.} \quad & \alpha = 1 - \beta \\
 & h_I(x, u, x_D) = 0 \\
 & h_E(x, u, x_D) + s_1 - s_2 = 0 \\
 & g_E(x, u, x_D) \leq s_3 \\
 & s_1 \geq 0; s_2 \geq 0; s_3 \geq 0
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

No modelo (MA), f_1 é a função objetivo econômico, f_2 denota as métricas de ACV, enquanto que \prod é um vetor de parâmetros de penalidade, e s_1 , s_2 e s_3 são vetores de variáveis de folga positiva. Conforme observado, α é o peso do custo econômico e β é o peso de impacto ambiental. Ambos, α e β variam de zero a um, dando origem a resultados diferentes para obter uma curva de Pareto onde todos os valores são ótimos. A tarefa de decidir entre as diferentes alternativas é realizada pelo tomador de decisão, de acordo com suas preferências.

O *loop* interno resolve o problema de objetivo único auxiliar, enquanto que o *loop* externo propõe iterativamente novos valores para parâmetros ponderados. Um critério de terminação que funciona bem na prática é parar quando o número pré-definido de pontos de Pareto é gerado. Uma das principais vantagens desta abordagem é que ela garante que a solução

encontrada é ao menos localmente otimizada, ao contrário de outras abordagens meta-heurísticas que não apresentam tal propriedade (BRUNET *et al.*, 2012).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Simulação Integrada da Destilaria COCAFÉ

O presente tópico tem por objetivo apresentar a simulação realizada para integrar os processos de evaporação e destilação da destilaria COCAFÉ já validados anteriormente por Jorge *et al.* (2010a, 2010b), atualizando os parâmetros operacionais (Figura 2.12). São apresentadas as operações unitárias simuladas, bem como as que precisaram ser adaptadas diante das limitações apresentadas pelo simulador. A configuração simulada conjuntamente contempla os processos de evaporação, fermentação e destilação.

O simulador comercial de processos Aspen Hysys possui na sua gênese a indústria petroquímica. Assim, a utilização deste em outros setores, como a agroindústria, depende da validação dos pacotes termodinâmicos e da adequação ou desenvolvimento de novos blocos de simulação. Neste contexto, Jorge *et al.* (2010b) modelaram, simularam e validaram um sistema industrial de evaporação composto por um evaporador *falling film* seguido de três evaporadores de tubos verticais com arranjo em paralelo. O modelo implementado no Aspen Hysys calculou, com uma diferença relativa de apenas 0,11%, os valores de vazão de vapor e de caldo de cana-de-açúcar do processo. Além disso, Jorge *et al.* (2010a) desenvolveram um modelo composto, basicamente, de cinco colunas aquecidas por injeção direta de vapor de um sistema industrial de colunas de destilação de bioetanol usando o Aspen Hysys, o qual foi validado com dados experimentais obtidos na planta, com desvios percentuais globais entre os valores simulados e medidas na destilaria de 2,3% para as temperaturas, 12,95% para as concentrações e 1,07% para a produção de bioetanol do sistema industrial de produção, mostrando que o sistema foi simulado com sucesso.

O processo integrado de produção de álcool hidratado a partir de cana-de-açúcar foi simulado em Aspen Hysys 8.6 (Figura 2.12). Todos os dados de entrada foram fornecidos pela destilaria, salvo indicação em contrário. O modelo termodinâmico foi escolhido baseado no trabalho de Marquini (2007) que realizou levantamentos de dados em uma planta industrial de etanol em operação, por meio de pontos de amostragem instalados nas colunas de esgotamento e retificação do flegma e comparou os resultados obtidos por meio de simulações, em Aspen Hysys, utilizando os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e Van Laar, constatando que

o modelo NRTL foi o que apresentou os menores desvios usando a análise de resíduos quadráticos médios.

O modelo é simulado a partir de processo validado de evaporação. Uma das adaptações feitas no Aspen Hysys foi referente ao módulo de evaporadores, uma vez que não existem tais módulos no banco de dados deste simulador. Foust *et al.* (1982) descreveram um evaporador como um trocador de calor capaz de aumentar a temperatura da solução até a temperatura de ebulição e um dispositivo de separação de fases. Assim, todos os três evaporadores foram representados pela combinação de um trocador de calor multitubular acoplado a um tanque flash (as taxas de evaporação foram determinada pelas planilhas *Evaporation Rate 1* e *Evaporation Rate 2-3*). A primeira combinação trocador de calor/tanque flash imita o primeiro efeito da evaporação, produzindo o vapor vegetal (VI). O vapor vegetal de primeiro efeito é dividido em duas correntes (*Bleeding* e *First Effect Steam*), sendo que a segunda corrente passa por um aquecedor (*Heater1*) antes de entrar nos evaporadores de segundo efeito. Tal aquecedor representa um calor que irá compensar possíveis perdas de calor durante o primeiro efeito. Em suma, o caldo clarificado (*Clarified Juice In*), contendo 13% (m/m) de sacarose, é concentrado (*C final*) até 19,08% (m/m).

O caldo concentrado é, então, resfriado até a temperatura de 33°C (temperatura ótima para fermentação) e depois enviado para o sistema de fermentação que é composto por um reator de conversão (*Fermenter*) e uma coluna de absorção (*Absorption Column*). Ruhul *et al.* (2013) definiram em 90% a conversão de sacarose em glicose e frutose (Equação 2.1) e em 95% a conversão de glicose e frutose em etanol e dióxido de carbono (Equação 2.2). Neste trabalho, utilizou-se a estequiometria global das duas reações citadas (Equação 2.25), com 91% de conversão:

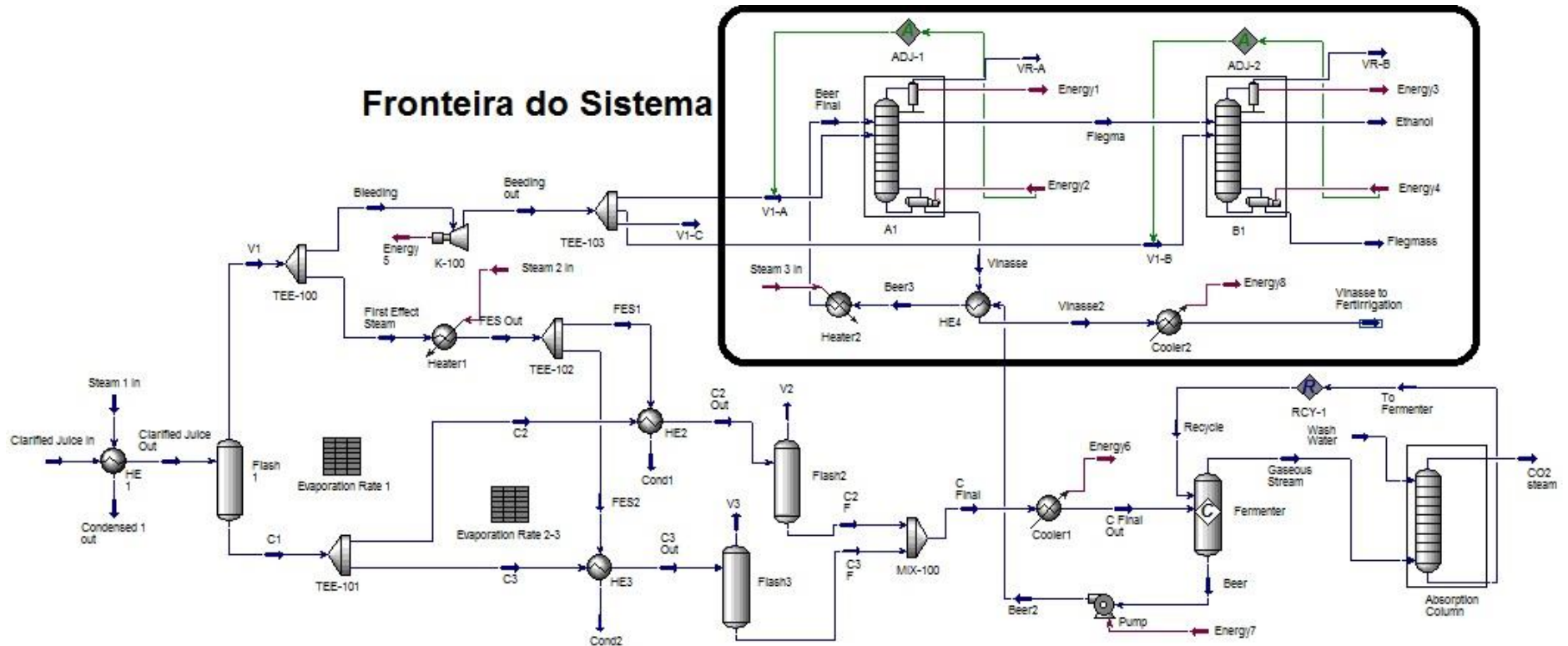


A corrente gasosa de CO₂, que carrega uma pequena quantidade de etanol, é direcionada para a coluna de recuperação de etanol (*Absorption Column*). Neste processo o etanol é absorvido por água de lavagem (*Wash Water*). A corrente gasosa (*CO₂ Stream*) contém uma quantidade desprezível de etanol e é liberada para a atmosfera. A corrente líquida (*To Fermenter*) é reciclada para o reator de fermentação.

A corrente líquida proveniente do reator de fermentação (*Beer*) é uma solução diluída de etanol contendo, em m/m, 86,70% de água, 7,49% de etanol e o restante de CO₂ e sacarose

não convertida. Esta corrente é bombeada para a primeira coluna de destilação (*AI*), trocando calor em *HE4* com a vinhaça e aquecida em *Heater2* (com vapor de escape) até alcançar a temperatura apropriada de alimentação, pouco mais de 90°C. No modelo do sistema de destilação da COCAFÉ as colunas A e A1 e as colunas B e B1 (mostradas na Figura 2.8) foram tratadas de forma conjunta como duas colunas de destilação convencionais equivalentes, *AI* e *B1*, com refluxo total nos condensadores e injeção direta de vapor *VI-A* e *VI-B*. A coluna *AI* possui 26 estágios de equilíbrio, sendo #25 o estágio de alimentação (numerando os estágios de baixo para cima). O produto de fundo desta coluna é a vinhaça, enquanto que uma corrente gasosa (*Flegma*) é obtida como saída lateral (#22), com 47,10% de etanol em m/m, e alimentada na coluna *B1* (#16), operada com 59 estágios de equilíbrio. O produto de fundo da segunda coluna de destilação é a flegmaça, constituído basicamente por água quente, sendo utilizada na assepsia de alguns equipamentos da destilaria. Finalmente, o etanol é retirado como saída lateral (#57) da coluna *B1* com 92,5% de etanol em massa.

Figura 2.12 Simulação integrada do processo de produção de álcool hidratado a partir de cana-de-açúcar da usina COCAFÉ com a fronteira do sistema analisada.



Fonte: O autor, 2017.

2.3.2 Comparação das alternativas de processo

A Tabela 2.7 apresenta os parâmetros avaliados no estudo comparativo entre a simulação da primeira coluna de destilação operada com injeção direta de vapor e com o uso de refeedor.

Tabela 2.7 Comparação entre injeção direta de vapor e uso de refeedor.

| Parâmetros | DSI | UR | Varição (%) |
|---------------------------------------------------|----------|----------|-------------|
| Vinhaça (kg·h ⁻¹) | 1.86E+05 | 1.57E+05 | -15.59 |
| Flegma (kg·h ⁻¹) | 3.17E+04 | 3.18E+04 | 0.32 |
| Etanol (kg·h ⁻¹) | 1.62E+04 | 1.62E+04 | 0 |
| Carga térmica no resfriador (kJ·h ⁻¹) | 3.29E+7 | 2.49E+7 | -24.32 |
| Energia do refeedor (kJ·h ⁻¹) | 0 | 6.55E+7 | - |
| Energia de V1-A (kJ·h ⁻¹) | 3.90E+8 | 0 | - |

Fonte: O Autor (2017).

Houve uma diminuição significativa da vinhaça produzida (15,59%). Diminuir a quantidade deste subproduto significa que os problemas ambientais e econômicos associados também são minimizados. Além disso, a produção de flegma teve uma variação marginal e o etanol permanece constante (atingindo a composição desejada), o que é assegurado pelas especificações da coluna de destilação durante o processo de simulação. Este estudo mostra que, a nível industrial, a substituição proposta pode ser implementada sem qualquer efeito sobre a produtividade. Além disso, há uma redução de 24,31% na quantidade de energia usada para resfriar a vinhaça antes do armazenamento e um menor consumo de energia pelo refeedor (cerca de 83%) quando comparado a carga térmica do vapor usado para aquecer a coluna de destilação na atual configuração.

Uma das vantagens dessa nova configuração está relacionada com o fato de que o vapor utilizado no refeedor pode retornar à caldeira, dando margem a uma alternativa adicional para otimizar a integração térmica do processo, bem como reduzir o custo operacional da planta quando a injeção direta de vapor é substituída.

Análise econômica

Como esperado, os custos de capital de UR são superiores a DSI (mais de 27%) devido à necessidade de aquisição e instalação do refeedor, que é a principal diferença entre as duas configurações. Contrariamente, o custo da fertirrigação (o maior custo dentro do limite do sistema) é menor quando a injeção direta de vapor é substituída pelo uso de refeedor (7,21% menor) devido à redução de mais de 15% na produção de vinhaça, conforme mostrado na Tabela 2.7. A Tabela 2.8 detalha os custos de investimento e de produção para o sistema analisado.

Tabela 2.8 Custos de capital e operacional para as alternativas analisadas.

| | DSI (\$) | UR (\$) | Varição (%) |
|-----------------------------------------|------------|------------|-------------|
| <i>Custo de investimento</i> | | | |
| Trocadores de calor | 274749,00 | 350636,00 | 27,62 |
| <i>Custos operacionais (anuais)</i> | | | |
| Fertirrigação | 1261237,00 | 1170296,00 | -7,21 |
| <i>Utilidades</i> | | | |
| Eletricidade | 151880,00 | 151880,00 | 0 |
| Vapor (LP/MP/HP) | 158863,00 | 41050,00 | -74,16 |
| Água de resfriamento | 198915,00 | 178829,00 | -10,10 |
| Mão-de-obra | 331695,00 | 331690,00 | 0 |
| Outros custos operacionais ^a | 538631,00 | 739660,00 | 37,32 |
| <i>Total</i> | 2641221,00 | 2613405,00 | -1,05 |

^a Inclui manutenção, reparos, suprimentos operacionais, impostos locais, depreciação, seguros, despesas gerais e despesas com administração (Turton *et al.*, 2012).

Fonte: O Autor (2017).

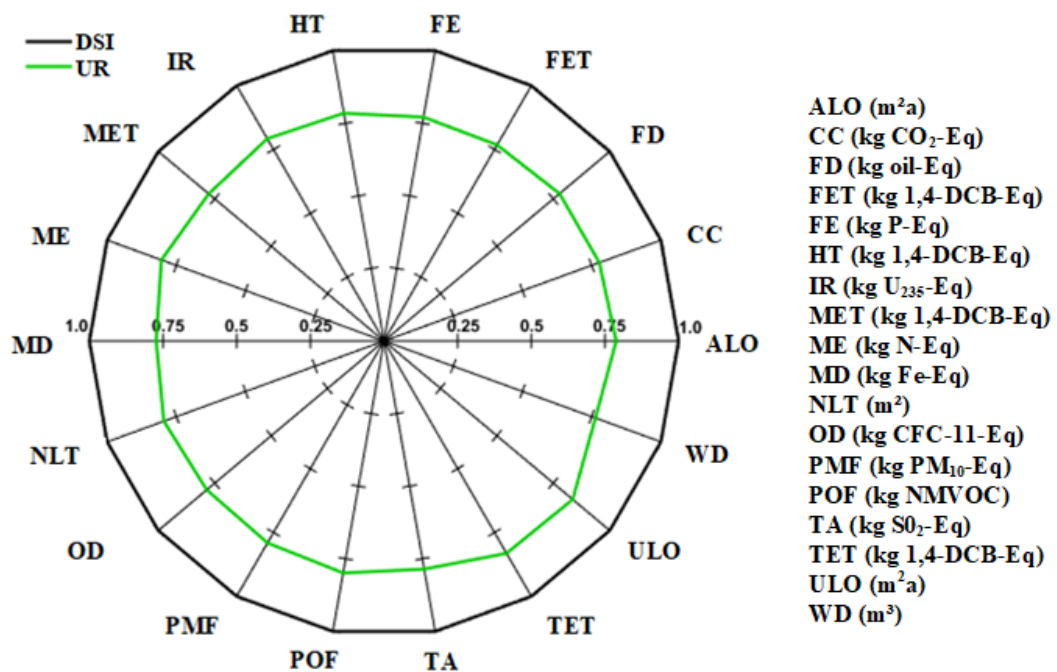
Em relação à análise de rentabilidade, com uma taxa de desconto de 12,65% ao ano e um período de 20 anos, os fluxos de caixa projetados são no valor de U\$ 153071,00, o que é maior que o custo inicial. O VPL positivo do projeto é de U\$ 77184,00 e o período do *payback* descontado é igual a 3,57 anos, indicando uma alta rentabilidade. Estes resultados indicam que executar a modificação proposta é uma rentável opção.

É importante lembrar que, embora um projeto ofereça um VPL positivo ou negativo, os fluxos de caixa projetados ainda são estimativas que podem ter alguma incerteza no valor absoluto, mas que normalmente explicam os comportamentos. A precisão desses números depende de outros parâmetros, como o risco financeiro associado ao tipo de projeto e a habilidade e experiência do analista.

Avaliação ambiental

A Figura 2.13 apresenta os impactos calculados seguindo a metodologia ReCiPe. Os valores obtidos foram normalizados pelos impactos da configuração atual, incluindo todas as dezoito categorias.

Figura 2.13 Comparação dos impactos normalizados para as alternativas do processo DSI e UR seguindo a metodologia ReCiPe.



Fonte: O autor, 2017.

