

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste trabalho será disponibilizado somente a partir de 04/04/2019.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ
Faculdade de Engenharia**

Valdisley José Martinelli

**ASPECTOS TÉCNICOS, TERMOECONÔMICO E ECOLÓGICO DA
INTEGRAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NA CADEIA PRODUTIVA DE
UMA USINA SUCROALCOOLEIRA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna

Co-orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Guaratinguetá

2017

Martinelli, Valdisley José
Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos da Integração da Produção
de Hidrogênio na Cadeia Produtiva de uma Usina Sucroalcooleira /
Valdisley José Martinelli – Guaratinguetá [s.n], 2017. .

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna
Coorientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

1. Hidrogênio 2. Etanol I. Título

VALDISNEY JOSÉ MARTINELLI

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
Orientador / UNESP-FEG



Prof. Dr. PEDRO MAGALHÃES SOBRINHO
UNESP/FEG



Prof. Dr. DANIEL TRAVIESO PEDROSO
UNESP/FEG



Prof. Dr. FABIANO FERNANDES BARGOS
EEL/USP



Prof. Dr. LÚCIA BOLLINI BRAGA
EEAR

Abril de 2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, sem o qual nada disso seria possível.

Aos meus pais, minha família, amigos e tantos outros cuja ajuda e apoio foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna, e ao co-orientador Prof. Dr. José Luz Silveira, por todo o auxílio, paciência, amizade e dedicação durante o período do desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq

Edital MCT/CNPq/FNDCT 46/2009

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR NA CADEIA PRODUTIVA DO
ETANOL

MARTINELLI, V. J. Aspectos Técnicos, Termoeconômicos e Ecológicos da Integração da Produção de Hidrogênio na Cadeia Produtiva de uma Usina Sucroalcooleira. Guaratinguetá, 2017. 146 f. Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

Uma das grandes preocupações nos dias atuais é a obtenção de combustíveis renováveis e de aplicação economicamente viável e com práticas sustentáveis, causando o menor impacto ao ambiente. Uma opção que se enquadra nestes requisitos é a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol em usinas sucroalcooleiras, que compõe um importante setor da economia nacional e que a partir desta modificação passaria a produzir hidrogênio, além dos produtos tradicionais (açúcar, etanol, venda de excedente de eletricidade) Este é o cenário do estudo deste trabalho, a incorporação da produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor de etanol em uma usina sucroalcooleira. Primeiramente, é feita uma comparação através da análise termodinâmica (energética e exergética) entre a usina sucroalcooleira tradicional com a usina sucroalcooleira inovadora que além dos produtos tradicionais irá produzir hidrogênio. Em seguida é efetuada uma análise de engenharia econômica de modo a alocar os custos da incorporação do processo de reforma, além disso, visando determinar e quantificar as alterações nas emissões pela incorporação do novo processo, é realizada a análise ecológica do sistema. Finalmente é efetuada análise Termoeconômica (análise Funcional) da usina inovadora para determinar o custo termoeconômico da produção de hidrogênio, etanol e da venda do excedente de eletricidade. Na equação termoeconômica é incorporado o custo (crédito) da quantidade de dióxido de carbono que seria emitido caso a mesma quantidade de hidrogênio fosse produzida através do processo de reforma a vapor de gás natural, que é um combustível fóssil. É apresentada a comparação entre a receita anual da planta sem e com a produção de hidrogênio (6829,3 Nm³/h). Concluiu-se que o cenário 1 é a melhor opção a ser adotada por apresentar o custo de manufatura exergética inferior ao do cenário 2. E a incorporação do processo de reforma a vapor de etanol à cadeia produtiva em uma usina sucroalcooleira agrega valor e é viável economicamente.

PALAVRAS-CHAVES: Hidrogênio, Termoeconomia, Reforma a Vapor, Etanol, Usina Sucroalcooleira.

MARTINELLI, V. J. Technical, Thermoeconomic and Ecological Aspects of the Integration of Hydrogen Production in the Production Chain of a Sugarcane Plant. Guaratinguetá, 2017. 146 p. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Department of Energy, Faculty of Engineering, Guaratinguetá Campus, State University of São Paulo, Guaratinguetá, 2017.