A configuração UR apresentou menores impactos em todas as categorias quando comparada à DSI e as reduções mais significativas estão relacionadas ao esgotamento da água (redução de 23,62%) e ecotoxicidade de água doce (redução de 23,20%), causada principalmente pela redução da quantidade de água usada no resfriador para arrefecer a vinhaça até a temperatura adequada (49 °C) antes de ser armazenada em lagoas abertas. Dependendo da

área, extrair água pode causar danos significativos aos ecossistemas e à saúde humana. Embora a destilaria estudada esteja localizada no Sul do Brasil, 10,8% dos cultivos de cana-de-açúcar estão localizados na região Nordeste (CONAB, 2017), onde comumente há áreas mais secas, agravando seus impactos. Além disso, a redução da ecotoxicidade de água doce, considerando os efeitos tóxicos de produtos químicos em um ecossistema, pode evitar a perda de biodiversidade, contribuindo para a promoção de uma destilaria mais sustentável.

Vale ressaltar que as emissões durante o armazenamento de vinhaça não são consideradas devido à falta de informações sobre o banco de dados Ecoinvent. No entanto, um estudo recente (Moraes *et al.*, 2017) avaliou as emissões de gases de efeito estufa em experimentos, simulando o sistema de manejo de vinhaça e concluiu que a emissão de CH₄ de vinhaça não tratada foi medida a partir do dia 7 de armazenamento (esta fase de latência de sete dias provavelmente se deve a um pH inicial baixo) equivalente a 43,8 kg CO₂ eq/kg de vinhaça durante 21 dias. Esse resultado indica que uma menor quantidade de vinhaça produzida também reduzirá as emissões de CH₄ para a atmosfera caso a destilaria precise armazená-la por mais de 7 dias.

Em relação à população equivalente, a aplicação de vinhaça no solo pela configuração DSI resulta em uma carga poluente equivalente a uma cidade com aproximadamente $1,21 \cdot 10^6$ habitantes (valor similar ao encontrado por Moraes *et al.*, (2014)), comparável ao 14ª maior cidade no Brasil (IBGE, 2015). Para a configuração UR, há uma carga de poluição equivalente à carga de poluição de aproximadamente $1,02 \cdot 10^6$ habitantes (15% abaixo do caso anterior).

Todos esses resultados ambientais estão relacionados a uma destilaria específica no Brasil com materiais e insumos energéticos fixos, porém se a mesma tecnologia é utilizada, os resultados podem ser extrapolados para outras plantas. A destilaria COCAFÉ geralmente possui culturas estáveis, o que significa que os parâmetros de entrada variam ligeiramente. No entanto, para muitas destilarias a realidade é diferente. Para essas plantas, é também importante incluir neste estudo uma análise de sensibilidade variando alguns parâmetros de entrada (por exemplo, vazão mássica do caldo clarificado, distância percorrida para aplicação da vinhaça) de modo a melhor ajustar os resultados.

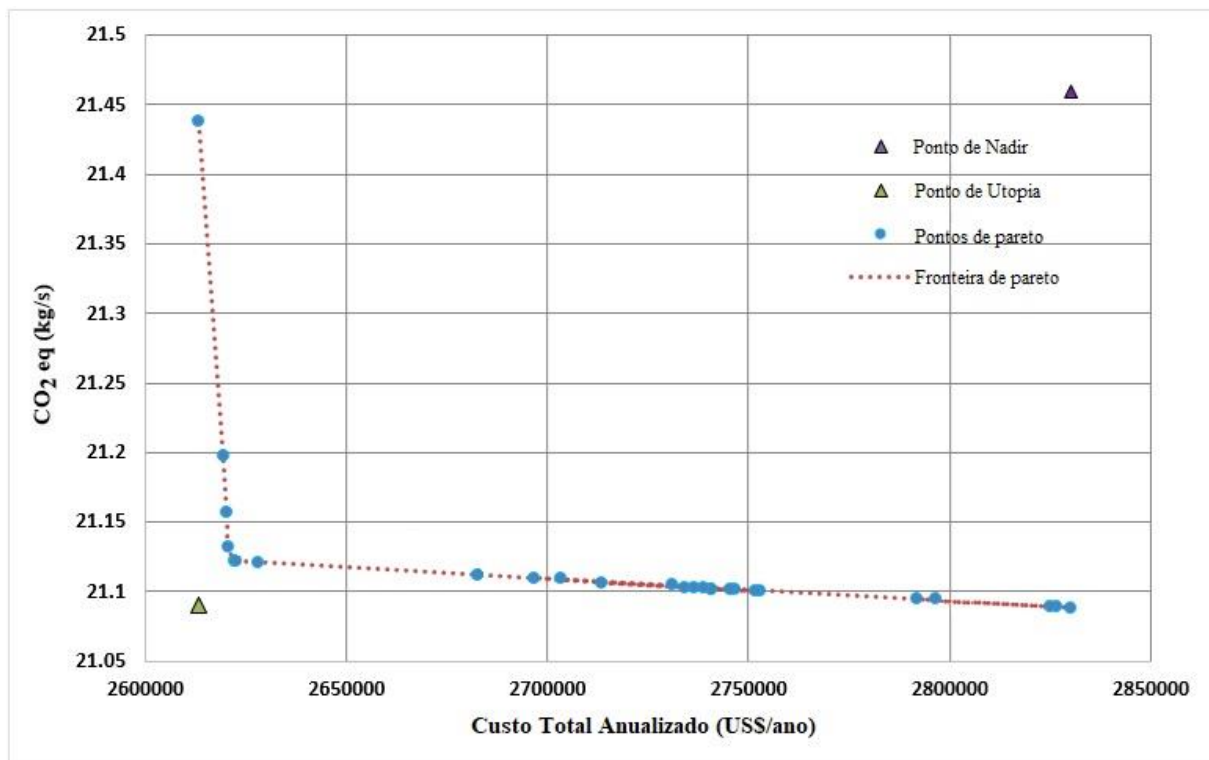
Há várias áreas em que o desenvolvimento da ACV tem sido fortemente utilizado nos últimos anos, mas existe ao mesmo tempo vários casos em que seria útil um maior desenvolvimento, como o desenvolvimento de novos métodos de avaliação dos impactos nos serviços dos ecossistemas a partir do uso da terra e impactos do uso da água, bem como métodos de ponderação (FINNVEDEN *et al.*, 2009). Nesse sentido, a aplicação da ACV para avaliar os

impactos ambientais causados pela vinhaça não permite uma análise completa, pois há incertezas quanto à lixiviação e volatilização da vinhaça aplicada ao solo. Além disso, as informações relacionadas aos impactos da aplicação da vinhaça são limitadas e não incluem parâmetros de incerteza (ROCHA *et al.*, 2010).

2.3.3 A Fronteira de Pareto

A otimização multiobjetivo foi aplicada à configuração UR, o qual apresentou os melhores resultados para avaliação econômica e ambiental. Seus resultados estão de acordo com os esperados. Todos os pontos são ótimos de Pareto, mas durante as otimizações, muitos pontos subótimos foram obtidos e aqueles que foram dominados foram removidos da análise. Isso ocorre em problemas não lineares quando o *solver* está preso em um mínimo ou máximo local, o que é um problema comum em modelos complexos. A precisão da função é 0,001 para a função normalizada contra 1,0 para o custo e otimização ambiental, considerando a mesma tolerância de variáveis em cada otimização. Os resultados são mostrados na Figura 2.14.

Figura 2.14 Conjunto de soluções ótimas de Pareto considerando as perspectivas de mudança climática *versus* custo total anualizado.



Fonte: O autor, 2017.

Duas partes diferentes são identificadas nas curvas de Pareto. Na primeira parte, da esquerda para a direita, o impacto é diminuído usando menos eletricidade e aumentando ligeiramente as vazões de vinhaça e de flegmaça. Isso leva a uma redução do impacto ambiental em comparação com a redução dos custos (1,73%). Na segunda parte, as vazões de vinhaça e de flegmaça são virtualmente idênticas para todas as configurações. Mais energia elétrica e mais água de resfriamento são usados para compensar as modificações de temperatura e pressão no caldo clarificado e na água de lavagem usada na coluna de recuperação de etanol (coluna de absorção). O resultado é uma leve queda do impacto em relação a um aumento elevado de custo (variação de 8,29%). De fato, neste caso, levou-se em consideração o fluxo de CO₂ que é purgado do processo. A partir da Figura 2.14, observa-se que o ótimo é o ponto mais próximo do ponto de Utopia (ponto de joelho = [2,621,739.13; 21.13]), que representa o custo e o impacto ambiental ótimo (impossível de alcançar). O conjunto de ótimos individuais $f^U = [f_1^*(x_1^*); f_2^*(x_2^*)] = [2,613,411; 21.09]$ representa o ponto de Utopia, enquanto o conjunto de valores máximos (não ótimos) $f^N = [f_1^N(x_1^N); f_2^N(x_2^N)] = [2,830,242; 21.44]$ indica o ponto de Nadir. Em geral, é possível evidenciar a melhoria da planta com o uso de refeedor uma vez que o ponto de operação da planta atual está distante do ponto de Nadir do cenário proposto, tornando inviável colocar os dois pontos no mesmo gráfico para a MOO. Assim, os resultados estão expressos numericamente na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 Comparação entre a operação atual e os resultados ótimos obtidos.

| Descrição | Operação atual da planta | Solução com ótima TAC | Solução ambiental ótima |
|--------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|
| <i>Custos de investimentos de capital (US\$)</i> | | | |
| Trocadores de calor (refervedor) | 274749,00 | 350636,00 | 350636,00 |
| <i>Custos de produção (US\$/ano)</i> | | | |
| Tratamento de resíduos | 1401499,00 | 1170297,00 | 1179277,00 |
| <i>Utilidades</i> | | | |
| Eletricidade | 151880,00 | 151880,00 | 151880,00 |
| Vapor (LP/MP/HP) | 850249,00 | 41050,00 | 219960,00 |
| Água de resfriamento | 198915,00 | 178829 | 178829,00 |
| Trabalho operacional | 331695,00 | 331695,00 | 331690,00 |
| Outros custos de produção | 538631,00 | 739660,00 | 739660,00 |
| Custos de produção total | 3472869,00 | 2613411,00 | 2801296,00 |
| <i>Impacto ambiental</i> | | | |
| CO ₂ eq (kg/s) | 28,52 | 21,46 | 21,09 |

2.4 Conclusões Parciais

Este trabalho demonstra que uma simulação de processo validada e integrada automaticamente a uma programação matemática é uma poderosa ferramenta para avaliar o desempenho de uma ampla gama de processos industriais. Ele pode nos ajudar a encontrar a melhor configuração entre um conjunto de alternativas, bem como a viabilidade de projetos de renovação ou substituição.

O processo de evaporação adaptado foi integrado com sucesso no processo de destilação, inserindo-se os processos de fermentação e recuperação de etanol em Aspen Hysys 8.6. O estudo mostrou que o uso de refeedores no processo de destilação, quando comparado com a injeção direta de vapor, apresentou uma redução de 15,59% na quantidade de vinhaça produzida com efeito marginal na vazão de etanol. Desta forma, os impactos ambientais e econômicos causados pela vinhaça são minimizados, enquanto a qualidade e a produtividade da planta são mantidas.

Substituindo o aquecimento direto por indireto, a avaliação econômica apresenta uma alta rentabilidade com um VPL do projeto positivo de US\$ 77184,00 e um valor de payback descontado de 3,57 anos. Esta alta rentabilidade deve-se principalmente à redução da quantidade de vinhaça. Ademais, a avaliação ambiental revelou que todos os impactos da configuração proposta (uso de refeedor) são menores quando comparados à injeção direta de vapor. Neste cenário, as categorias ecotoxicidade terrestre e ocupação de terras urbanas representam as reduções mais significativas (mais de 14%).

Para o cenário melhorado proposto, otimizou-se um sistema operacional de destilação de etanol utilizando um otimizador externo (Matlab) considerando simultaneamente o custo total anualizado e o impacto ambiental. O perfil das curvas indica que o impacto ambiental pode ser reduzido com um efeito marginal no custo.

3. VIABILIDADE TECNOLÓGICA E ESTIMATIVA DE CUSTO DE INVESTIMENTO PARA SÍNTESE DE METANOL A PARTIR DE VINHAÇA

3.1 Revisão Bibliográfica

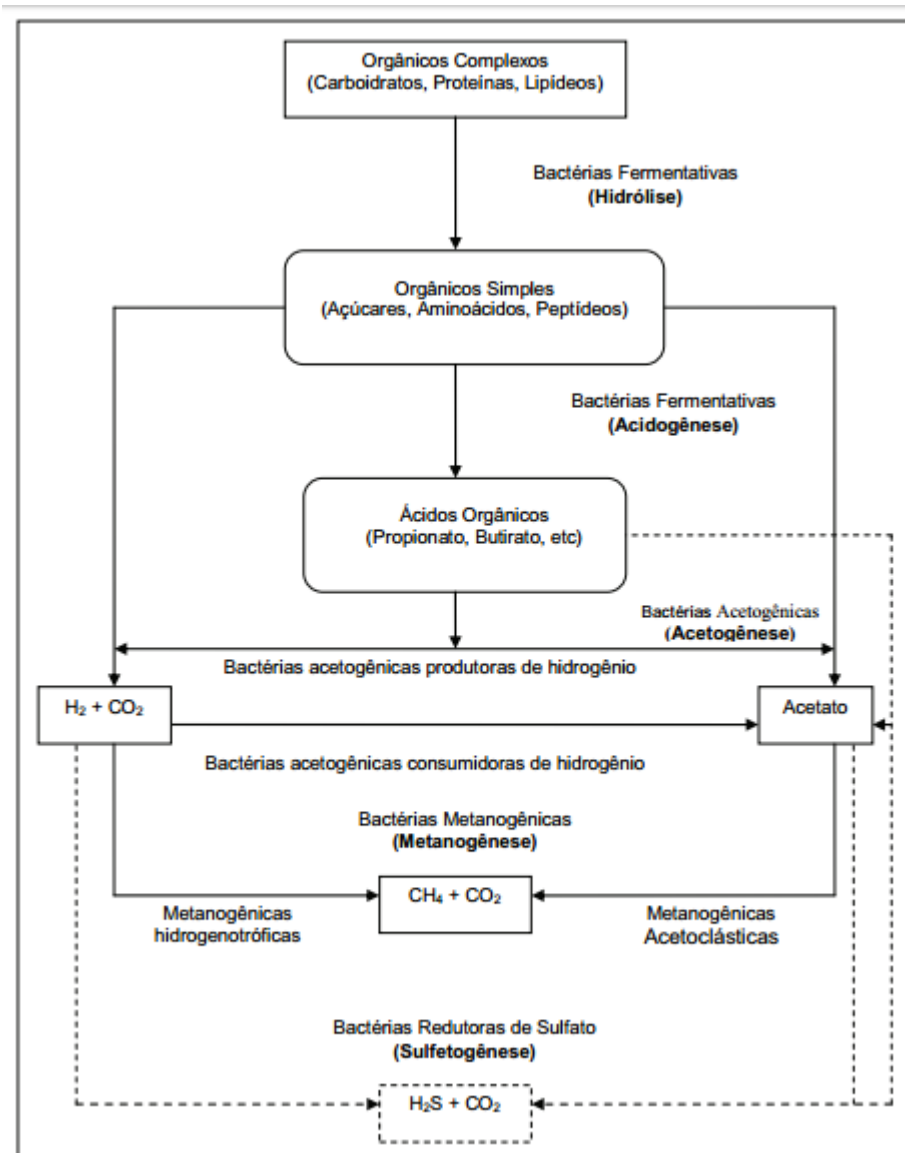
3.1.1 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia (*anaerobic digestion* - AD) é uma das biotecnologias mais promissoras para a conversão de diversos substratos orgânicos em biogás, utilizando-se de matérias-primas sólidas (excrementos animais, resíduos de alimentos, resíduos sólidos urbanos e biomassa lignocelulósica), bem como de efluentes municipais e industriais (KHANAL, 2008). Embora a tecnologia de AD tenha sido desenvolvida e adotada principalmente para a estabilização de resíduos, nos últimos anos, este processo tem sido amplamente utilizado para a produção de bioenergia. O biogás produzido é utilizado para geração combinada de calor e energia (*combined heat and power* - CHP) e/ou concentrado para biometano a fim de ser utilizado como combustível de transporte ou injetado na rede de gás natural (SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2016).

A digestão anaeróbia consiste em um conjunto de processos metabólicos complexos e sequenciais que ocorrem na ausência de oxigênio molecular e que dependem da atividade de pelo menos três grupos distintos de microrganismos para promover a fermentação estável e auto reguladora da matéria orgânica, resultando em biogás composto principalmente de metano e dióxido de carbono. Estes grupos de microrganismos incluem bactérias acidogênicas (ou fermentativas), bactérias acetogênicas (ou sintróficas) e arqueias metanogênicas. Na presença de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato passam a competir com os microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos pelos substratos disponíveis (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). A Figura 3.1 ilustra o esquema da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa e identifica os respectivos grupos de microrganismos envolvidos em cada passo.

É importante proporcionar condições ambientais favoráveis as populações microbianas dentro dos reatores anaeróbios para assegurar que o processo auto regulatório ocorra de forma estável. Os fatores que influenciam a digestão anaeróbia envolvem principalmente temperatura, pH, alcalinidade, macro (N, P, SO_4^{2-}) e micronutrientes adequados, tempo metabólico e fonte de carbono (para síntese e energia) que afetam as taxas de reação química e bioquímica (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

Figura 3.1 Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Moraes; Zaiat; Bonomi (2015).

A decomposição da matéria orgânica durante o processo de AD resulta em dois principais produtos finais: biogás e digestato. O digestato é o substrato decomposto que permanece após a produção de biogás, sendo rico em nutrientes e utilizável como fertilizante. A composição do biogás varia com o tipo de matéria-prima e o com as condições de operação do digestor. Em geral, o biogás consiste em 50-75% de CH_4 e 25-50% de CO_2 juntamente com outros componentes em pequena quantidade, como vapor de água, sulfeto de hidrogênio e amônia (SURENDRA *et al.*, 2014).

Devido ao seu alto conteúdo orgânico, a vinhaça tem um potencial energético significativo que pode ser aproveitado por digestão anaeróbia. A digestão anaeróbia pode

converter de 70% a 90% da matéria orgânica biodegradável, contida em substratos, em biogás. Apenas uma pequena fração da matéria orgânica é convertida em biomassa microbiana (de 5% a 15%), o que constitui o excesso de lama produzido no sistema e o restante da matéria orgânica que sai do sistema como matéria orgânica não degradada. Os principais tipos de digestores anaeróbios que podem ser utilizados para a digestão da vinhaça e suas características são: digestores lagunares, reatores de tanque agitado continuamente (CSTR) e cobertura de lama anaeróbia de fluxo ascendente (UASB). Os três têm sido utilizados no Brasil para a digestão da vinhaça (LEME E SEABRA, 2017).