ABSTRACT

One of the major concerns nowadays is to obtain renewable and economically viable fuels with sustainable practices, with the least impact on the environment. An option that fits these requirements is the production of hydrogen through the ethanol steam reforming process in sugarcane industry, which makes up an important sector of the national economy and that from this modification would produce hydrogen, in addition to traditional products (sugar, ethanol, surplus electricity sale) This is the study scenario of this work, the incorporation of hydrogen production by the process of reforming the ethanol steam in a sugarcane industry. Firstly, a comparison is made through thermodynamic analysis (energy and exergy) between the traditional and the innovative sugarcane industry which beyond the traditional products, it will produce hydrogen. Afterwards, an economic engineering analysis is carried out in order to allocate the costs of incorporating the reform process. In order to determine and quantify changes in emissions by incorporating the new process, ecology analysis is applied. Finally, a Thermoeconomic analysis (Functional analysis) of the innovative plant is carried out to determine the thermoeconomic cost of producing hydrogen, ethanol and the surplus electricity sale. And it was incorporated into thermoeconomic equation the cost (credit) of carbon dioxide amount that would be emitted if the same amount of hydrogen was produced by natural gas steam reforming process, which is a fossil fuel. Comparison of the annual revenue of the plant without and with hydrogen production (6829,3 Nm³/h) is presented. It was concluded that scenario 1 is the best option to be adopted since it presents the lower exergy cost than the scenario 2. And the incorporation of ethanol steam reforming process in the productive chain in a sugarcane industry adds value and is economically viable.

KEYWORDS: Hydrogen, Thermoconomics, Steam Reform, Ethanol, Sugarcane industry.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama do processo produtivo de uma usina sucroalcooleira (PELLEGRINI, 2009)	24
Figura 2: Incorporação do processo de reforma a vapor na usina sucroalcooleira (SILVA, 2010).....	27
Figura 3: Fluxograma da Destilaria Pioneiros (FIOMARI, 2004).	33
Figura 4: Turbina de condensação com duas extrações (configuração original).....	36
Figura 5: Turbina de condensação com duas extrações com mínima vazão no condensador (elaborado pelo autor).	38
Figura 6:* Capacidade de produção e geração da usina sucroalcooleira tradicional.* Os valores adotados foram retiradas da safra 13/14 da usina Santa Adélia.	39
Figura 7: Capacidade de produção e geração da usina sucroalcooleira inovadora com máxima produção de hidrogênio utilizando como insumo o etanol hidratado.....	40
Figura 8: Capacidade de produção e geração da usina sucroalcooleira inovadora, com máxima produção de hidrogênio utilizando como insumo o etanol anidro.....	40
Figura 9: Produção de hidrogênio e redução da potência elétrica em função do consumo de bagaço.	41
Figura 10: Consumo de etanol (anidro ou hidratado) e produção de hidrogênio em função da quantidade de bagaço consumido.	41
Figura 11: Rendimento do sistema de cogeração e a produção de hidrogênio em função do bagaço consumido.	43
Figura 12: Índice de Ganho da usina em função da produção de hidrogênio.	46
Figura 13: Processo de transferência de calor na caldeira.	54
Figura 14: Processo em uma turbina adiabática.	55
Figura 15: Processo em um trocador de calor em contracorrente.	57
Figura 16: Processo em uma válvula de expansão.	58
Figura 17: Processo em um misturador.	59
Figura 18: Processo em uma bomba.....	61
Figura 19: Eficiência exergética e racional da caldeira em função da produção de hidrogênio.	63

Figura 20: Eficiência exergética e racional da turbina em função da produção de hidrogênio.....	64
Figura 21: Eficiência exergética e racional do condensador em função da produção de hidrogênio.....	64
Figura 22: Eficiência exergética e racional da bomba em função da produção de hidrogênio.....	65
Figura 23: Eficiência exergética e racional da bomba de alimentação da caldeira em função da produção de hidrogênio.....	65
Figura 24: Comparação da eficiência exergética em função da produção de hidrogênio para diferentes equipamentos.	66
Figura 25: Comparação da eficiência racional em função da produção de hidrogênio para diferentes equipamentos.	67
Figura 26: Metodologia para a determinação do custo do equipamento (SILVA, 2010). ..	69
Figura 27: Custo de produção do hidrogênio em função da taxa de juros; H=4000 h/ano, etanol anidro.	74
Figura 28: Custo de produção do hidrogênio em função da taxa de juros; H=4000 h/ano, etanol hidratado.	75
Figura 29: Custo de produção do hidrogênio em função da taxa de juros; k=8 anos, etanol anidro.	75
Figura 30: Custo de produção do hidrogênio em função da taxa de juros; k=8 anos, etanol hidratado.	76
Figura 31: Custo de produção do hidrogênio e investimento nos equipamentos (reformador e vaporizador) em função da produção de hidrogênio; k=8 anos, taxa de juros=8 %.....	77
Figura 32: Custo de produção do hidrogênio em função do período de amortização; H=4000 h/ano.	78
Figura 33: Ciclo do CO ₂ do plantio da cana-de-açúcar até a produção do etanol (adaptada de SILVEIRA et al., 2009)	81
Figura 34: Adaptação do fluxograma do processo da usina (FIOMARI, 2004).....	88
Figura 35: Diagrama Funcional da usina tradicional.....	91
Figura 36: Processo de produção de hidrogênio.....	96
Figura 37: Diagrama Funcional da produção de hidrogênio	97

Figura 38: Diagrama de custo da usina inovadora	102
Figura 39: Comparação entre o custo de geração de eletricidade entre os cenários 1 e 2 em função do período de amortização; para taxas de juros de 4 e 12%.....	109
Figura 40: Comparação do custo de produção do etanol entre três diferentes cenários: 100% etanol (sem produção de hidrogênio), cenário 1 e cenário 2 em função do período de amortização e juros de 4.	110
Figura 41: Comparação do custo de produção do etanol em função do período de amortização para a condição de 100% etanol (sem produção de hidrogênio); juros de 4, 8 e 12%.....	110
Figura 42: Comparação do custo de produção do etanol em função do período de amortização para o cenário 1 (6829,3 Nm ³ /h de hidrogênio); juros de 4, 8 e 12%.....	111
Figura 43: Comparação do custo de produção do hidrogênio entre os cenários 1 e 2 em função do período de amortização; taxa de juros de 4 e 12%.	112
Figura 44: Comparação entre o custo de manufatura exergética entre os cenários 1 e 2 em função do período de amortização para taxa de juros de 4 e 12%.....	112
Figura 45: Comparação do custo de produção do hidrogênio entre o cenário 1 e a análise econômica em função do período de amortização; taxa de juros de 4 e 12%.	113
Figura 46: Custo de produção do hidrogênio em função do período de amortização, taxa de juros de 4 %, período de utilização de 4695,6 h/ano.	114
Figura 47: Comparação dos resultados obtidos do custo de produção de hidrogênio com os encontrados na literatura.	115
Figura 48: Receita anual em função do período de amortização para 100% de etanol, sem produção de hidrogênio.....	115
Figura 49: Receita anual em função do período de amortização para produção de 6829,3 Nm ³ /h de hidrogênio, PV _{H2} de US\$0,10/kWh.	116
Figura 50: Receita anual em função do período de amortização para produção de 6829,3 Nm ³ /h de hidrogênio, PV _{H2} de US\$0,20/kWh.	117
Figura 51: Receita anual em função do período de amortização para produção de 6829,3 Nm ³ /h de hidrogênio, PV _{H2} de US\$0,30/kWh.	118
Figura 52: Comparação da receita anual em função do período de amortização para produção de 6829,3 Nm ³ /h de hidrogênio para diferentes preços de venda do hidrogenio.....	119
Figura A1: Fluxograma da Destilaria Pioneiros (FIOMARI, 2004).....	134

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de açúcar e etanol produzido por tonelada de cana (FINGUERUT, 2004).....	22
Tabela 2: Parâmetros de operação do reformador (SILVA, 2010).....	29
Tabela 3: Dados de moagem, produção e consumo de bagaço da Destilaria Pioneiros. (FIOMARI, 2004).....	34
Tabela 4: Dados operacionais da turbina fornecidas pelo fabricante (FIOMARI, 2004).	35
Tabela 5: Características técnicas do bagaço (base seca) (SALES, 2007)	51
Tabela 6: Análise exergética da configuração original da usina (sem produção de hidrogênio).	62
Tabela 7: Estimativa do investimento do gerador de vapor.	72
Tabela 8: Emissões do processo produção de hidrogênio por reforma do etanol (SILVA, 2010).	81
Tabela 9: CO ₂ equivalente e indicador de poluição da planta de cogeração (Vane, 2012).	82
Tabela 10: Eficiência ecológica associada ao sistema de cogeração.....	82
Tabela 11: Emissões no processo de produção de hidrogênio (BRAGA, 2014).	83
Tabela 12: Resultado da análise ecológica do processo de produção de hidrogênio (BRAGA, 2014).	83
Tabela 13: Resultado da eficiência ecológica global da usina.....	84
Tabela 14: Propriedades do processo da usina.	89
Tabela 15: Funções incrementos exergéticos em função da produção de hidrogênio da usina.....	95
Tabela 16: Propriedades do processo de reforma obtidas de Lemmon et al (2013).	96
Tabela 17: Resultado das funções de incrementos do processo de reforma a vapor. ...	101
Tabela 18: Parâmetros fixos para cálculo termoeconômico.	108