É necessário concentrar o Biogás para biometano em algumas aplicações como a injeção em redes de gás natural, uso como combustível para veículos de transporte, células combustível e na utilização como matéria-prima para produzir gás de síntese. A Resolução 8/2015 da Agência Brasileira de Óleo e Gás (DOU, 2015) estabelece os padrões de qualidade do biometano para que haja intercambiabilidade adequada entre o biometano e o gás natural. No processo de limpeza de gás ácido, CO_2 e H_2S são removidos para atender aos requisitos da tubulação e para proteger os tubos do reator de corrosão. A Tabela 3.1 lista os componentes do biogás e os compara com os padrões de biometano estabelecidos pela Resolução 8/2015.

Tabela 3.1 Padrões de qualidade de biometano e composição de biogás.

| | Unidades ^a | Biogás ^b | Biometano ^c |
|----------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|
| CH_4 | % mol | 55-65 | >96,5 |
| CO_2 | % mol | 35-45 | <3 |
| H_2S | mg/m ³ | 10000-45000 | <10 |
| Outros | - | Desprezível | Não mencionado |

^a Condições de referência são 20°C e 1atm e composição em base seca.

^b Fonte: Leme e Seabra (2017).

^c Resolução 8/2015 (DOU, 2015).

O gás ácido é definido como gás contendo quantidades significativas de contaminantes, tais como sulfeto de hidrogênio (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) e outros gases ácidos. O termo "remoção de gás ácido" refere-se à remoção de CO_2 e H_2S . Os gases ácidos precisam ser removidos para cumprir com as normas de qualidade de gás. Estas regulamentações estão em vigor para minimizar o impacto ambiental e garantir a integridade do transporte por gasoduto, evitando ocorrências indesejáveis, como a corrosão causada por H_2S e CO_2 na presença de água. Os gases ácidos também precisam ser removidos devido à toxicidade dos compostos, como o

H₂S, e a falta de poder calorífico do CO₂. Existem inúmeros processos desenvolvidos para a remoção de gás ácido e eles normalmente caem em uma das cinco categorias: solventes químicos (aminas), solventes físicos, adsorção, membranas e fracionamento criogênico (DYMENT e WATANASIRI, 2015).

Quando se usa processos de absorção para a remoção de gás ácido, vários fatores afetam sua decisão na escolha de usar um processo de absorção química ou física do ponto de vista econômico. Os solventes químicos, ou soluções aquosas de alcanolaminas, tais como dietanolamina (DEA), monoetanolamina (MEA), metildietanolamina (MDEA), etc, são mais comumente usados para remover sulfeto de hidrogênio (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂). Uma vez que o calor é necessário para a regeneração, os custos operacionais mais elevados precisam ser contabilizados no processo de seleção (DYMENT e WATANASIRI, 2015).

Segundo Barrera *et al.* (2016), a AD pode também trazer benefícios ambientais. O armazenamento da vinhaça em lagoas (atual configuração da destilaria estudada) causa emissões de metano durante a decomposição anaeróbia da matéria orgânica. A recuperação deste metano para produzir energia renovável em usinas de geração de energia anaeróbia substitui combustíveis fósseis e reduz a emissão de gases de efeito estufa. Neste contexto, Moraes *et al.* (2017) avaliaram as emissões de gases de efeito estufa (GEE) em experimentos simulando o sistema de manejo de vinhaça e o potencial para reduzir as emissões de CH₄ da vinhaça via AD em plantas de biogás, concluindo que a vinhaça não tratada pode ter um alto potencial de emissão de GEE. Observou-se uma fase de latência de sete dias antes do CH₄ ser emitido a partir de vinhaça não tratada armazenada, possivelmente devido a um pH inicial baixo. As emissões acumuladas de CH₄ durante 21 dias de armazenamento de vinhaça não tratada foram equivalentes a 43,8 kg CO₂ eq/kg de matéria orgânica de vinhaça, enquanto não foram detectadas emissões de CH₄ a partir do digestato durante o mesmo período de armazenamento.

O uso de biogás para geração de CHP ou combustíveis de transporte é um processo bem estabelecido nos países desenvolvidos. No entanto, a produção de biogás sozinha pode não ser economicamente competitiva, especialmente devido à volatilidade dos índices de mercado e de preços dos combustíveis fósseis (SURENDRA *et al.*, 2015). Uma abordagem para contornar esse problema é identificar e explorar produtos/químicos alternativos, além da produção de bioenergia, adotando a abordagem da biorrefinaria. O conceito de biorrefinaria é análogo a uma refinaria petroquímica tradicional na qual múltiplos produtos são produzidos a partir de petróleo bruto. De acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável, uma biorrefinaria é uma

instalação que integra processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia e produtos químicos (SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2016). De acordo com Luo *et al.* (2011), a geração de múltiplos produtos é um benefício para a biorrefinaria, maximizando o valor dos subprodutos do processo biológico. Dessa forma, o biogás pode ser uma matéria-prima alternativa para produzir gás de síntese por meio de uma das tecnologias de reforma do metano, que por sua vez é matéria-prima para produzir uma ampla gama de produtos químicos e combustíveis, como o metanol.

3.1.2 Reforma do Metano e Produção de Gás de Síntese

Gás de síntese ou *syngas*, termo genérico no meio acadêmico e industrial, é uma mistura de gases dominada pela presença de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). A produção comercial eficiente de gás de síntese está ganhando uma atenção significativa em todo o mundo, pois é uma matéria-prima versátil que pode ser usada para produzir uma variedade de combustíveis e produtos químicos, como o metanol, combustíveis *Fischer-Tropsch*, H₂, etanol e éter dimetílico. O *syngas* pode ser produzido a partir de uma variedade de matérias-primas como carvão, coque de petróleo e biomassa. As rotas de custo mais baixo para a produção de gás de síntese, no entanto, ainda são baseadas em gás natural (GANGADHARAN; KANCHI; LOU, 2012).

Todas as tecnologias utilizadas para a produção de gás de síntese e de hidrogênio a partir do gás natural, cujo principal componente é o metano, baseiam-se na reforma a vapor, oxidação parcial, reforma a seco ou uma combinação dos três.

A oxidação parcial (*partial oxidation* - POX) ocorre quando uma mistura sub-estequiométrica combustível-ar é parcialmente queimada num reformador de alta temperatura, produzindo gás de síntese rico em hidrogênio. A oxidação parcial é uma reação exotérmica. Na oxidação parcial não catalítica, a produção de gás de síntese depende da razão ar-combustível à temperatura de operação de 1200-1500 °C. Para reduzir esta temperatura requerida, desenvolveu-se o processo de oxidação parcial catalítica. O uso de catalisador na produção de gás de síntese reduz a temperatura de reação necessária para cerca de 800-900 °C (LIU, 2006). A escolha da técnica de reforma depende do teor de enxofre do combustível utilizado. A oxidação parcial catalítica só pode ser utilizada se o teor de enxofre for inferior a 50 ppm. Um teor mais elevado de enxofre envenenaria o catalisador, portanto, oxidação parcial não catalítica deve ser utilizada para tais combustíveis (GANGADHARAN; KANCHI; LOU, 2012).

A reforma a vapor do metano (*steam methane reforming* - SMR) é a reação onde o vapor e os hidrocarbonetos, tais como o gás natural ou matéria-prima da refinaria, reagem em um reformador a uma temperatura de 800-900 °C e a pressão moderada (aproximadamente 30 bar), na presença de catalisador para a produção de gás de síntese (SAMUEL, 2003). O gás de síntese depois reage para formar mais hidrogênio e dióxido de carbono por meio da reação de *Water Gas Shift* (WGS), que é uma reação secundária na reforma a vapor. A oxidação parcial do metano produz uma corrente de gás de síntese com uma razão molar H₂:CO mais próxima de 1, enquanto a reforma a vapor do gás natural produz gás de síntese com uma relação molar H₂:CO mais próxima de 3 (GANGADHARAN; KANCHI; LOU, 2012). Como esta foi a reforma adotada no presente trabalho, ela será discutida mais detalhadamente no decorrer da tese.

A reforma autotérmica (*autothermal reforming* - ATR) é a combinação de oxidação parcial e reforma a vapor. ATR é um processo híbrido que concomitantemente reage gás natural com vapor e oxigênio na presença opcional de CO₂. A oxidação parcial ocorre em primeiro lugar, seguida por reforma a vapor no leito de catalisador. Esta reação ocorre em uma única câmara onde o metano é parcialmente oxidado. Esta reação é exotérmica devido à oxidação parcial. Quando o ATR utiliza dióxido de carbono, a relação molar H₂:CO produzida no gás de síntese é de 1:1; se ATR usar vapor, a relação molar H₂:CO é de 2,5:1 (KRAUSE *et al.*, 2002).

A reforma a seco de metano (*dry reforming of methane* - DRM) é a reação de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados com CO₂ na ausência de água. Em alguns casos, são adicionados pequenas ou quantidades mais elevadas de água (H₂O), e a reação resultante inclui elementos de SMR e DRM. A reação produz idealmente apenas CO e H₂, mas ocorrência simultânea da reação de WGS, desproporção de CO e reações de metanação produzem produtos adicionais, tais como H₂O, CH₄ e C, sob várias formas (filamentosas, pirolíticas, poliméricas). Algumas outras reações secundárias, como craqueamento, também ocorrem, e a sua extensão depende principalmente das condições de reação (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

A escolha do processo de reforma afetará a eficiência térmica, o tamanho e a localização da planta, o custo de investimento, a necessidade de instalações de oxigênio ou oxigênio enriquecido, o tamanho físico do equipamento de manuseio de gás a jusante, a composição do gás de síntese e o processo de conversão (SAMUEL, 2003). Uma comparação das tecnologias de geração de gás de síntese usando gás natural como alimento é mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Comparação das tecnologias de geração de gás de síntese a partir de gás natural.

| Tecnologia | Vantagens | Desvantagens |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| POX | Não é necessária dessulfuração de matéria-prima. | Temperatura de operação do processo muito alta. Normalmente requer oxigênio planta. |
| SMR | Experiência industrial mais extensa. Oxigênio não requerido, menor temperatura de operação do processo. Melhor relação H ₂ /CO para a produção de combustíveis líquidos. | Emissões atmosféricas mais elevadas. Mais caro do que POX e ATR para plantas grandes. |
| ATR | O menor temperatura requerida de processo do que o POX. O teor de metano de <i>syngas</i> pode ser ajustado variando a temperatura da saída do reformador. | Normalmente requer uma planta de oxigênio. |
| DMR | O gás de efeito estufa CO ₂ pode ser consumido em vez de liberar na atmosfera. Quase 100% da conversão de CO ₂ . | Formação de coque no catalisador. O calor adicional é necessário já que a reação ocorre a 873K |
| SMR+DMR | Melhor relação H ₂ /CO para a produção de combustíveis líquidos. A deposição de coque reduz drasticamente. | Separação de metano não reagido da SMR. Custo de instalação do projeto. |

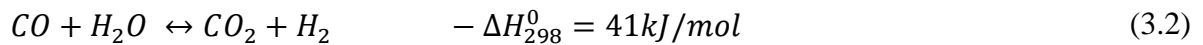
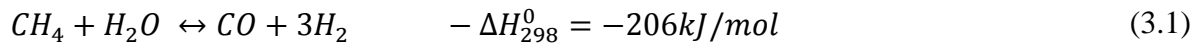
Fonte: Samuel (2003).

Reforma a vapor do metano

Reforma a vapor é um termo normalmente utilizado para caracterizar a oxidação de qualquer fonte de carbono com vapor de água. Os produtos desta reação são H₂, CO e usualmente também CO₂. As concentrações de óxidos de carbono são equilibradas pela reação de WGS. As reações de reforma ocorrem em condições de alta pressão, alta temperatura e

presença de grandes quantidades de vapor. As condições operacionais empregadas requerem grandes entradas de energia, materiais resistentes e catalisadores. Um catalisador deve resistir à coqueificação e à decomposição por vapor, ser inativo para reações secundárias, manter a atividade a altas temperaturas e deve ter alta resistência mecânica, bem como boas propriedades de transferência de calor (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

Vários autores propuseram diferentes expressões cinéticas para as reações de reforma. Xu e Froment (1989a, 1989b) propuseram um modelo cinético para as limitações de difusão, usando um catalisador de níquel suportado em $MgAl_2O_4$. Além disso, realizaram análise das reações que poderiam ocorrer na presença de CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 e carbono. Observou-se que as mais importantes são:



Conforme ilustrado, a reforma a vapor é um processo altamente endotérmico e a reação de reforma a vapor (Equação 3.1) é sempre acompanhada pela reação de WGS (Equação 3.2). As expressões cinéticas propostas por Xu e Froment (1989a) para as reações de SMR utilizando a metodologia Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) são:

$$r_{SMR} = \frac{k_{SMR} P_{CH_4} P_{H_2O} - (P_{H_2}^3 P_{CO} / K_{eq,SMR})}{P_{H_2}^{2.5} \left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad (3.3)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS} P_{CO} P_{H_2O} - (P_{H_2} P_{CO_2} / K_{eq,WGS})}{P_{H_2} \left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad (3.4)$$

A reforma a vapor na indústria é tipicamente realizada em reformadores de vapor tubulares ou primários. Esses reformadores a vapor são essencialmente aquecedores com tubos recheados de catalisadores. O calor para a reação de reforma a vapor é fornecido por um número de queimadores, normalmente colocados tanto no lado de cima como nas paredes do forno. A temperatura de saída do reforma a vapor é tipicamente entre 850-950 °C (OLIVEIRA; GRANDE; RODRIGUES, 2009).

Os tubos do reformador a vapor têm tipicamente 10-14 m de comprimento com um diâmetro externo de 100-180 mm. A capacidade de um reformador a vapor é aumentada pelo aumento do número de tubos. Um reformador a vapor pode conter várias centenas de tubos idênticos. A reforma a vapor do gás natural na indústria é utilizada principalmente para produzir o hidrogênio, e em alguns casos, produzir misturas do hidrogênio e do monóxido de carbono em uma escala pequena (DYBKJÆR e AASBERG-PETERSEN, 2016). De acordo com Aasberg-Petersen *et al.* (2008), A SMR é considerada principalmente para plantas de até 2.500 t/d e para casos onde o CO₂ está disponível a baixo custo de outras fontes, que é o caso da destilaria estudada.

Os requisitos para a produção de gás de síntese dependem do produto final desejado. Na síntese de metanol, a estequiometria ideal para o gás de síntese é a razão molar $M = 2$ (DYBKJÆR e AASBERG-PETERSEN, 2016), em que M é definido como se segue:

$$M = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) \quad (3.5)$$

Se a purga for necessária, por exemplo, quando inertes (metano, argônio e nitrogênio) estão presentes no gás, então M ideal é ligeiramente superior a 2. Contudo, M é independente da reação de WGS (Equação 3.2) e, portanto, não deve ser usada sozinha para descrever a reatividade do gás de síntese. Em vez disso, a utilização da relação CO/CO₂ é sugerida para esta finalidade. Mais especificamente, uma elevada razão de CO/CO₂ aumentará a taxa de reação e a conversão realizável (DAHL *et al.*, 2014).

3.1.3 Metanol: Características, Síntese e Mercado

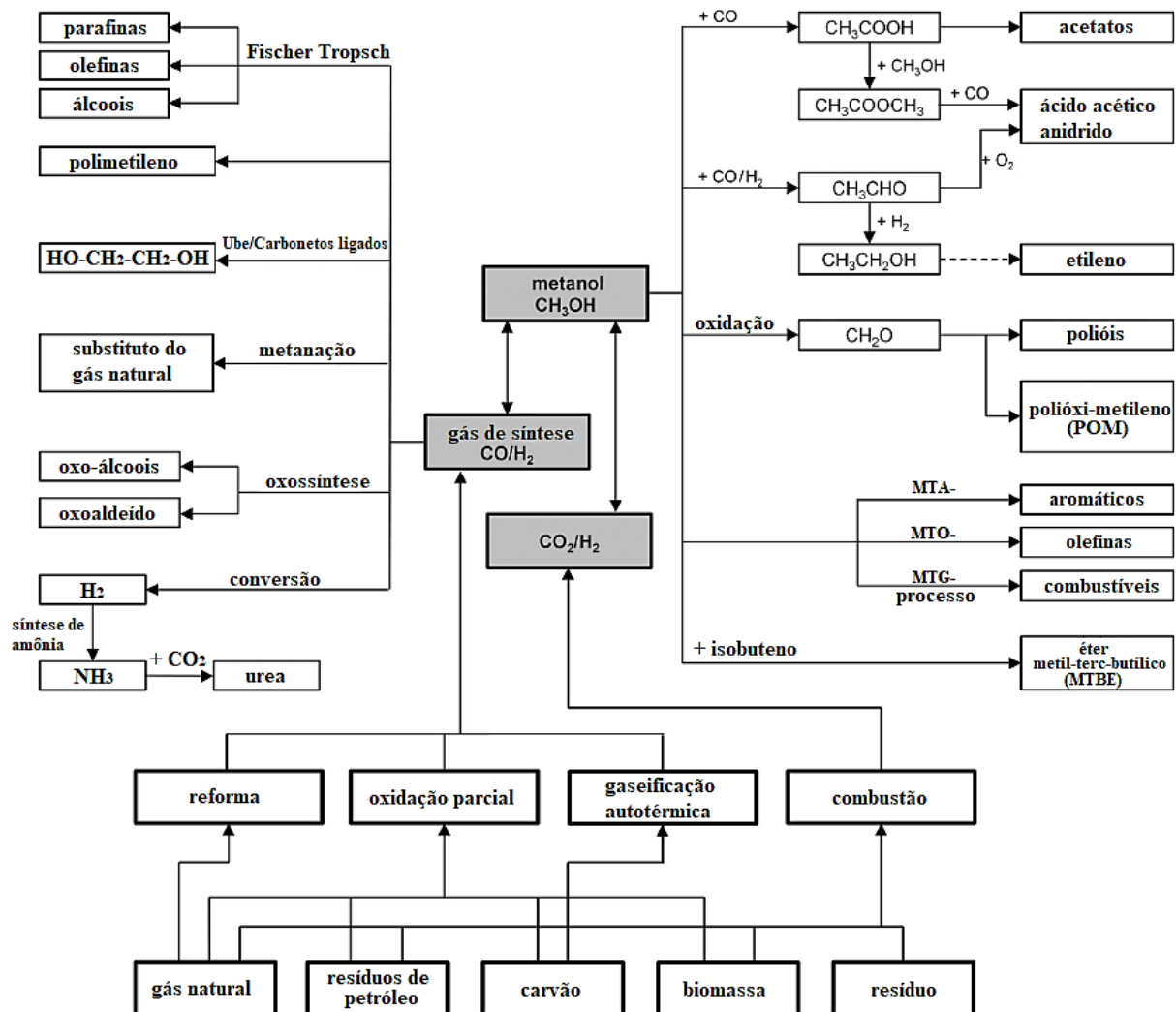
O metanol, também denominado álcool metílico, é um composto orgânico claro, com odor característico, líquido em condições ambientes, solúvel em água. O metanol é mais comumente produzido em escala industrial usando gás natural como principal matéria-prima. O metanol também é um combustível biodegradável, de queima limpa. Apesar de ser um produto inflamável e tóxico, exigindo cautela no âmbito da segurança operacional, é estável durante o transporte ou armazenamento, o que favorece seu estoque e logística (METHANOL INSTITUTE, 2017).