LISTA DE SÍMBOLOS

$(CO_2)_e$	Dióxido de carbono equivalente	kg_{CO_2}/kg_{comb}
$(MP)_e$	Material Particulado equivalente	kg_{mp}/kg_{comb}
$(NO_x)_e$	Óxido nitroso equivalente	kg_{NO_x}/kg_{comb}
$(SO_2)_e$	Dióxido de Enxofre equivalente	kg_{SO_2}/kg_{comb}
$B_{\text{água}}$	Fração em massa de água do bagaço úmido	%
C	Custo	US\$/kWh
CC_{GN} hidrogênio	Crédito de carbono pela não utilização do gás natural para a produção do hidrogênio	US\$/kWh.
CH_4	Metano	-
CO	Monóxido de Carbono	-
CO_2	Dióxido de Carbono	-
C_p	Calor específico	$kJ/kg.K$
C_r	Custo do equipamento de em referência a S_r	US\$
C_s	Custo do equipamento de em referência a S_s	US\$
e	Exergia específica	kJ/kg
E	Energia	kJ
Ex	Exergia	kW
f	Fator de anuidade	1/ano
F_{comb}	Fator de combustível	-
h	Entalpia do sistema para o dado estado	kJ/kg
H	Período de utilização	h/ano
H_2O	Água	-
H_2	Hidrogênio	-

\dot{I}	Irreversibilidade	kW
I_{nv}	Investimento	US\$
k	Período de amortização	anos
m	Fator de incidência econômico, (0,5 a 1,0)	-
\dot{m}	Vazão mássica	kg/s
\dot{m}_{et}	Vazão volumétrica de etanol	m ³ /s
\dot{m}_{H_2}	Vazão volumétrica de hidrogênio	Nm ³ /h
MP	Material Particulado	-
NO _x	Óxido de Nitrogênio	-
PCI	Poder Calorífico Inferior	kJ/kg
PotCon	Potência consumido no referido processo	kW
Q	Potência térmica	kW
r	Taxa de juros anual	%
s	Entropia do sistema	kJ/kg.K
T	Temperatura	K
W	Potência	kW
Y	Função de Incremento Exergética	kW
Z _x /Z _y	Fração mássica de diferentes elementos químicos	%

Letras gregas

$\sum \dot{E}_e$	Somatória dos fluxos exergéticos na entrada	kW
$\sum \dot{E}_s$	Somatória dos fluxos exergéticos na saída	kW
β	Fração mássica dos componentes do bagaço	%
ε	Eficiência ecológica	%
η	Rendimento termodinâmico (Primeira Lei)	%
Π	Indicador de poluição	kgCO ₂ /MJ
ψ	Eficiência Exergética	%

Sobrescritos e Subscritos

0	Condição de estado morto (T=298,15 K, P=1,01.10 ⁵ Pa)
aç	Açúcar
anid	Anidro
ag	Água
b	Bomba
bg	Bagaço
cald	Caldeira
cana	Cana-de-açúcar
ch	Química
cog	Cogeração/cogeneradora
comb	Combustível
cond	Condensador
e	Entrada
el	Eletricidade
et	Etanol

g	Gás
gl	Global
hid	Hidratado
man	Manutenção
max	Máximo
mec	Mecânica
min	Mínimo
mt	Misturador
op	Operação
proc	Processo
ref	Reforma/reformador
s	Saída
t	Turbina
v	Vapor

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	8
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE TABELAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	14
SUMÁRIO.....	18
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	21
1.1: Usinas sucroalcooleiras	22
1.1.1: Incorporação do Processo de Produção de Hidrogênio à Usina.....	26
1.1.2: Reforma a Vapor de Etanol.....	26
1.2: Estrutura da tese	29
1.3: Objetivos	30
CAPÍTULO 2: ANÁLISE ENERGÉTICA	32
2.1: Dados da Usina.....	32
2.2: Cálculo da quantidade de bagaço para a máxima produção de hidrogênio para dois (2) diferentes cenários	34
2.2.1: Cenário 1 - Produção de hidrogênio através do bagaço excedente da uma usina sucroalcooleira.....	34
2.2.2: Cenário 2: Produção de hidrogênio através do bagaço excedente, adicionado ao bagaço proveniente da redução da geração de potência elétrica	35
2.3: Capacidade da usina sucroalcooleira, safra 2005/2006.....	44
2.3.1: Rendimento global da usina sucroalcooleira.....	44
2.4: Cálculo do rendimento termodinâmico do processo de reforma a vapor de etanol. 46	
CAPÍTULO 3: ANÁLISE EXERGÉTICA	49
3.1: Componentes da Exergia.....	50
3.1.1: Exergia Potencial e Cinética.....	50
3.1.2: Exergia Física	50

3.1.3: Exergia Química.....	51
3.2: Eficiência racional de Bosnjakovic	52
3.3: Análise exergética dos componentes da planta	53
3.3.1: Caldeira	53
3.3.2: Turbina.....	55
3.3.3: Condensador (trocaador de calor)	56
3.3.4: Válvula de expansão.....	58
3.3.5: Misturador	59
3.3.6: Bomba	60
3.4: Análise exergética do sistema de cogeração.....	61
CAPÍTULO 4: ANÁLISE ECONÔMICA	68
4.1: Análise econômica da incorporação da produção de hidrogênio	68
4.1.1: Custo de produção do hidrogênio.....	68
4.1.1.1: Estimativa do investimento no reformador de etanol.....	69
4.1.1.2: Custo de Operação.....	70
4.1.1.3: Custo de Manutenção	70
4.2: Estimativa do investimento no gerador de vapor para processo de reforma a vapor.....	71
4.3: Estimativa do investimento nos equipamentos principais (reformador e gerador de vapor) necessários para produção de hidrogênio por reforma a vapor.....	72
4.4: Estimativa dos investimentos nos equipamentos principais de uma usina sucroalcooleira.....	73
4.5: Parâmetros adotados para análise econômica do custo do hidrogênio.....	73
4.6: Resultados da análise econômica	74
CAPÍTULO 5 – EFICIÊNCIA ECOLÓGICA	79
5.1: Cálculo da eficiência ecológica do sistema de cogeração	81
5.2: Cálculo da eficiência ecológica do processo de produção de hidrogênio via reforma a vapor de etanol.....	82

5.3: Cálculo da eficiência ecológica global (sistema de cogeração + processo de reforma a vapor).....	83
CAPÍTULO 6: TERMOECONOMIA.....	85
6.1: Aplicação do método.....	86
6.2: Diagrama Funcional Termoeconômico.....	86
6.3: Usina sucroalcooleira tradicional.....	87
6.4: Desenvolvimento do diagrama funcional termoeconômica.....	89
6.5: Cenário 1 - Determinação da capacidade máxima de produção de hidrogênio e insumos.....	95
6.5.1: Fluxograma do processo de produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor.....	96
6.5.2: Diagrama funcional da produção de hidrogênio por reforma a vapor.....	97
6.5.3: Equações dos fluxos exergéticos associados aos diagramas funcionais.....	97
6.6.: Cenário 2 - Determinação da capacidade máxima de produção e hidrogênio e insumos.....	101
6.7: Cálculo dos custos da planta.....	102
6.8: Custo de Manufatura Exergética.....	103
6.8.1: Cálculo da receita anual.....	107
6.9: Resultados.....	108
CAPÍTULO 7– CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS.....	120
CAPÍTULO 8–REFERÊNCIAS.....	123
ANEXO A – Propriedades termodinâmicas da usina sucroalcooleira (Fiomari).....	133
ANEXO B – Funções de incremento exergéticas da usina cogeneradora tradicional (FIOMARI, 2004).....	135
ANEXO C – Cálculo do rendimento termodinâmico do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor.....	140

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A transformação e o uso de energia têm causado muitos problemas ambientais. O desenvolvimento de processos para obtenção de combustíveis limpos, que emitam poucos poluentes e com viável implementação tem sido o objetivo de vários pesquisadores.

O hidrogênio tem sido uma opção porque possui grande densidade energética e por possibilitar redução nas emissões de gases do efeito estufa. (BRAGA, 2014).

O hidrogênio pode ser obtido de várias fontes:

- Eletrólise: como o próprio nome diz, este processo ocorre com a utilização de eletricidade para efetuar a separação da água em hidrogênio e oxigênio. O problema deste processo é o grande consumo de eletricidade, o que o torna economicamente inviável. O hidrogênio produzido por este processo pode custar cerca de dez (10) vezes quando comparado com o processo de reforma a vapor (SOUZA, 2005).

- Eletrólise a vapor: este processo se baseia no mesmo princípio de separação (decomposição) da água em hidrogênio e oxigênio. A diferença em relação ao processo anterior, é que a separação ocorre pela utilização de altas temperaturas. Segundo Souza (2005), o vapor a altas temperaturas (a partir de 1973 K) e a altas pressões (1,01 MPa) promove a decomposição da molécula de água através da quebra das ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. A dificuldade deste processo está no difícil controle das altas temperaturas e pressões, que pode levar a recombinação do hidrogênio com o oxigênio.