Hoje, a maioria dos veículos depende de portadores de energia líquida, principalmente gasolina ou diesel. Os portadores de energia gasosa (metano ou hidrogênio) desempenham apenas um papel limitado devido às suas baixas densidades volumétricas. Dessa forma, o

metanol tem sido usado como combustível por décadas, e suas características técnicas, operacionais, ambientais e de segurança em motores de combustão são bem exploradas (RÄUCHLE, 2016).

Embora o metanol possa ser usado como um portador de energia líquida, é notável seu alto potencial como uma plataforma química. O metanol fornece a ligação entre o gás de síntese e uma vasta gama de produtos químicos orgânicos (Figura 3.2). Os processos necessários são bem conhecidos e, em grande medida, são tecnologias estabelecidas na química industrial (RÄUCHLE, 2016).

Figura 3.2 Plataforma química do metanol



Fonte: Bertau *et al.*, 2014.

Em particular, na indústria química (que se beneficia da produção interligada), a química do metanol deve fornecer interfaces com os processos petroquímicos clássicos de

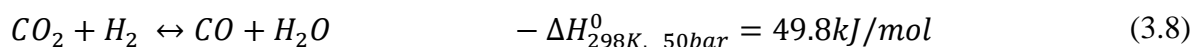
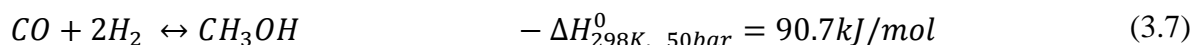
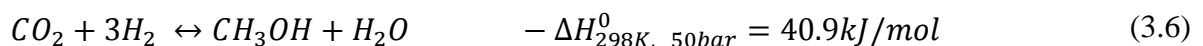
combustíveis e produção de químicos. Tem de ser capaz de produzir produtos a granel, bem como a utilização de coprodutos. Assim, a substituição de petróleo e gás por metanol para utilizar energia renovável é viável na medida em que a produção interligada possa ser mantida (RÄUCHLE, 2016).

Síntese de metanol

O metanol pode ser feito de qualquer coisa que é, ou alguma vez foi, uma planta. Isso inclui combustíveis fósseis comuns - como gás natural e carvão - e recursos renováveis como biomassa, gás de aterro e até mesmo emissões de centrais elétricas e CO₂ da atmosfera. Com sua diversidade de matérias-primas de produção e variedade de aplicações, não é de se admirar que o metanol tem sido um dos produtos químicos industriais mais amplamente utilizados no mundo desde de 1800 (METHANOL INSTITUTE, 2017). O metanol é tipicamente produzido num processo de três etapas: preparação gás de síntese (descrito na seção anterior), síntese de metanol e separação/purificação do produto.

Na seção de síntese de metanol, o processo funciona a pressões entre 50 e 100 bar. As reações de equilíbrio na síntese de metanol são favorecidas a baixa temperatura, mas isto tem um efeito adverso na atividade do catalisador. As temperaturas mais elevadas e persistentes aumentam a atividade do catalisador ao custo de formação de produtos tais como éter dimetílico, álcoois superiores, metil formato e acetona. Para assegurar a atividade do catalisador e a utilização eficaz do calor da reação, os conversores de metanol são operados a uma temperatura no intervalo de 200-300 °C (MALHOTRA, 2012).

O hidrogênio e os óxidos de carbono no gás de síntese reagem para produzir metanol (Equações 3.6, 3.7 e 3.8). O equilíbrio termodinâmico limita o fluxo do processo a baixa conversão por passagem e implica uma reciclagem considerável de gases ou produtos não convertidos, caso seja necessário aumentar a eficiência do processo (DAHL *et al.*, 2014).



A síntese de metanol é exotérmica, o que significa que se obtêm maiores rendimentos de metanol a temperaturas mais baixas e pressões mais elevadas. O metanol bruto é uma mistura

de metanol, uma pequena quantidade de água, gases dissolvidos e vestígios de subprodutos (Equação 3.6). A equação 3.8 descreve a reação de mudança de gás de água reversa (*reverse water-gas shift* - RWGS) que produz monóxido de carbono a partir de dióxido de carbono e hidrogênio. O monóxido de carbono então reage com hidrogênio para produzir mais metanol (Equação 3.7). Informações detalhadas sobre termodinâmica, mecanismo de reação, cinética e propriedades do catalisador podem ser encontradas em Hansen e Nielsen (2008).

Sob condições de funcionamento normais, apenas uma pequena quantidade de subprodutos existe no fluxo de saída da produção de metanol. Estas impurezas devem ser removidas na seção de purificação. Esta seção contém normalmente de duas a três colunas de destilação. Os gases fisicamente dissolvidos são purgados em um tanque flash enquanto que as impurezas de baixo ponto de ebulição são removidas numa coluna de tratamento preliminar. O metanol estabilizado é destilado num sistema de dois estágios primeiro sob pressão e segundo à pressão atmosférica para obter um produto específico (ZAHEDI, 2005).

Indústria global de metanol

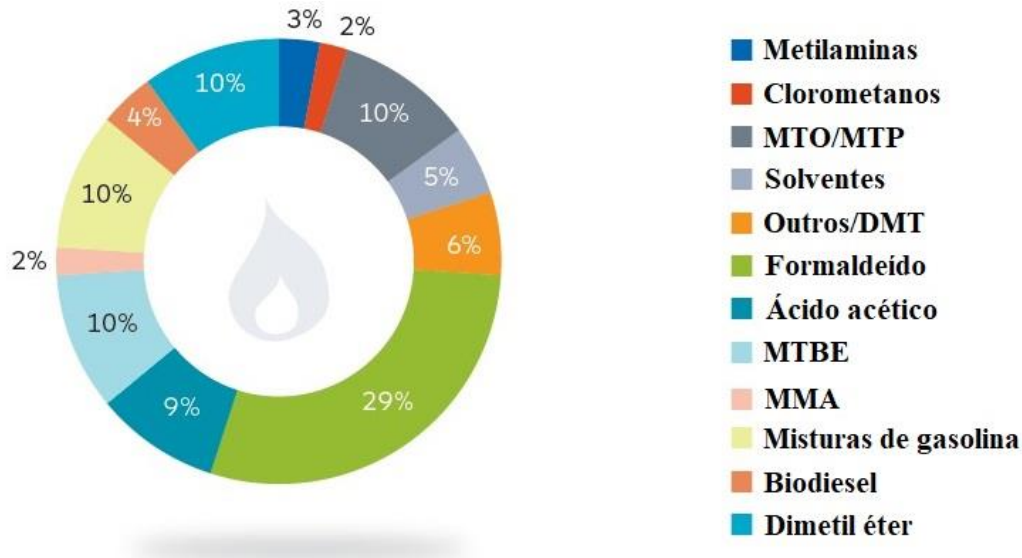
A indústria global de metanol sofreu mudanças drásticas nos últimos 15 anos, o que inclui a dominância da demanda regional, o desenvolvimento de novos usos finais e o surgimento de novos centros de produção. Esses fatores resultaram em novos fluxos de comércio, preços e dinâmicas econômicas que anteriormente não existiam na indústria com ligações mais estreitas com outras áreas de produtos químicos, acrescentando mais complexidade na determinação da direção do mercado (ALVARADO, 2016).

As aplicações de metanol como combustível têm sido relativamente menores, com utilização direta em motores combustível muito limitada. Entretanto, na China, a mistura de metanol com gasolina tem tido uma taxa de crescimento anual média de 25% de 2000 a 2015, fazendo com que essa mistura se torne o terceiro maior segmento de demanda de metanol em 2015 (ALVARADO, 2016).

Ainda segundo Alvarado (2016), um segmento de demanda mais novo e em rápida expansão para o metanol está na produção de olefinas leves (*methanol-to-olefins* - MTO). Numa unidade MTO, o metanol comercial é utilizado como matéria-prima; não é uma unidade que está integrada à matéria-prima para o metanol. Tem havido um grande crescimento no consumo de metanol neste uso final, tornando-se o sexto maior derivado de metanol em apenas quatro anos de existência comercial (Ver Figura 3.3). As siglas MTP, DMT, MTBE e MMA significam, respectivamente, metanol a propileno (*methanol-to-propylene*), tereftalato de

dimetila (*dimethyl terephthalate*), éter metil terc-butílico (*methyl tertiary-butyl ether*), metil metacrilato (*methyl methacrylate*).

Figura 3.3 Demanda mundial de metanol em 2015 por uso final.



Fonte: Alvarado (2016).

A produção do metanol se iniciou na Europa e na América do Norte. Outras regiões com acesso a gás natural de baixo custo também viram um aumento nas adições de capacidade de metanol, como o Oriente Médio, África e América do Sul (ALVARADO, 2016). Em específico, o Brasil possui uma capacidade ainda pequena de produção e é um importador de metanol líquido. A quantidade importada tem atendido, desde 2009, mais de 70% do mercado, sendo as exportações praticamente nulas diante da ordem de grandeza das importações. Nesse sentido, a produção integrada de hidrogênio e metanol permitiria, além da redução na intensidade de carbono, reduzir todo ou parte do dispêndio brasileiro com as importações de metanol (FARIAS, 2014).

3.2 Metodologia

3.2.1 Declaração do Problema

O problema abordado neste capítulo pode ser formalmente declarado da seguinte forma. Os custos de matéria-prima para o metanol representam até 90% do custo total de caixa, sendo o gás natural a principal matéria-prima Alvarado (2016). É bem conhecido que os recursos mundiais de combustíveis fósseis estão se esgotando por meio de advertências emitidas por

agências de proteção ambiental em todo o mundo (Riaz, 2013). Além disso, segundo Räu chle (2016), a substituição de energia fóssil por energias renováveis é um dos maiores desafios do século XXI. Para enfrentar este desafio, faz-se necessário desenvolver e estabelecer sistemas alternativos baseados em energia renovável. Assim, o uso de recursos renováveis para substituir os combustíveis fósseis é uma das opções tecnológicas para mitigar os impactos econômicos e ambientais na produção de químicos como o metanol.

Neste trabalho, a viabilidade técnico-econômica de uma unidade de produção com uma capacidade de cerca de 100 t/d de metanol produzido a partir da vinhaça de cana-de-açúcar é estudada e realizada em três etapas. Primeiramente, a simulação da destilaria de etanol (*Nova Produtiva*), que produz aproximadamente 450 t/d de etanol hidratado é validada em Aspen Hysys v8.8 para analisar o potencial de produção de vinhaça e de vapor vegetal. Depois, a vinhaça gerada a partir da planta de etanol é utilizada como matéria-prima para a instalação da planta de metanol acoplada a destilaria de etanol com base nas melhores tecnologias disponíveis na literatura, simulando a produção de *syngas* em Aspen Hysys v8.8 e de metanol em Aspen Plus v8.8. Finalmente, a informação no simulador é usada para realizar análise de custo de capital e de produção usando Aspen Economics v8.8, exceto para a produção de biogás, onde uma taxa de custo da literatura é aplicada. Uma visão geral da planta de metanol proposta pode ser vista na Figura 3.4.

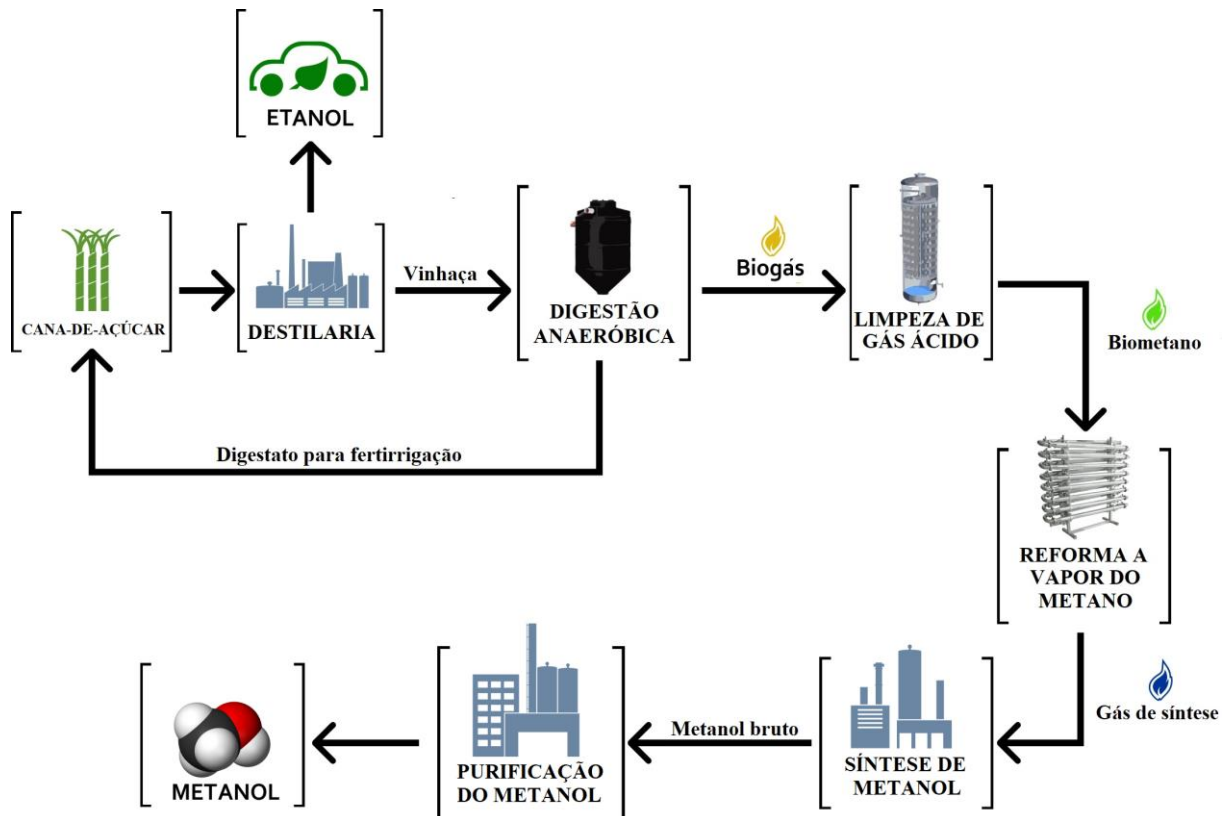
3.2.2 Abordagens e Suposições das Simulações

Simulação da destilaria de etanol

A destilaria de etanol *Nova Produtiva* (antiga COCAFÉ) realizou algumas modificações em sua configuração. São elas:

- O Sistema de evaporação industrial da destilaria consiste de um evaporador do tipo *falling film* e dois evaporadores convencionais do tipo Robert de tubos verticais curtos, arranjados em paralelo, onde sempre um dos evaporadores está parado para manutenção.
- A planta contempla oito dornas de fermentação, quatro com 400 m³ e quatro com 610 m³. Contudo, as quatro dornas de maior volume são preenchidas com apenas 500 m³ e as quatro de menor, com 360 m³. Assim, totaliza-se uma capacidade total de fermentação de 4040 m³, sendo 85% desta capacidade, de fato, utilizada.

Figura 3.4 Visão geral da planta proposta de metanol acoplada a destilaria de etanol.



Fonte: O autor (2017).

Produção de biogás a partir de vinhaça de cana-de-açúcar

As suposições aplicadas neste trabalho com relação à produção de biogás foram obtidas de Salomon *et al.* (2011), que determinaram o custo do biogás obtido a partir da biodigestão da vinhaça, considerando os benefícios da utilização do efluente do biodigestor como fertilizante e coletando dados sobre os custos de investimento da unidade avaliada por uma empresa especializada em projeto e construção de planta de biodigestão. A cadeia de produção inclui a coleta da biomassa, a produção de biogás, a utilização de biogás e o uso do digestato como fertilizante. A tecnologia considerada no estudo para uma instalação em escala industrial é do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), operado em condições mesofílicas (30 ± 5 °C) e alimentado semi-continuamente. A vinhaça introduzida não está sujeita a qualquer processo de diluição. Neste cenário, o valor de investimento para uma planta de biodigestão de vinhaça com ciclo de vida de 10 anos (\$ 3.288.091,5), ajustando o efeito da inflação para o ano de 2016 por meio da Equação 2.5.

España-Gamboa *et al.* (2012) determinaram a taxa de carga orgânica ideal para operar um reator UASB a fim de tratar a vinhaça gerada na produção de etanol hidratado e descobriram

que o teor de potássio no digestato não foi removido. Tal resultado corrobora a suposição de que a digestão anaeróbia preserva seu potencial de fertilização por meio da Equação 2.3, o que significa que nenhum outro tipo de fertilizante é requerido no processo de fertirrigação, além do digestato.

O teor de biogás produzido varia de acordo com o substrato e as condições de digestão anaeróbia. Assumiu-se que o biogás contém, 60% em massa de CH₄, 38,1% de CO₂ e 1,9% de H₂S (os compostos vestigiais foram desconsiderados) (LEME E SEABRA, 2017; SALOMON *et al.*, 2011).

Produção de gás de síntese derivado de biomassa

A simulação de produção de biometano a partir da concentração do biogás é feita com base na limpeza de gás ácido usando modelo DEA (uma funcionalidade integral de Aspen Hysys), aplicando parâmetros operacionais e variáveis topológicas retirados de Gangadharan *et al.* (2012), o que permitiu uma fácil comparação com a produção de gás de síntese a partir de metano de gás natural por meio da SMR. Neste cenário, 2000 kgmol/h de biogás é tratado na coluna de absorção para produzir biometano adequado (ver Tabela 3.1) para a produção de gás de síntese. O pacote termodinâmico "Acid Gas" é utilizado para a limpeza de gases ácidos, fornecendo a termodinâmica baseada no modelo de eletrólito NRTL com todas as reações de equilíbrio e cinética de fase aquosa necessárias para cálculos rigorosos do processo, enquanto que o pacote "Peng-Robinson" é aplicado ao processo de SMR.

Neste trabalho, o biometano é convertido em gás de síntese através de SMR, utilizando um catalisador à base de níquel (15%) e suporte de Al₂O₃ para simular o processo de reforma em Aspen Hysys (GANGADHARAN *et al.*, 2012). Entretanto, o Aspen Hysys não permite o uso de um reator PFR que pode ser modelado usando o modelo LHHW. Portanto, alguns ajustes foram necessários para modelar e simular o reator desejado.

A taxa de reação r para as reações catalíticas pode ser modelada utilizando a isoterma de Langmuir, que consiste em três termos como descrito abaixo:

$$r\left(\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3\text{s}}\right) = \frac{(\text{fator cinético})(\text{termo de força motriz})}{(\text{termo de adsorção})} \quad (3.9)$$

O fator cinético segue a equação de Arrhenius:

$$k_j = A_j e^{(-E_j/RT)}, \quad j = \text{SMR, WGS} \quad (3.10)$$

Em que k_j é a constante de velocidade da reação j calculado em função do fator de frequência A , da energia de ativação E , da constante dos gases R e depende da temperatura T .

O termo de força motriz é a diferença entre a "base" para compostos da reação direta e a "base" da reação inversa (Equação 3.11), no qual pode ser expressa de várias maneiras (por exemplo, concentração molar, pressão parcial, fugacidade, etc.).

$$f(\text{base}) - f'(\text{base}) = \prod f_i^\alpha - \prod f_i^{\alpha'} \quad \alpha \text{ and } \alpha' \in \mathbb{R} \quad (3.11)$$

$$i = \text{CO, H}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$$

Cada "base" tem um fator de potência ajustado de acordo com dados experimentais para o componente i na reação (α e α').

O termo de adsorção leva em consideração o fenômeno de adsorção de reagentes na superfície do catalisador, reação na superfície do catalisador e dessorção dos produtos da superfície do catalisador. As constantes de adsorção K_i de cada componente i são descritas a seguir:

$$K_i = K_{0i} e^{(-\Delta H_i/RT)}, \quad i = \text{CO, H}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O} \quad (3.12)$$

Em que K_{0i} é o fator pré-exponencial da constante de adsorção do componente i e $e^{(-\Delta H/RT)}$ é o fator exponencial dependente da variação de entalpia da reação ΔH , da constante dos gases e da temperatura.

As taxas de reação contidas no reator de escoamento no Aspen Hysys v8.8 são descritas em um modelo sucinto de acordo a Equação 3.13. Neste modelo, a taxa de reação depende tanto do fator cinético da reação direta (Equação 3.14), quanto da reação inversa (Equação 3.15).

$$r\left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}}\right) = k * f(\text{Basis}) - k' * f(\text{Basis}) \quad (3.13)$$

$$k = A \left(e^{-\frac{E}{RT}} \right) T^b \quad (3.14)$$

$$k' = A' \left(e^{-\frac{E'}{RT}} \right) T^{b'} \quad (3.15)$$

Para ajustar o modelo, a energia de ativação das reações direta e inversa (E e E') foram mantidas constantes (ABBAS; DUPONT; MAHMUD, 2017), ajustando-se os fatores de frequência (A e A') de forma a atingir a taxa de reação obtida pelo modelo LHHW, desconsiderando sua dependência de proporcionalidade com a temperatura ($b = 0$). É importante de ressaltar, que as dimensões do reator são mantidas constantes, não sendo influenciadas pela taxa de reação ajustada.

Os modelos adotados para as reações de SMR (Equação 3.1) e WGS (Equação 3.2) são apresentados (Equações 3.16 e 3.17) e os parâmetros ajustados são descritos na Tabela 3.3

$$r_{SMR} = k C_{CH_4} C_{H_2O} - k' C_{CO} C_{H_2}^3 \quad (3.16)$$

$$r_{WGS} = k C_{CO} C_{H_2O} - k' C_{CO_2} C_{H_2} \quad (3.17)$$

Tabela 3.3 Parâmetros cinéticos para as reações utilizadas.

| Reação direta | | Reação reversa | |
|----------------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------|
| <i>Reação de SMR^a</i> | | | |
| A (m ³ /kgmol.s) | 1,00 x 10 ¹⁰ | A' (m ³ /kgmol.s) | 7,54 x 10 ⁹ |
| E (kJ/kgmol) | 23813 | E' (kJ/kgmol) | 2500 |
| b (adimensional) | 0,0 | b' (adimensional) | 0,0 |
| <i>Reação de WGS^b</i> | | | |
| A (m ³ /kgmol.s) | 4,21 x 10 ⁹ | A' (m ³ /kgmol.s) | 3,96 x 10 ⁸ |
| E (kJ/kmol) | 19813 | E' (kJ/kmol) | 5000 |
| b (adimensional) | 0,0 | b' (adimensional) | 0,0 |

^a CH₄ como componente base, em concentração molar, e reação na fase vapor.

^b H₂O como componente base, em concentração molar, e reação na fase vapor.

Fonte: O Autor (2017).

Para a avaliação da eficiência do processo, uma análise de sensibilidade foi realizada variando a quantidade de vapor requerido para o processo de reforma a vapor do metano e calculando os valores do módulo M (Equação 3.5) e a razão CO/CO₂.

Síntese e Purificação de Metanol

As condições de produção de metanol foram retiradas de Luyben (2010), que desenvolveu e simulou em Aspen Plus um projeto economicamente ótimo de um sistema de produção com três correntes gasosas de reciclo para produzir metanol de alta pureza a partir de gás de síntese, utilizando o modelo cinético LHHW para a síntese de metanol. O modelo de propriedades físicas "RK-Aspen" foi usado em todas as unidades do processo, exceto na coluna de destilação, na qual as equações de Van Laar são usadas para calcular os coeficientes de atividade na fase líquida. Neste cenário, a simulação da produção de metanol a partir de gás de síntese possui as seguintes etapas: (i) compressão e pré-aquecimento do reator; (ii) reator; (iii) separador, reciclagem e purga; (iv) flash e destilação. A descrição de cada um dos processos, bem como os ajustes necessários aplicados neste trabalho serão detalhados nos resultados.

3.2.3 Análise Econômica

O custo do capital fixo é composto pelo custo total do capital do módulo *bare*, contingências, taxas e o custo das instalações auxiliares. Neste trabalho, o estimador de custo capital do Aspen (*Aspen Capital Cost Estimator - ACCE*) foi usada para estimar o custo total de capital da planta. O ACCE usa os modelos de equipamentos contidos em uma base de dados, com métodos, modelos de planejamento, custo e programação (*Icarus Evaluation Engine - IEE*) para gerar projetos de equipamentos preliminares e simular procedimentos de custos de fornecedores para desenvolver detalhada estimativas de engenharia, aquisição e construção. Os modelos volumétricos geram uma partida calculada para os materiais a granel sem usar fatores ou entrada do usuário. Os modelos volumétricos também produzem as quantidades de tubos, válvulas, concreto, aço e instrumentos identificados pelo equipamento ou área associada. Também são estimadas as horas-operário necessárias por ofício, bem como os equipamentos projetados, simulando tarefas detalhadas de construção do projeto (AspenTech, 2012).

A análise econômica do Aspen Hysys é realizada em três etapas:

- Mapeamento - estabelece a relação entre as operações da unidade e os equipamentos que representam. Por exemplo, um bloco de coluna de destilação representa realmente uma coluna, condensador, tambor de refluxo, refeedor, etc. Para melhorar a precisão

relativa de custos, é importante mapear as operações da unidade para os modelos de equipamento corretos.

- Dimensionamento - uma vez que o equipamento é mapeado, ele deve ser dimensionado. É importante selecionar as metalurgias corretas antes de estimar os custos. Por padrão, todos os equipamentos terão preço usando o aço carbono como metalurgia.
- Avaliação - finalmente, os custos relativos de cada equipamento e os custos operacionais são determinados.

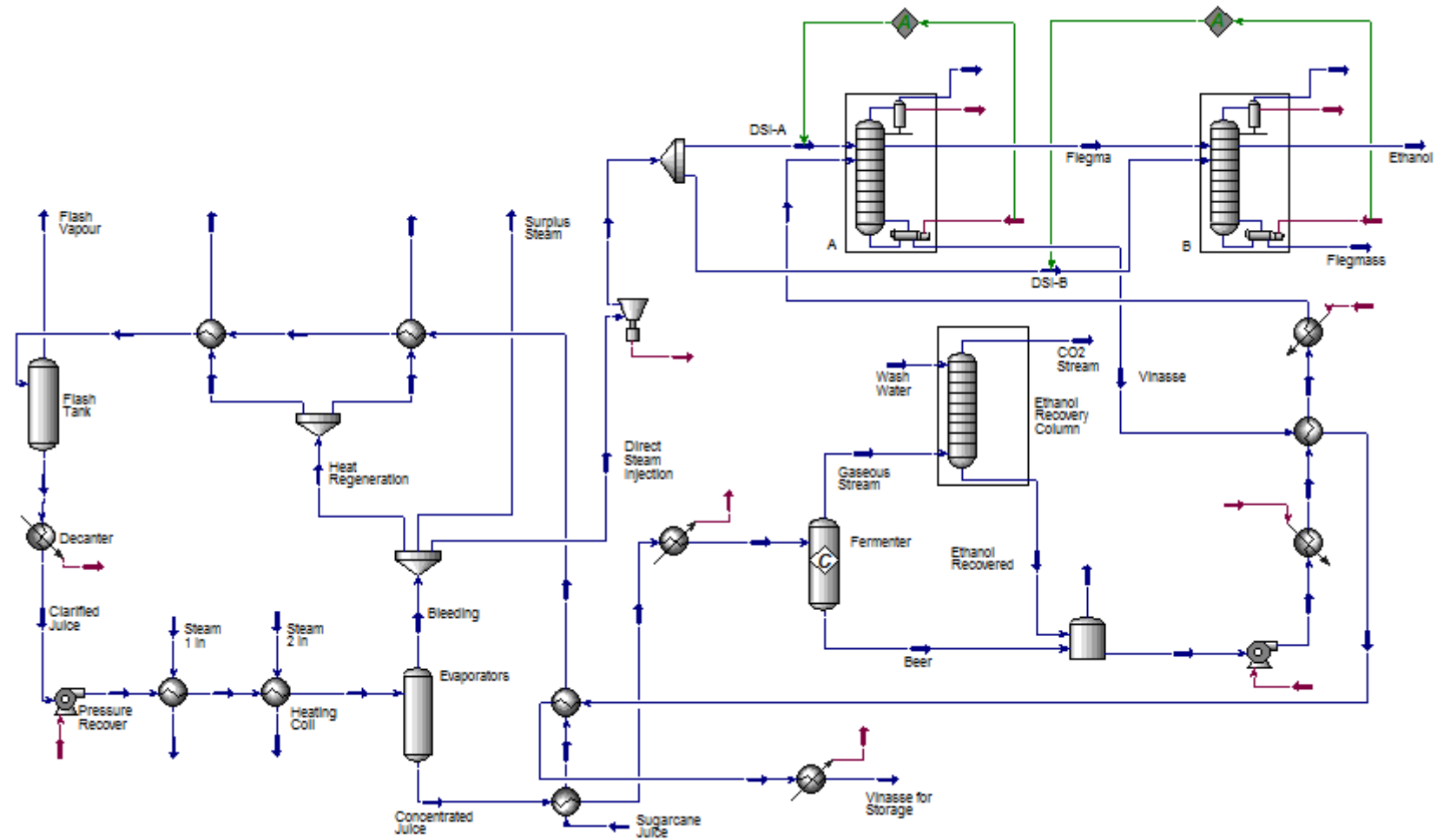
O custo total de investimento de cada etapa do processo (produção de gás de síntese e de metanol) são fornecidas em função da quantidade de metanol produzido em toneladas, similar ao trabalho de Leme *et al.* (2017), porém o custo das unidades foram determinados em termos de quantidade de metanol produzida no processo.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Simulação e validação da destilaria de etanol hidratado Nova Produtiva

Além das diferenças descritas na seção 3.2.2 em relação as alterações realizadas no processo de mudança da COCAFÉ para *Nova Produtiva*, a simulação do processo de evaporação se inicia com o caldo misto, ou seja, depois de ser extraído e antes de ser clarificado. No cenário atual, o caldo misto primeiro troca calor com três correntes diferentes (caldo concentrado, vinhaça e vapor vegetal) até atingir a temperatura adequada para entrar no decantador, que é representada pela combinação de um tanque flash e um resfriador. O produto de saída do decantador (caldo clarificado) recupera a pressão e regenera calor antes da sua concentração nos evaporadores. Na destilaria, dois evaporadores trabalham em paralelo, mas no diagrama de fluxo do processo (*process flow diagram* – PFD) no Aspen Hysys (Figura 3.5), eles são agrupados e representados por uma combinação de um trocador de calor e um tanque flash. A fase de vapor é dividida em três correntes com as seguintes funções: regenerar calor, injeção direta de vapor para aquecer as colunas de destilação e uma corrente com o excesso de vapor purgado para a atmosfera. Considerando todo o processo simulado, 350 m³/h de caldo misto (*Sugarcane Juice*) entram no processo, produzindo 22,94 m³/h de etanol e gerando 183,5 m³/h de vinhaça, o que dá um razão de 8 m³ de vinhaça por litro de etanol. Ademais, a etapa de evaporação libera uma quantidade de 2571 kgmol/h de vapor vegetal para a atmosfera (*Surplus Steam*), a 115,6 °C e 1,735 kg/cm², que será utilizada como energia para a etapa de produção de gás de síntese por meio de reforma a vapor do metano.

Figura 3.5 Simulação do processo de produção de etanol da destilaria *Nova Produtiva*



Fonte: O autor (2017).

O sistema industrial de produção de etanol hidratado da destilaria *Nova Produtiva* foi validado com dados da planta em três pontos: caldo clarificado, caldo concentrado e etanol, usando de dois parâmetros de avaliação: vazão volumétrica e fração mássica. Os resultados estão dispostos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Valores de saída utilizados na validação da simulação e erro associado.

| | Destilaria | Aspen Hysys | Erro associado (%) |
|----------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| Vazão de caldo clarificado (m ³ /h) | 311,88 | 320,70 | 2,83 |
| Vazão de caldo concentrado (m ³ /h) | 196,63 | 188,60 | 4,08 |
| Vazão de etanol (m ³ /h) | 22,24 | 22,94 | 3,12 |
| Fração mássica de sacarose no caldo clarificado | 0,1176 | 0,1197 | 1,79 |
| Fração mássica de sacarose no caldo concentrado | 0,1937 | 0,1978 | 2,12 |
| Fração mássica de etanol na corrente de etanol hidratado | 0,9279 | 0,9251 | 0,30 |

Como a maior diferença entre os valores fornecidas pela planta e o processo simulado foi de 4,08%, pode-se concluir que o modelo desenvolvido em Aspen Hysys representou adequadamente o processo de produção de etanol hidratado da destilaria analisada.

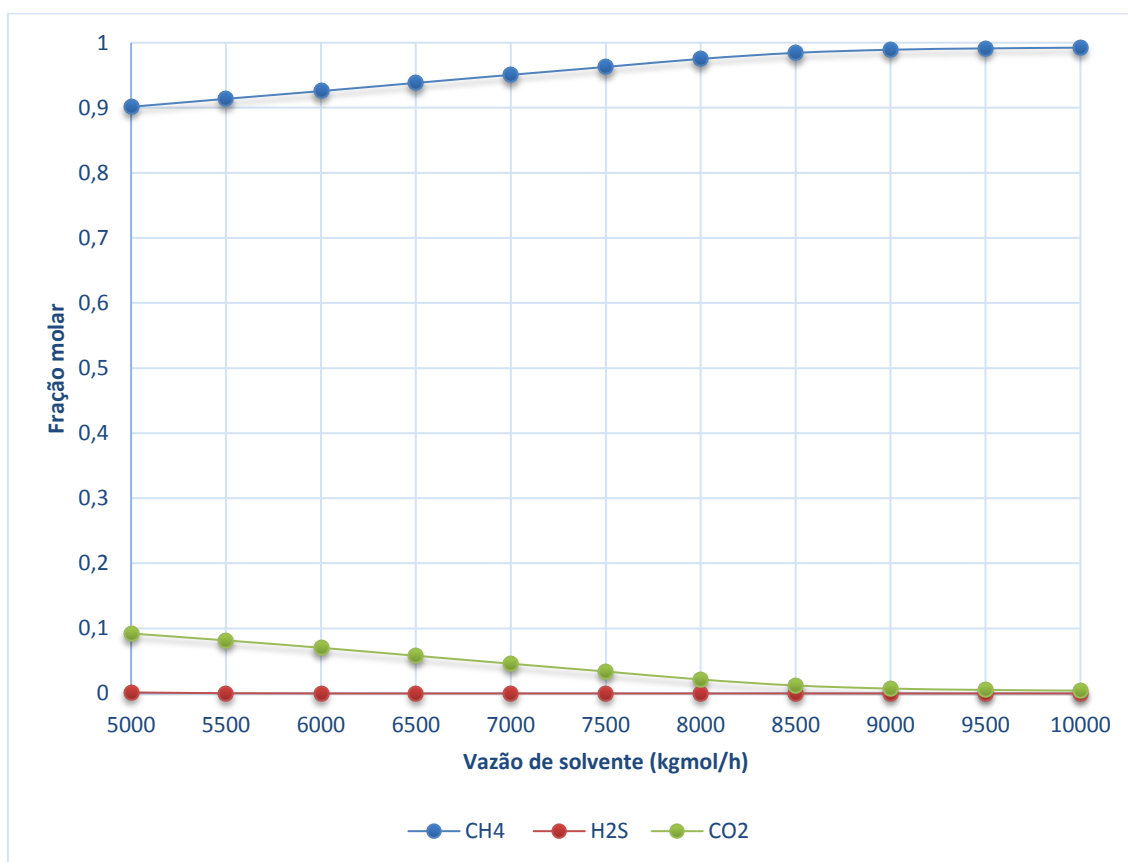
3.3.2 Simulação da planta de gás de síntese a partir de biogás da vinhaça

O modelo "Acid Gas Cleaning" presente Aspen HYSYS v8.8 permite simular mais rigorosamente o processamento de um gás do início ao fim, incluindo a remoção de seus contaminantes ácidos. As reações cinéticas para este caso são geradas automaticamente pelo Hysys usando o pacote termodinâmico "Acid Gas", utilizando modelos de cálculo no pacote de propriedades e uma lista de componentes associados. Assim, o biogás é tratado com solvente (DEA) em uma coluna de absorção (*Absorber*) a fim de atender os padrões de qualidade do biometano (Tabela 3.1). O produto de fundo da coluna de absorção, rico em amina, é direcionado para uma coluna de destilação (*Regenerator*), que tem por função recuperar a amina que será usada novamente no processo. A amina recuperada é misturada com água, numa proporção de 30% em massa molar de amina. No processo de Limpeza de Gás Ácido há perdas

de aminas e água no sistema com correntes de saída e em outras áreas do processo. Dessa forma, o bloco *Makeup* possui a função de compensar tais perdas, evitando problemas de convergência ao calcular a reposição necessária e purgar correntes do sistema. Um resfriador foi incluído após a bomba para arrefecer a corrente de amina pressurizada, e um trocador de calor foi colocado entre a coluna de absorção e o regenerador, para aquecer a corrente *Rich Amine* com a energia restante da produto de fundo do *Regenerator*. O PDF final do processo de produção de gás de síntese é mostrado na Figura 3.7.