- Processos Termoquímicos: segundo Silva (2010), a produção de hidrogênio através de processos termoquímicos envolve matéria-prima de origem fóssil ou renovável (etanol, gás natural, metanol, gasolina), calor e catalisadores para promover as reações químicas resultando na produção de hidrogênio. Os principais processos termoquímicos são: gaseificação de biomassa, pirólise e reformas catalíticas. Ainda, segundo Silva (2010), as fontes primárias não renováveis ou fósseis são responsáveis por mais de 95% da produção mundial de hidrogênio, com a maior parte obtida através da reforma de combustíveis, principalmente gás natural (50%). De acordo com Martinelli et al (2011), a reforma a vapor ocorre na presença de catalisador, o gás produzido inclui gás

hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), além de outros. Trata-se de uma reação endotérmica, logo, há necessidade de uma fonte de calor externa.

No Brasil, uma alternativa interessante é a reforma de vapor de etanol porque o país possui a maior produção deste combustível proveniente de cana-de-açúcar, além de contar com uma estrutura logística e operacional já estabelecida pelas usinas sucroalcooleiras. Basicamente, seria necessário adicionar um reformador de etanol além de um vaporizador a cadeia produtiva da usina. Desta forma, as usinas sucroalcooleiras tradicionais que, normalmente, produzem etanol, açúcar e geram eletricidade, passariam a produzir outro vetor energético, o hidrogênio, de maior valor agregado.

1.1: Usinas sucroalcooleiras

A indústria sucroalcooleira engloba vários processos que visam transformar a cana-de-açúcar em etanol e açúcar. Sua demanda energética é suprida através do aproveitamento do bagaço de cana residual que é queimado em caldeiras para a obtenção de potência elétrica, garantindo que as mesmas sejam auto-suficientes. Este aproveitamento energético a partir de uma mesma fonte (bagaço), gerando tanto energia térmica para processo como eletricidade é chamada de cogeração.

A Tabela 1 mostra a quantidade que se pode produzir de açúcar e etanol por tonelada de cana-de-açúcar (FJINGUERUT, 2004).

Tabela 1: Quantidade de açúcar e etanol produzido por tonelada de cana (FINGUERUT, 2004).

	Açúcar (kg)	Etanol (l)
Somente açúcar	120	7 (resíduo)
Açúcar e etanol (50/50)	60	42
Somente etanol	-	85

Conforme Pellegrini (2009), o processo de produção de açúcar e etanol em uma usina pode ser dividido em cinco principais setores: sistema de extração de caldo, planta de tratamento do caldo, produção de açúcar, produção do etanol e sistema de cogeração; conforme é apresentada na Figura 1.

- Extração do caldo de cana: a cana-de-açúcar passa por um processo de lavagem a fim de eliminar as impurezas trazidas do campo, em seguida, vai para a operação de preparo que é realizada através de facas rotativas seguidas de desfibradores, sendo seus acionamentos feitos ou por turbinas a vapor ou por motores elétricos. As facas têm o objetivo de nivelar e uniformizar a cana, além de promoverem a redução do tamanho, já os desfibradores causam a destruição completa da cana. Geralmente, as turbinas a vapor são de simples ou com três (3) estágios, apresentando rendimento isoentrópico inferiores a 60% (PELLEGRINI, 2009). Após a fase de preparo, a cana-de-açúcar segue para as moendas, onde é extraído o caldo. Com o objetivo de aumentar o rendimento industrial, é adicionado água ao bagaço por meio de pulverizadores dispostos entre diversos jogos de moendas (CASTRO, 2001).

- Tratamento do caldo: os principais objetivos do tratamento de caldo são: a elevação do pH a um nível onde as perdas por inversão de sacarose sejam mínimas durante os processos subsequentes e a remoção de material insolúvel e substâncias dissolvidas indesejáveis. Inicialmente, o caldo misto é peneirado a fim de remover materiais em suspensão (impurezas tais como: areia, terra). Também há o aquecimento, cujos objetivos são: eliminar os microorganismos por esterilização, completar as reações químicas com o agente alcalinizante, flocular as impurezas insolúveis e remover os gases dissolvidos no caldo. Geralmente, esse aquecimento ocorre em duas etapas: até 70°C, para a adição dos agentes alcalinizantes, e até 105°C, antes de ser enviado para o "flasheamento", onde os gases dissolvidos são eliminados. Após passar pelos tratamentos térmicos e químicos requeridos, o caldo é enviado para a decantação (PELLEGRINI, 2009).