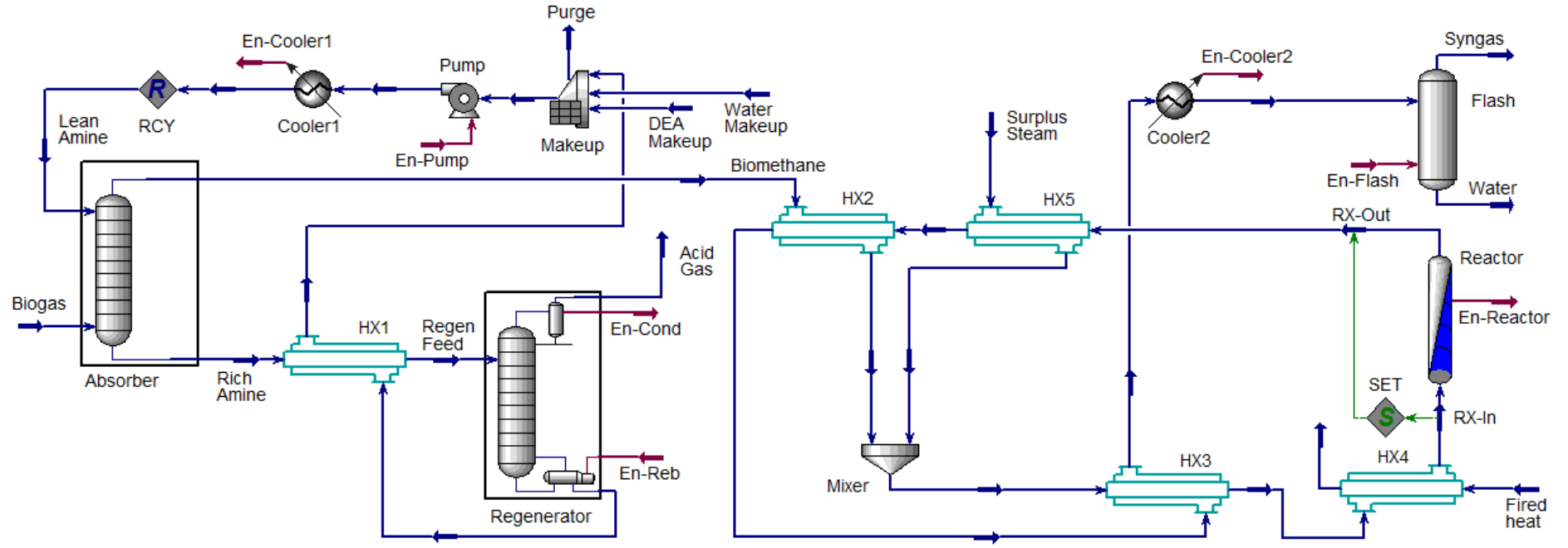
Uma vez que as quantidades de CO_2 e H_2S , em massa molar, contida no biogás eram significativamente maior que as quantidade presentes no gás natural (mais de 100% maiores), fez-se necessário realizar uma análise de sensibilidade para encontrar a vazão molar mínima de solvente (água e DEA) para que o biometano atendesse os padrões estabelecidos pela Resolução 8/2015 (ver Tabela 3.1). Foi utilizado um valor de densidade do biogás de $1,15 \text{ kg/m}^3$ (Portal das Energias Renováveis, 2017) para converter a quantidade de H_2S para fração molar. A Figura 3.6 mostra o resultado da análise de sensibilidade.

Figura 3.6 Efeito da variação da vazão de solvente na composição do biometano.



Fonte: O autor (2017)

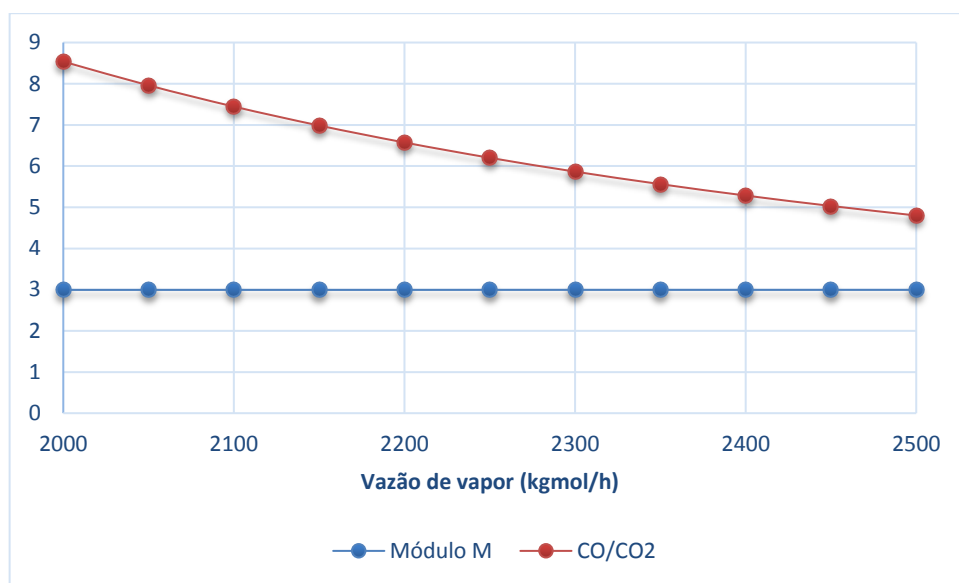
Figura 3.7 PFD em Aspen Hysys v8.8 da produção de gás de síntese a partir de biogás de vinhaça.



Fonte: O autor (2017)

A análise de sensibilidade realizada variando a vazão molar de vapor liberada no processo de evaporação da destilaria *Nova Produtiva* foi necessária para calcular o Módulo M , que é um indicador de estequiometria ideal para o gás de síntese, bem como a razão CO/CO_2 . Os resultados da análise estão apresentados na Figura 3.8.

Figura 3.8 Efeito da variação da vazão de vapor na composição de gás de síntese.



Fonte: O autor (2017).

Pela Figura 3.8, é possível notar que quanto menor a vazão de vapor, maior a razão CO/CO_2 , que por sua vez irá aumentar a taxa de reação e conversão realizável. Neste cenário, 1950 kgmol/h de vapor foi utilizado a fim de obter a mesma vazão do processo de produção de gás de síntese a partir de gás natural. O módulo M , não variou dentro de intervalo analisado. Isso pode ser explicado pelo fato de que o vapor contribui para o aumento de produção dos três produtos levados em consideração no cálculo (H_2 , CO , CO_2), o que leva sempre a mesma razão estequiométrica. É possível alcançar o valor ideal de $M = 2$ alterando as condições do reator, como topologia, catalisador ou temperatura a fim de aumentar a quantidade de CO produzida ou reduzir a de hidrogênio. Apesar de um valor de módulo M maior que 3 ser descrito normal para a tecnologia de reforma a vapor de metano (DYBKJÆR e AASBERG-PETERSEN, 2016), de acordo com Dahl *et al.* (2014), se o módulo M desviar da exigência estequiométrica 2, o excesso de H_2 ou CO pode ser purgado para remover o excesso de componentes. Neste trabalho, entretanto, os ajustes cinéticos realizados para desenvolver a simulação em Aspen Hysys não permitiram a variação dos parâmetros citados para o reator modelado. Porém, utilizar uma parte

do H₂ produzido como combustível de aquecimento do reator de reforma, pode ser uma opção para reduzir o valor do módulo *M*.

Assim, 8000 kgmol/h de solvente foi utilizado para concentrar o biogás em biometano, que é misturado com o vapor vegetal produzido no processo de evaporação da destilaria *Nova Produtiva*. Essa mistura troca calor com outras correntes de processo e recebe energia de gás de aquecimento (Fired heat) até alcançar a temperatura de 616,9 °C para entrar no reator de reforma. O bloco “SET” assegura que o reator opere de forma isotérmica. O produto do reator de reforma troca calor com outras correntes de processo e é resfriado até a temperatura adequada para entrar no tanque flash, que tem por função produzir gás de síntese, reduzindo sua quantidade de água. Os resultados do processo de produção de syngas são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Resultado dos fluxos de processo da produção de gás de síntese.

| | Biogás | Biometano | Syngas |
|---------------------|--------|-----------|----------|
| Vazão (kgmol/h) | 2000 | 1641 | 6313,87 |
| <i>Fração molar</i> | | | |
| CH ₄ | 0,8023 | 0,9751 | 0,00,195 |
| CO ₂ | 0,1857 | 0,0215 | 0,0245 |
| H ₂ S | 0,0120 | 4,32E-8 | - |
| H ₂ O | - | - | 0,0158 |
| H ₂ | - | - | 0,7240 |
| CO | - | - | 0,2162 |
| DEA | - | 1,75E-8 | - |

Fonte: O Autor (2017).

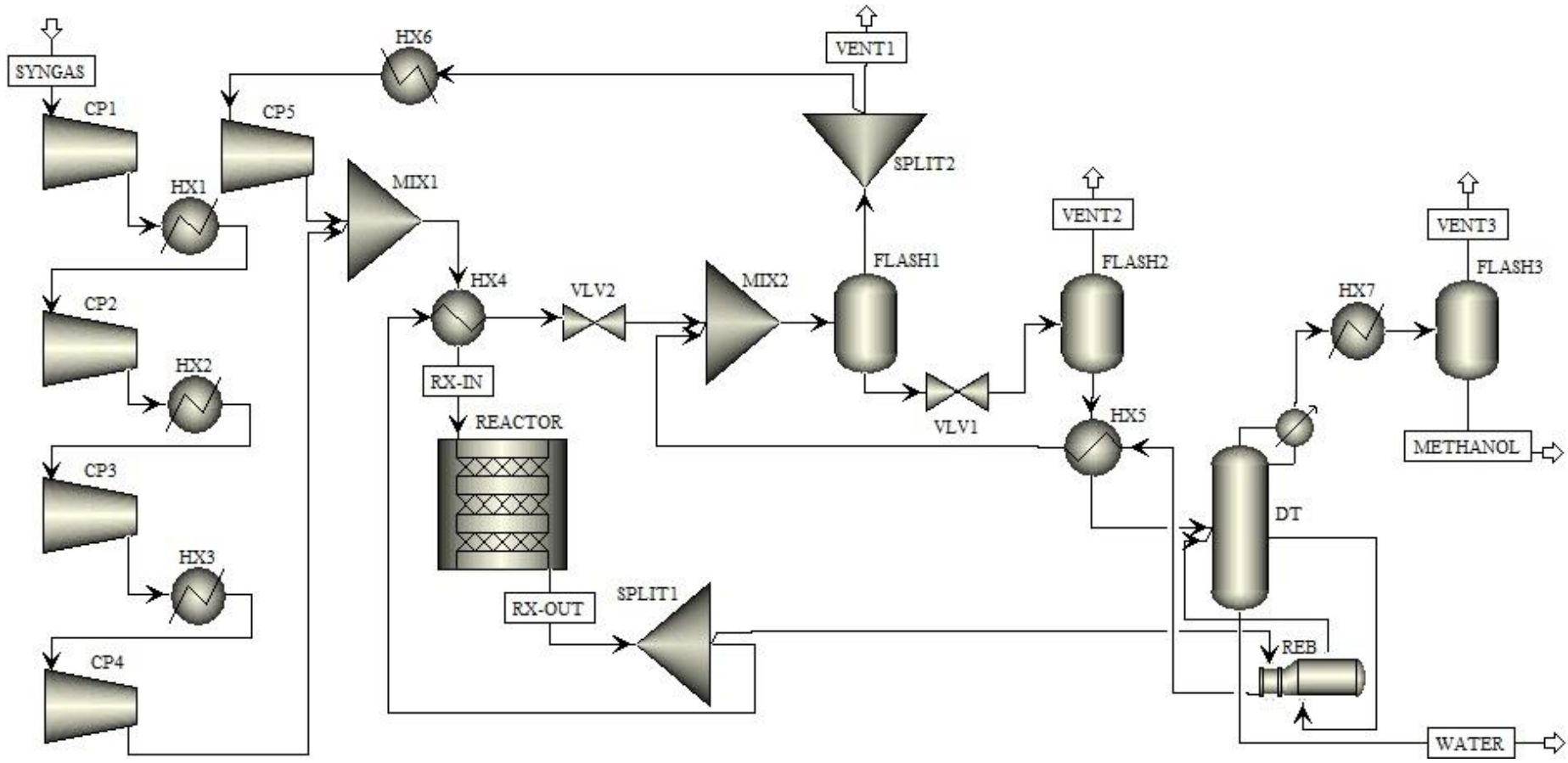
3.3.3 Simulação da planta de metanol a partir de gás de síntese

Como o modelo simulado em Aspen Plus v8.8 foi baseado em um processo com ótimo custo em relação ao dimensionamento dos equipamentos (Luyben, 2010), apenas ajustes de condições operacionais para adequação ao processo proposto foram realizados. O modelo de propriedades físicas "RK-Aspen" foi usado em todas as unidades do processo, exceto na coluna de destilação, na qual as equações de Van Laar foram usadas para calcular os coeficientes de atividade na fase líquida.

Assim, o gás de síntese a 2,026 bar e 24,85 °C é comprimido (usando uma taxa máxima de pressão alcançada de 1:3) e aquecido em um sistema de compressão/aquecimento de quatro etapas até alcançar as condições adequadas de entrada no reator (75 bar e 225 °C). Neste trabalho, utilizou-se um reator tubular isotérmico arrefecido, com 810 tubos, 12 m de comprimento e 0,06 m de diâmetro, para promover as reações mostradas nas Equações 3.6, 3.7 e 3.8. O reator foi recheado com uma carga de 865 kg de catalisador Cu/Zn/Al/Zr e com porosidade de leito de 0,98. A queda de pressão foi avaliada usando a correlação de Ergun. O efluente do reator (metanol bruto) é então dividido em duas correntes: 80% da corrente troca calor com a corrente de alimentação do reator (*HX4*), enquanto os outros 20% são usados como energia de aquecimento para o refeedor da coluna de destilação e do produto de fundo do segundo tanque flash. Após as trocas térmicas, os fluxos são misturados novamente (*MIX3*).

O metanol bruto é uma mistura de metanol, água e gases residuais (isto é, H₂, CH₄, CO, CO₂ e vapor de água). Para remover e reciclar gases não reagidos, a corrente é expandida usando válvulas e depois separada em tanques flash. O primeiro tanque flash recicla majoritariamente H₂ e CO (97% em massa molar) e o segundo apenas purga os gases residuais. O líquido restante é aquecido a 440 K e, então, alimentado na coluna de destilação com uma razão de refluxo de 1,2. O produto inferior da coluna de destilação é constituído de água a 100°C (podendo ser reutilizada em outras etapas do processo), enquanto o produto principal é principalmente metanol com alguns gases não reagidos. O metanol é comprimido e resfriado, passando por outro tanque flash que separa os gases (saída superior) obtendo como produto de fundo metanol com 99% (m/m). O diagrama de fluxo de processo final do processo de síntese e purificação de metanol é apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 PFD em Aspen Plus v8.8 da produção de metanol a partir de gás de síntese.



Fonte: O autor (2017).

3.3.4 Análise Econômica

Tabela 3.6 Descrição dos custos de investimento das etapas de processo de produção de metanol a partir de vinhaça

| Etapas do processo | (\\$) |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <i>Produção de biogás</i> | |
| Custo total de investimento ^a | 3.041.077,63 |
| <i>Produção de syngas</i> | |
| Equipamentos | |
| Trocadores de calor | 294.400,00 |
| Tanque flash | 44.500,00 |
| Resfriadores | 215.300,00 |
| Bomba | 143.300,00 |
| Reator de reforma | 225.300,00 |
| Coluna de absorção | 179.300,00 |
| Coluna de recuperação de amina | 219.600,00 |
| Refervedor | 101.600,00 |
| Condensador | 155.300,00 |
| Custo total dos equipamentos | 1.578.600,00 |
| Total de custos diretos ^b | 4.052.900,00 |
| Total de custos indiretos, contingência, taxas e instalações auxiliares | 6.364.100,00 |
| Custo total de investimento | 10.417.000,00 |
| <i>Produção de metanol</i> | |
| Equipamentos | |
| Trocadores de calor ^c | 636.400,00 |
| Tanques flash | 442.800,00 |
| Compressores | 32.129.200,00 |
| Reator | 1.089.200,00 |
| Coluna de destilação | 673.400,00 |
| Refervedor | 31.100,00 |
| Condensador | 83.600,00 |
| Custo total dos equipamentos | 35.085.700,00 |
| Total de custos diretos | 43.455.200,00 |
| Total de custos indiretos, contingência, taxas e instalações auxiliares | 7.821.936,00 |
| Custo total de investimento | 51.277.136,00 |

^a Valor retirado de Salomon et al. (2011) e ajustado pela inflação para 2016 (CHEMICAL ENGINEERING, 2017).

^b Custos diretos incluem materiais e mão-de-obra requeridos para a instalação de equipamentos e materiais associados.

^c Inclui regeneradores de calor, aquecedores e resfriadores.

Fonte: O Autor (2017).

O custo total de investimento estimado para a planta de produção de metanol a partir de vinhaça acoplada a destilaria de etanol foi de \$ 64.735.213,63 para produzir 98 toneladas por dia de metanol. Das três seções, a única que teve modificações topológicas foi a planta de syngas e, dessa forma, fez-se necessário compará-la com a rota tradicional a partir de gás natural (GANGADHARAN *et al.*, 2012). O custo total de investimento para o processo de produção de *syngas* a partir de gás natural foi de \$ 19.000.400,00. Por meio a Equação 2.5, pode-se atualizar o valor dos custos diretos para mesmo ano do projeto proposto por este trabalho (2016), sendo os valores de CEPCI para os anos de 2012 e 2016, respectivamente, 584,6 e 541,7. Assim, chegou-se a um valor corrigido pela inflação de \$ 17.606.083,95. Isso significa que o custo de investimento do processo proposto é 41% menor. A principal diferença nos preços consiste no fato de que como o biogás não contém hidrocarbonetos (C_2H_6 e C_3H_8), não foi necessária a instalação de uma coluna de destilação para separação dos mesmos antes de entrar no reator de reforma, que representa mais de 50% nos custos dos equipamentos do processo de produção de *syngas*.

É importante ressaltar que de acordo com Leme e Seabra (2017), o rendimento total de biogás resulta em 9,84 Nm³/m³ de vinhaça. Entretanto, para efeitos comparativos, apenas 6% do potencial de produção de biogás a partir de vinhaça foi utilizado. Assim, é requerido além das estimativas de custos de produção, um aumento de escala de processo a fim de analisar os custos de produção e análise de rentabilidade para todo o potencial de produção metanol a partir de vinhaça.

3.4 Conclusões Parciais

A destilaria de etanol Nova Produtiva bem sucedida simulada em Aspen Hysys v8.8 mostrando um erro percentual dos pontos analisados de 4,08 na vazão do caldo concentrado. Em termos técnicos, é possível produzir metanol a partir de vinhaça por meio das tecnologias de digestão anaeróbica e reforma a vapor de metano.

O processo de produção de gás de síntese a partir de biogás apresentou um custo de investimento 41% menor quando comparado a rota tradicional a partir de gás natural, sendo a principal diferença a não necessidade de uma coluna de destilação para separar hidrocarbonetos.

O investimento de custo total fornece uma visão geral deste novo cenário, mostrando que a etapa de síntese e purificação de metanol representam o maior custo. Além disso, todo o processo pode ser estimado para todo o potencial da vinhaça, otimizando não apenas os custos de investimento, mas, também, os custos operacionais e os impactos ambientais.

4. CONCLUSÕES GERAIS

4.1 Principais Contribuições do Trabalho

Nesta tese, duas estratégias foram propostas para *resolver* para reduzir os impactos econômico e ambiental gerados pela vinhaça em destilaria autônoma de etanol e plantas anexas. As estratégias se diferenciam em relação ao seu custo de capital, sendo a primeira de baixo e a segunda de alto investimento, porém, com maior retorno sobre ele.

A primeira estratégia se baseou em uma alteração na configuração do sistema de destilação de etanol a fim de reduzir a quantidade de vinhaça produzida e, por consequência, seus problemas associados. Uma ferramenta automática de avaliação programada em Matlab e com integração com Aspen Hysys possibilitou uma rápida comparação, de forma individual, do cenário proposto (uso de refeedores) e do cenário atual (injeção direta de vapor). Em relação ao cenário proposto, a análise econômica apresentou uma alta rentabilidade e avaliação ambiental mostrou que é possível reduzir todos as dezoito categorias de impacto avaliadas. A otimização multiobjetivo, levando em consideração os dois aspectos conflitantes, indicou que os impactos ambientais podem ser reduzidos com efeito marginal nos custos.

Na segunda estratégia, uma planta de metanol a partir de vinhaça, utilizando as tecnologias de digestão anaeróbia e reforma a vapor de metano, foi proposta. Os resultados mostraram a viabilidade técnica da planta, utilizando apenas 6% de todo o potencial de vinhaça gerado pela destilaria. Ademais, a produção de gás de síntese a partir de biogás se apresentou 41% menor que a da rota de produção a partir de gás natural uma vez que rota proposta usa uma coluna de destilação a menos por não haver hidrocarbonetos na corrente de biogás, indicando que este processo pode ser também viável em termos de custos de produção. É importante ressaltar que apenas a estimativa dos custos de investimentos foi realizada, o que significa que para uma completa análise econômica é preciso otimizar os parâmetros operacionais, estimar os custos de produção e para, finalmente, estimar a viabilidade econômica do projeto.

4.2 Publicações Realizadas

As publicações realizadas ao longo do desenvolvimento desta tese são listadas, em ordem cronológica:

SILVA, R. O.; DEFENDI, R. O.; JORGE, L. M. M.; TISKI, V. C.; LIMA, O. C. M. A comparative study between the use of reboilers and direct steam injection in distillation columns. In: COBEQ, 2014, Florianópolis. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

DEFENDI, R. O.; **SILVA, R. O.**; PARAISO, P. R.; JORGE, L.M.M. . Secagem Periódica de Soja em Camada Delgada. In: COBEQ, 2014, Florianópolis. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

DEFENDI, R.O.; **SILVA, R.O.**; PARAISO, P.R.; JORGE, L.M.M. Estudo da Secagem Periódica de Milho em Leito Fixo. In: COBEQ, 2014, Florianópolis. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

DEFENDI, R.O.; **SILVA, R.O.**; PARAISO, P.R.; JORGE, L.M.M. Simulação da Secagem Periódica de Feijão em Leito Fixo. In: COBEQ, 2014, Florianópolis. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

DEFENDI, R.O.; **SILVA, R.O.**; PARAISO, P.R.; JORGE, L.M.M. Modelagem, Simulação e Análise da Secagem de Arroz em Operação Periódica. In: COBEQ, 2014, Florianópolis. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

DEFENDI, R.O.; **SILVA, R.O.**; SILVA, G.E.C.; PARAISO, P.R.; JORGE, L.M. M. Simulation and Analysis Of Periodic And Conventional Drying Of Soybeans In Fixed Bed. In: IDS, 2014, Lyon. 19th International Drying Symposium, 2014 (APRESENTADO).

SILVA, R. O.; TISKI, V. C.; DEFENDI, R. O.; ROCHA, L. B.; LIMA, O. C. M.; JIMÉNEZ, L.; JORGE, L.M.M. Integrated Analysis of an Evaporation and Distillation Bioethanol Industrial System Using Direct and Indirect Heating. In: Process Systems Engineering (PSE) and European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE), 2015, Copenhagen. PSE2015/ESCAPE2015, 2015 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

SILVA, Rodrigo Orgeda da; TORRES, C. M.; ROCHA, L. B.; LIMA, O. C. M.; JIMÉNEZ, L.; JORGE, L. M. M. Environmental and economic comparison of a bioethanol distillation system using direct and indirect heating. In: COBEQ, 2016, Fortaleza. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

ROCHA, L.B.; **SILVA, R.O.**; YOSHI, H.C.M.H.; PAVÃO, L. Projeto de trocador de calor em Aspen Hysys® utilizando o método “Rigorous Shell and Tube”. III Encontro de Pesquisa FATEB, Telêmaco Borba, 2016 (APRESENTADO E ACEITO PARA PUBLICAÇÃO COMO CAPÍTULO DE LIVRO).

JORGE, L.M.M.; YOSHI, H.C.M.H.; ROCHA, L.B.; **SILVA, R.O.** Fundamentos de simulação de processos no Aspen Hysys® (Volume 1). 1. ed. Maringá: EDUEM, 2017. v. 1. 55p. (PUBLICADO – LIVRO).

JORGE, L.M.M.; YOSHI, H.C.M.H.; ROCHA, L.B.; **SILVA, R.O.** Fundamentos de simulação de processos no Aspen Hysys® (Volume 2). 1. ed. Maringá: EDUEM, 2017. v. 2. 75p. (PUBLICADO – LIVRO).

SILVA, R.O.; YOSHI, H. C.M.H.; ROCHA, L.B.; LIMA, O.C.M.; ESTELLER, L. J.; JORGE, L.M.M. Synthesis of a New Route for Methanol Production by Syngas Arising from Sugarcane Vinasse. In: Process Systems Engineering (PSE) and European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE), 2017, Barcelona. PSE2017/ESCAPE2017, 2017 (ACEITO PARA PUBLICAÇÃO).

ROCHA, L.B.; GIMENES, M.L.; FARIA, S.H.B.; **SILVA, R.O.**; ESTELLER, L.J. Multi-objective optimization of a new sustainable methanol plant with cogenerated energy. 6. Ed. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2017 (APRESENTADO COM MENÇÃO ESPECIAL).

SILVA, R.O.; TORRES, C.M.; ROCHA, L.B.; LIMA, O.C.M.; COUTU, A.; BRUNET, R.; JIMÉNEZ, L.; JORGE, L.M. Multi-objective optimization of an industrial ethanol distillation system using direct and indirect heating. 6. Ed. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2017 (APRESENTADO COM MENÇÃO ESPECIAL).

SILVA, R.O.; TORRES, C.M.; ROCHA, L.B.; LIMA, O.C.M.; COUTU, A.; BRUNET, R.; JIMÉNEZ, L.; JORGE, L.M. Multi-objective optimization of an industrial ethanol distillation system for vinasse reduction – A case study. Journal of Cleaner Production (SUBMETIDO).

REFERÊNCIAS

ABBAS, S.Z.; DUPONT, V.; MAHMUD, T. Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy** 42, 2889-2903, 2017.

ABNT NBR ISO 14040. **Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura**. 2009a.

ABNT NBR ISO 14044. **Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações**. 2009b.

ALVARADO, M. HIS Chemical Bulletin. **The changing face of the global methanol industry**. 2016

AMORIM, H.V. *et al.* Sustainability of the sugar and sugar ethanol industries, Washington: ACS Symposium Series, 2010.

AMORIM, H.V.; LOPES, M.L.; OLIVEIRA, J.V.C.O.; BUCKERIDGE, M.S.; GOLDMAN, G.H. *Scientific challenges of bioethanol production in Brazil*. **Applied Microbiology and Biotechnology** 91 (5), 1267-1275. 2011.

ARAÚJO, E.C.C. **Trocadores de calor**. São Carlos: EdUFScar, 2002.

AASBERG-PETERSEN, K.; NIELSEN, C. S.; DYBKJÆR, I.; PERREGAARD, J. **Large Scale Methanol Production from Natural Gas**. Haldor Topsoe report, 2008.

AspenTech. **About AspenTech, 2017**. Disponível em: <
<http://www.aspentech.com/Company/About-AspenTech/>>. Acesso em: 08 Abril 2017.

AspenTech. **Aspen Capital Cost Estimator: User's Guide**. Burlington: Aspen Technology, 2012.

AZEVEDO, S.M.; SANTOS, R.V.O.; MAGALHÃES, T.V. Produção de etanol no Brasil. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, 151-154, 2012.

BARE, J.C. Life cycle impact assessment research developments and needs. **Clean Techn Environ Policy** 12(4), 341–351, 2010.

BARE, J.C.; Gloria, T.P. Critical analysis of the mathematical relationships and comprehensiveness of life cycle impact assessment approaches. **Environ Sci Technol** 40(4), 1104–1113, 2006.

BARRERA, E.L.; ROSA, E.; SPANJERS, H.; ROMERO, O.; MEESTER, S. De; DEWULF, J. A comparative assessment of anaerobic digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment : life cycle assessment and exergy analysis. **J. Clean. Prod.** 113, 459–471, 2016.

BATISTA, F.R.M.; FOLLEGATTI-ROMERO, L.A.; BESSA, L.C.B.A.; MEIRELLES, A.J.A. Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. **Comput. Chem. Eng.** 46, 1–16, 2012.

BAUMANN, H.; TILLMAN, A.M. **The Hitch Hiker's Guide to LCA: an orientation in life cycle assessment methodology and application.** Lund: Studentlitteratur, 2004.

BCB – Banco Central do Brasil, 2015. Interest rates. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br/Pec/Copom/Ingl/taxaSelic-i.asp#notas>>. Acesso em: 05 Jan 2017.

BERTAUE, M.; OFFERMANN, H.; PLASS, L.; SCHMIDT, F.; WERNICKE, H.-J. **Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future.** Heidelberg: Springer, 2014.

BIODIESELBR, 2011. Biocombustíveis – Da primeira a quarta geração. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/destaques/2007/biocombustiveis-primeira-quarta-geracao-10-03-08.htm>>. Acesso em: 02 Jun 2017.

BLANK, L.; TARQUIN, A. **Engenharia Econômica.** 6. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

BLOESCH, P.M.; RAYMENT, G.E.; PULSFORD, J.S. Regional total phosphorus budgets for sugar production in Queensland. **Proceedings of the Australian Society of Sugarcane Technology** 19, 213-220, 1997.

BRUNET, R.; REYES-LABARTA, J.A.; GUILLEN-GOSALBEZ, G.; JIMÉNEZ, L.; BOER, D. Combined simulation–optimization methodology for the design of environmental conscious absorption systems. **Computers and Chemical Engineering** 46, 205–216, 2012.

CAMARGO, J.A.; PEREIRA, N.; CABELLO, P.R., Teran, F.J.C., 2009. Viabilidade da aplicação do método respirométrico de bartha para a análise da atividade microbiana de solos sob aplicação de vinhaça. **Engenharia Ambiental** 6, 264-271.

CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T.L.; DIAS, M.O.S.; JESUS, C.D.F.; MANTELATTO, P.E.; CUNHA, M.P.; FRANCO, H.C.J.; CARDOSO, T.F.; FILHO, R.M.; ROSSELL, C.E.V.; BONOMI, A. Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. **Clean Technol. Environ. Policy** 14, 399–410, 2011.

CAVALETT, O.; CHAGAS, M.F.; SEABRA, J.E.A.; BONOMI, A. Comparative LCA of ethanol versus gasoline in Brazil using different LCIA methods. **Int J Life Cycle Assess** 18, 647-658, 2013.

CEPCI - Chemical Engineering – Essentials for the CP professional. **Economic Indicators.** Agosto, 2016.

CETESB. **Vinhaça – critérios e procedimentos para a aplicação no solo agrícola.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf>. Acesso em: 26 Agosto 2016.

CHADDAD, F. R. UNICA: challenges to deliver sustainability in the Brazilian sugarcane industry. **International Food and Agribusiness Management Review**, 13, 173–192, 2010.

CHEMICAL ENGINEERING, 2017. **Current economic trends: august 2016 CEPCI**. Disponível em: <<http://www.chemengonline.com/economic-updates-cepci-numbers-for-august-prelim-and-july-final/>>. Acesso em: 05 Jan. 2017.

CHRISTOFOLETTI, C.A.; ESCHER, J.P.; CORREIA, J.E.; MARINHO, J.F.U.; FONTANETTI, C.S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management** 33, 2752-2761, 2013.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. *Levantamento de safra*. 2017. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=2>>. Acesso em: 30 Março 2017.

CORAZZA, I. C. **Reflexões sobre o papel das políticas ambientais e de ciência e tecnologia na modelagem de opções produtivas “mais limpas” numa perspectiva evolucionista: um estudo sobre a disposição da vinhaça**. Tese (Doutorado) - Departamento de Política Científica e Tecnológica. Instituto de Geociências, Unicamp, 2000.

CRUTZEN, P.J.; MOSIER, A.R.; SMITH, K.A.; WINIWARTER, W. N₂O release from agrobiofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. **Atmos. Chem. Phys.** 8, 389-395, 2008.

DAHL, P.; CHRISTENSEN, T.; WINTER-MADSEN, S.; KING, S. Proven autothermal reforming technology for modern large- scale methanol plants. **Nitrogen + Syngas 2014 International Conference & Exhibition**. Paris, pp. 1–12, 2014.

DEB, K.; GUPTA, S. Understanding knee points in bicriteria problems and their implications as preferred solution principles. **Engineering Optimization** 43, 1175-1204, 2011.

DEB, K.; MIETTINEN, K.; SHARMA, D. **A Hybrid Integrated Multi-Objective Optimization Procedure for Estimating Nadir Point**. Berlin: Springer, 2009.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, 88, 17–28, 2001.

DONG, Y.H., NG, S.T. Comparing the midpoint and endpoint approaches based on ReCiPe – a study of commercial buildings in Hong Kong. **Int. J. Life Cycle Assess** 19, 1409-1423, 2014.

DOU, Diário Oficial da União. **Resolução No. 8, de 30 de janeiro de 2015 e Regulamento Técnico ANP No. 1/2015**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; 2015.

DOU, Diário Oficial da União. **Resolução No. 7, de 9 de fevereiro de 2011**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; 2011.

DUNKELBERG, E.; FINKBEINER, M.; HIRSCHL, B. Sugarcane ethanol production in Malawi : Measures to optimize the carbon footprint and to avoid indirect emissions. **Biomass and Bioenergy** 71, 37–45, 2013.

DYBKJÆR, I.; AASBERG-PETERSEN, K. Synthesis gas technology large-scale applications. **Can. J. Chem. Eng.** 94, 607–612, 2016.

DYMENT, Jennifer; WATANASIRI, Suphat. **Acid Gas Cleaning using Amine Solvents: Validation with Experimental and Plant Data.** Aspen Technology Inc. 2015.

ECOINVENT, 2017. **Glossary ofecoinvent Terminology.** Disponível: <<http://www.ecoinvent.org/support/glossary/glossary.html>>. Acesso em: 10 Jan 2017.