- Produção de açúcar: o caldo clarificado proveniente da planta de tratamento pós-moendas passa por um processo de concentração para eliminação da água e produção dos cristais de açúcar. O processo de evaporação é o primeiro estágio de concentração do caldo clarificado. Sua principal função é a concentração de caldo com 14 a 17° Brix (portacentagem em massa de sólidos solúveis contidos em uma solução de sacarose quimicamente pura) até uma solução com concentração de 60 a 70° Brix, conhecida como xarope (PELLEGRINI, 2009).

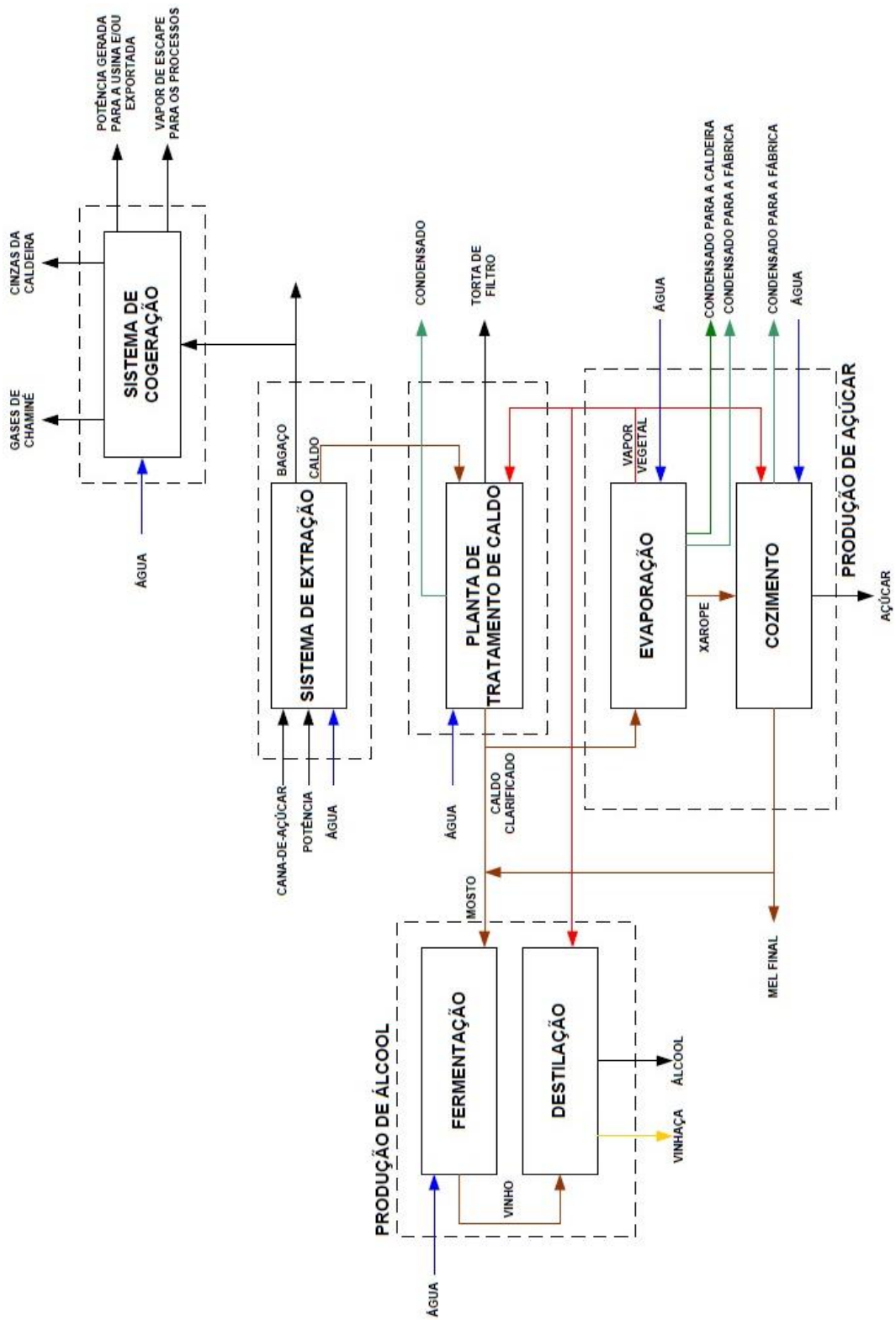


Figura 1: Diagrama do processo produtivo de uma usina sucroalcooleira (PELLEGRINI, 2009)

Esse processo pode ser composto por até cinco evaporadores, conjunto este chamado de evaporadores de múltiplos efeitos. O xarope obtido após este processo segue para o processo de cozimento (CASTRO, 2001). O xarope neste processo toma a consistência de mel e cristais de açúcar começam a se formar. Neste ponto o mel é transferido para os cristalizadores, completando assim o processo de cristalização. A massa cozida é então centrifugada para separar o açúcar cristal do mel que o envolve. Da centrifugação se obtém açúcar de boa qualidade e o xarope restante retorna aos cristalizadores (CASTRO, 2001).