EHRGOTT, Matthias. **Multicriteria Optimization.** 2.ed. Berlim: Springer, 2005.

EHRlich, Pierre Jacques, MORAES, Edmilson Alves de. **Engenharia Econômica: Avaliação e seleção de projetos de investimento.** 6. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

ESPANA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHOMA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G; GAVIRIA-ALZATE, L. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research** 29 (12), 1235-1250, 2011.

FARIAS, Leandro T. **Avaliação da produção integrada de hidrogênio e metanol para redução de emissões de carbono no refino de petróleo.** 280 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, UFRJ, 2014.

FINNVEDEN, G.; HAUSCHILD, M.Z.; EKVALL, T.; GUINÉE, J.; HEIJUNGS, R.; HELLWEG, S.; KOEHLER, A.; PENNINGTON, D.; SUH, S. Recent developments in Life Cycle Assessment. **Journal of Environmental Management** 91, 1-21, 2009.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias.** 2 ed. Editora LTC, 1982.

GANGADHARAN, P.; KANCHI, K.C.; LOU, H.H. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. **Chem. Eng. Res. Des.** 90, 1956–1968, 2012.

GODOY, A.; AMORIM, H.V.; LOPES, M.L.; OLIVEIRA, A.J. Continuous and batch fermentation processes: advantages and disadvantages of these processes in the Brazilian ethanol production. **Int. Sugar J.** 110, 175–181, 2008.

GOEDKOOP, M.; HEIJUNGS, R.; HUIJBREGTS, M.; SCHRYVER, A.D.; STRUIJS, J., ZELM, R.V. **A life impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level: ReCiPe 2008,** 1. ed. Holanda, 2008.

GOMES, M.T.M.S.; EÇA, K.S.; VIOTTO, L.A. Vinasse concentration by microfiltration followed by nanofiltration with membrane. **Pesq. Agropec. Bras.** 46, 633–638, 2011

GRUPO MORENO. **Álcool anidro e hidratado.** Disponível em: <<http://www.usinamoreno.com.br/produtos/16/27/Etanol>>. Acesso em: 04 Abril 2017.

HANSEN, J.B.; NIELSEN, P.E.H. **Methanol Synthesis: Handbook of Heterogeneous Catalysis,** 2. ed., Weinheim, 2008.

HAUSCHILD, M. Z., HUIJBREGTS, M., JOLLIET, O., MACLEOD, M., MARGNI, M., VAN DE MEENT, D., ROSENBAUM, R. K., & MCKONE, T. E.. Building a model based on scientific consensus for life cycle impact assessment of chemicals: the search for harmony and parsimony. **Environmental Science & Technology** 42(19), 7032- 7037, 2008.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2015. Dataset: Cidades. Acesso em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/home.php>>. Acesso em: 18 Dez. 2016.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 2006. Volume 4: **Agriculture, forestry and other land use**. Chapter 11: N2O Emissions from managed soils, and CO2 emissions from lime and urea application. Disponível em: <<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol4.html>> Acesso em: 14 Dezembro 2016.

JENSEN, A.A.; HOFFMAN, L.; MOLLER, B.T.; SCHMIDT, A. Life Cycle Assessment (LCA): A guide to approaches, experiences and information sources. **Environmental Issues Series** 6, 12-14, 1997.

JOLLIET, O.; MARGNI, M.; CHARLES, R.; HUMBERT, S.; PAYET, J.; REBITZER, G.; ROSENBAUM, R. IMPACT 2002+: a new life-cycle impact assessment methodology. **International Journal of LCA** 8, 324-330, 2003

JORGE, L.M.M.; YOSHI, H.C.M.H.; ROCHA, L.B.; SILVA, R.O. **Fundamentos de simulação de processos no Aspen HYSYS – Volume 1**. Maringá: Eduem, 2017.

JORGE, L. M. M.; RIGHETTO, A. R.; POLLI, P. A.; JORGE, R. M. M.; PARAISO, P. R.; MACIEL FILHO, R. Simulação de um sistema industrial de colunas de destilação de bioetanol utilizando o hysys: safra 2009/2010. **XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. 2010a.

JORGE, L.M.M.; RIGHETTO, A.R.; POLLI, P.A.; SANTOS, O.A.A.; MACIEL FILHO, R. Simulation and analysis of a sugarcane juice evaporation system. **Journal of Food Engineering** 99, 351-359, 2010b.

KHANAL, S.K. **Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications**. Ames: John Wiley & Sons Inc, 2008.

KERN, D. Q. **Processos de transmissão de calor**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

KÖKSALAN, M; LOKMAN, B. Finding nadir points in multi-objective integer programs. **J. Glob. Optim** 62, 55-77, 2014.

KRAUSE, T.; KOPASZ, J.; ROSSIGNOL, C.; CARTER, J.D.; KRUMPELT, M. **Catalytic autothermal reforming of hydrocarbon fuels for fuel cells**. American Institute of Chemical Engineering Spring National Meeting, New Orleans, 2002.

LAIME, E.M.O.; FERNANDES, P.D.; OLIVEIRA, D.C.S.; FREIRE, E.A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica** 3, 16-29, 2011.

LEME, R.M.; SEABRA, J.E.A. Technical-economic assessment of different biogas upgrading routes from vinasse anaerobic digestion in the Brazilian bioethanol industry. **Energy** 119, 754–766, 2017.

LIU, J.A. **Kinetics, Catalysis and Mechanism of Methane Steam Reforming**. Worcester Polytechnic Institute. 2006

LUO, G.; TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; XIE, L.; ZHOU, Q.; ANGELIDAKI, I. Enhanced bioenergy recovery from rape seed plant in a biorefinery concept. **Bioresour Technol** 102, 1433–1439, 2011.

LUYBEN, W.L. Design and Control of a Methanol Reactor/Column Process. **Ind. Eng. Chem. Res.** 49, 6150–6163, 2010.

MACEDO, I.C., SEABRA, J.E.A., SILVA, J.E.A.R.. Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass & Bioenergy**, 32, 582–595, 2008.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J., ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. **Biotechnol. Biofuels** 5, 22, 2012.

MALHOTRA, R., **Fossil Energy: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology**. Oxford: Springer, 2012.

MARLER, R.T.; ARORA, J.S. The weighted sum method for multi-objective optimization: new insights. **Structural and multidisciplinary optimization** 41 (6), 853–862, 2010.

MARLER, R.T.; ARORA, J.S. Survey of multi-objective optimization methods for engineering. **Structural and multidisciplinary optimization** 26 (6), 369–395, 2004.

MARQUINI, M.F.; MARIANI, D.C.; MEIRELLES, A.J.A.; SANTOS, O.A.A.S.; JORGE, L.M.M. Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação. **Acta Science Technology** 29, 23-28, 2007.

McCABE, W. L. **Unit operations of chemical engineering**. 6. ed. McGraw-Hill Education, 2001.

MELAMANE X.; STRONG P.; BURGESS J. Treatment of wine distillery wastewater: A review with emphasis on anaerobic membrane reactors. **South African Journal for Enology and Viticulture** 28, 25–36, 2007.

METHANOL INSTITUTE. Disponível em: <<http://www.methanol.org>>. Acesso em 07 Jan. 2017.

MME – Ministério de Minas e Energia, 2016. **MME lança RenovaBio e marca reabertura do diálogo com o setor sucroenergético**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/paginainicial/outrasnoticias/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/mme-lanca-renovabio-e-marca-reabertura-do-dialogo-com-o-setor-sucroenergetico>. Acesso em: 31 Março 2017.

- MORAES, B.S.; PETERSEN, S.O.; ZAIAT, M.; SOMMER, S.G.; TRIOLO, J.M. Reduction in greenhouse gas emissions from vinasse through anaerobic digestion. **Appl. Energy** 189, 21–30, 2017.
- MORAES, B.S., ZAIAT, M., BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 44, 888–903, 2015.
- MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P.E.; BONONI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy** 113, 825-835, 2014.
- MUNIZ, Vivian Carolina Ferreira. **Análise da fundamentação da avaliação do ciclo de vida consequencial**. 87p. Dissertação (mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- NAVARRO, A.R.; SEPÚLVEDA, M.C.; RUBIO, M.C. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Waste Management** 20, 581–585, 2000.
- NOGUEIRA, L. A. H.; SEABRA, J. E. A.; BEST, G.; LEAL, M. R. L. V.; POPPE, M. K. Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. BNDES, Rio de Janeiro, p 316, v.1. 2008.
- OLIVEIRA, B.G.; CARVALHO, J.L.N.; CERRI, C.E.P.; CERRI, C.C.; FEIGL, B.J. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma** 200–201, 77–84, 2013.
- OLIVEIRA, E.L.G.; GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E. Steam methane reforming in a Ni/Al₂O₃ catalyst: kinetics and diffusional limitations in extrudates. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** 87, 945–956, 2009.
- QUAGLIA, A.; SARUP, B.; SIN, G.; GANI, R. Integrated business and engineering framework for synthesis and design of enterprise-wide processing networks. **Computers and Chemical Engineering** 38, 213–223, 2012.
- PARETO, Vilfredo. **Manuale di Economica Politica**. Milão: Societa Editrice Libreria, 1906.
- PANT, D., ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. **Bioresource Technology** 98, 2321–2334, 2007.
- PETERSEN, A.M.; FARZAD, S.; GÖRGENS, J.F. Techno-economic assessment of integrating methanol or Fischer-Tropsch synthesis in a South African sugar mill. **Bioresour. Technol.** 183, 141–152, 2015.
- PERRY, R. H., GREEN, Don W. **Perry's chemical engineer's handbook**. 8. ed. McGraw-Hill, 1984.

- PORTAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Biomassa**. Disponível em: <http://energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=65&ID_area=2&ID_sub_area=2>. Acesso em: 20 Maio 2017.
- PRADA, S.M., GUEKEZIAM, M., SUÁREZ-IHA, M.E.V. Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto. **Química Nova** 21, 249-252, 1998.
- RAO, Singiresu S. **Engineering Optimization: Theory and practice**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- RÄUCHLE, K.; PLASS, L.; WERNICKE, H.; BERTAU, M. Methanol for Renewable Energy Storage and Utilization. **Energy Technology** 4, 193–200, 2016.
- REBITZER, G.; FLEISCHER, G. Identifying the environmental impact drivers and tradeoff options in the life cycle of automobiles: a software based methodology for the sound restriction of system boundaries. **Proceedings of the SAE Total Life Cycle Conference**, 86–92, 2000.
- RENOUF, M.A.; WEGENER, M.K.; NIELSEN, L.K. An environmental life cycle assessment comparing Australian sugarcane with US corn and UK sugar beet as producers of sugars for fermentation. **Biomass & Bioenergy** 32, 1144-1155, 2008.
- RIAZ, A.; ZAHEDI, G.; KLEMES, J.J. A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol. **J. Clean. Prod.** 57, 19–37, 2013.
- RIGHETTO, Aderson Roberto. **Análise de desempenho de evaporadores industriais**. 142 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- ROCHA, M.H.; LORA, E.E.S.; VENTURINI, O.J.; ESCOBAR, J.C.P.; SANTOS, J. J. C. S.; MOURA, A.G. Use of the life cycle assessment (LCA) for comparison of the environmental performance of four alternatives for the treatment and disposal of bioethanol stillage. **International Sugar Journal** 112, 611-622, 2010.
- RODRIGUES, A.H. **Três patamares tecnológicos na produção de Etanol: a Usina do Proálcool, a Usina atual e a Usina do futuro**. 160 p. Tese (Doutorado). Departamento de Ciências Sociais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. **Catalysis, Science and Technology**. Berlin: Springer, 1984
- RUHUL, A. M.; SAQUIB, H. M.; SARKER, M. Simulation of ethanol production by fermentation of molasses. **Journal of Engineering**. v. 1, n. 4, p. 69-73. 2013
- SAADE, M. R. M., SILVA, M. G., GOMES, V. A Avaliação do Ciclo de Vida – ACV, e a etapa de avaliação de impactos ambientais: considerações sobre o uso de diferentes métodos e seus reflexos nos resultados finais. **Natureza on line** 12 (3), 109-116, 2014.
- SALOMON, K.; LORA, E.E.S.; ROCHA, M.H.; OLMO, O.A. Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization. **Sugar Ind.** 4, 1–7, 2011.

SAMUEL, P. GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis. **Bull. Catal. Soc. India** 2, 82–99, 2003.

SANDÉN, B.A.; KARLSTROM, M. Positive and negative feedback in consequential life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production** 15, 1469-1481, 2007.

SANTANA, V.S.; MACHADO, N.R.C.F. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catal. Today** 133, 606-610, 2008

SANTOS, Fernando; BORÉM, Aluizio; CALDAS, Celso. **Sugarcane: Agricultural production, bioenergy, and ethanol**. 1. ed. San Diego: Elsevier, 2015.

SAWATDEENARUNAT, C.; NGUYEN, D.; SURENDRA, K.C.; SHRESTHA, S.; RAJENDRAN, K.; OECHSNER, H.; XIE, L.; KUMAR, S. Bioresource Technology Anaerobic biorefinery : Current status, challenges, and opportunities. **Bioresour. Technol.** 215, 304–313, 2016.

SCHEFFLAN, Ralph. **Teach yourself the basics of Aspen Plus**. 1. ed. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, 2011.

SILVA, R.O. **Estudo comparativo entre injeção direta de vapor e uso de refeedores em colunas de destilação**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2013.

SOUZA, E.L.L.; MACEDO, I.C. **Etanol e bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética**. São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, 2010.

SURENDRA, K.C.; TAKARA, D.; HASHIMOTO, A.G.; KHANAL, S.K. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 31, 846–859, 2014.

Swiss Centre for Life Cycle Inventories. **Ecoinvent Unit Process Database** v. 3.0.1 Allocation, Default. 2014.

TILLMAN, A.M. Significance of decision-making for LCA methodology. **Environmental Impact Assessment Review** 20, 113-123, 2000.

TORRES, CARMEN MARIA. **Environmental conscious evaluation and process design methodology for chemical industries**. 199 f. Tese (Doutorado) – Department de Engenharia Química, Universidade de Rovira i Virgili, 2013.

TORRES, C.M.; GADALLA, M.A.; MATEO-SANZ, J.; ESTELLER, L.J. Evaluation tool for the environmental design of chemical processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 50, 13466–13474, 2011.

TURTON, R.; BAILIE, R.C.; WHITING, W.B.; SHAEIWITZ, J.A.; BHATTACHARYYA, D. **Analysis Synthesis and Design of Chemical Processes**. 4. ed. Prentice Hall Cloth Bound, 2012.

UNICA – The Brazilian Sugarcane Industry Association e Apex-Brasil – Brazilian Trade and Investment Promotion Agency. **Ethanol**. Disponível em: <<http://sugarcane.org/sugarcane-products/ethanol>>. Acesso em: 26 Jan. 2017.

VAN HAANDEL, A. C. *Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants*. *Water Science Technology* 52:49–57. 2005.

VIANA, A. D. **Tratamento anaeróbico de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, 2006.

VINCENT, T.L. Game theory as a design tool. *ASME J. Mech. Transm. Autom. Des.* 105, 165–170, 1983

VOLIN, Y.M.; OSTROVSKII, G.M. Three phases in the development of computer simulation of chemical engineering systems. *Theor. Found. Chem. Eng.* 40, 281–290, 2006.

XU, J.; FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE J.* 35, 88–96, 1989a.

XU, J.; FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation. *AIChE J.* 35, 97–103, 1989b.

ZADEH, L.A. Optimality and non-scalar-valued performance criteria. *IEEE Trans. Autom. Control* AC-8, 59–60, 1963.

ZHANG, Q.; SHAH, N.; WASSICK, J.; HELLING, R.; VAN EGGERSCHOT, P. Sustainable Supply Chain Optimisation: An Industrial Case Study. *Comput. Ind. Eng.* 74, 68–83, 2014.

ZOCCHIE, L. **Identificação das limitações da ACV sob a ótica de pesquisas acadêmicas**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2014.

ZORZENONI, T.O.; FREITAS, E.G.; MELETTI, A.P.; MARIANO, D.C.; OKUMURA, R.S.; ZACCHEO, P.V.C. Analysis of the economic viability of the installation of vinasse concentration. *Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas* 8, 14-27, 2014.

ANEXO I – INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA

| Atividade | Nome da <i>dataset</i> (Ecoinvent) | Localização | Unidade | Quantidade | |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------|------------|----------|
| | | | | DSI | UR |
| <i>Inputs</i> | | | | | |
| Água de resfriamento | market for cooling energy | Global | MJ | 2,04E+00 | 1,54E+00 |
| Eletricidade para bombeamento da vinhaça ^a | treatment of bagasse, from sugarcane, in heat and power co-generation unit, 6400kW thermal | Global | kWh | 2,30E-3 | 1,94E-3 |
| Transporte da vinhaça | market for transport, freight, lorry >32 metric ton, EURO5 | Global | ton.km | 1,04 | 8,73E-1 |
| Aplicação da vinhaça | market for fertilising, by broadcaster | Global | ha | 6,72E-05 | 5,66E-05 |
| <i>Emissões para o ar</i> | | | | | |
| C ₂ H ₆ O do processo de destilação | Fluxo elementar para aplicação da vinhaça no solo ^b | - | kg | 1,80E-07 | 1,55E-07 |
| CO ₂ | Fluxo elementar para aplicação da vinhaça no solo | - | kg | 6,43E-04 | 5,41E-04 |
| N ₂ O | Fluxo elementar para aplicação da vinhaça no solo | - | kg | 8,83E-06 | 7,43E-06 |
| NO _x | Fluxo elementar para aplicação da vinhaça no solo | - | kg | 9,36E-06 | 7,87E-06 |
| NH ₃ | Fluxo elementar para aplicação da vinhaça no solo | - | kg | 4,59E-06 | 3,86E-06 |
| <i>Emissões para a água</i> | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | Fluxo elementar para aplicação da vinhaça no solo | - | kg | 1,15E-05 | 9,66E-06 |
| PO ₄ ³⁻ | Fluxo elementar para aplicação da vinhaça no solo | - | kg | 1,06E-05 | 8,92E-06 |

^a Retirado de Rocha *et al.*, (2010).^b Valores retirados da planilha de fatores de caracterização e normalização (ReCiPe, 2014).