- Produção de etanol: o processo de fermentação Melle-Boinot é comumente utilizado no Brasil. Parte do caldo clarificado é misturado com o mel final proveniente da fabricação de açúcar (mosto) que é enviado para as dornas de fermentação (PELLEGRINI, 2009). No interior das dornas, os açúcares são transformados em etanol. Durante a reação, ocorre liberação de dióxido de carbono (CO_2), a solução aquece-se e ocorre a formação de alguns produtos secundários (álcoois superiores, glicerol, aldeídos, entre outros). Após a fermentação, o vinho é enviado às centrífugas para a recuperação do fermento (PELLEGRINI, 2009). O etanol diluído no vinho é recuperado através do processo de destilação, o qual utiliza os diferentes pontos de ebulição das diferentes substâncias voláteis para promover a separação. O vinho é enviado para a Coluna A, na qual a mistura água-etanol, chamada flegma é separada da vinhaça (produto de fundo) e do etanol de segunda (produto de topo). Essa coluna é separada em três partes: a coluna de epuração (onde o vinho é alimentado), responsável pela eliminação das impurezas; a coluna de concentração do etanol de segunda (considerado o produto de topo da Coluna A); e a coluna de esgotamento do vinho (parte inferior). A flegma segue para a Coluna de Retificação, onde a concentração da mistura atinge 96° GL. A fim de se obter etanol anidro, é necessário desidratar o etanol hidratado, seja através de uma coluna operando com ciclohexano (destilação extrativa) ou em peneiras moleculares. A concentração final do etanol anidro atinge 99,7° GL. (PELLEGRINI, 2009).

- Sistema de cogeração: o bagaço gerado no sistema de extração é queimado nas caldeiras. As usinas são auto-suficiente em relação a energia térmica (calor) e elétrica. Com este vapor, há geração de eletricidade através de turbogeradores, normalmente com

eficiência isoentrópica entre 60 a 65%. Algumas usinas geram excedente de eletricidade que é comercializada com a concessionária local (PELLEGRINI, 2009).

1.1.1: Incorporação do Processo de Produção de Hidrogênio à Usina

A incorporação do processo de reforma a vapor de etanol a cadeia produtiva em uma usina sucroalcooleira agregará ao setor um novo produto, o hidrogênio. Esta nova configuração dará maior flexibilidade às usinas pela opção de um produto com maior viabilidade econômica, maximizando sua lucratividade. Na Figura 2 é mostrada a nova configuração, já com a incorporação do processo de produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor de etanol, proposto por Silva (2010).

A incorporação do sistema de reforma a vapor em uma usina sucroalcooleira consiste em associar o processo de reforma a vapor de etanol à planta de uma usina convencional. Desta forma, o etanol que seria destinado ao mercado consumidor é destinado diretamente ao processo de produção de hidrogênio. O etanol utilizado neste processo pode ser o anidro ou o hidratado, sendo que o etanol hidratado tem a vantagem de seu custo de produção ser inferior ao do etanol anidro porque para a obtenção do etanol anidro há mais etapas, como a destilação para alcançar a pureza mínima necessária. O bagaço é o combustível utilizado para produção do vapor necessário para o processo de reforma a vapor. Portanto, é possível incorporar o processo de reforma a vapor de etanol a usina sucroalcooleira, permitindo que seja produzido então, além dos produtos tradicionais, o hidrogênio.

1.1.2: Reforma a Vapor de Etanol

A reforma a vapor é uma das tecnologias mais comuns instaladas em indústrias químicas, sendo a reforma a vapor de metano uma das mais importantes. A eficiência da reforma é obtida através do estudo das propriedades físico-químicas da matéria-prima, condições termodinâmicas (temperatura e pressão de reação, configurações técnicas do reformador, como dimensões, catalisadores e matérias-primas). Uma alternativa é a reforma a vapor de etanol. O uso deste combustível é interessante no caso do Brasil, que possui grande produção deste combustível e volume suficiente para atender a demanda (MARTINELLI, 2011).

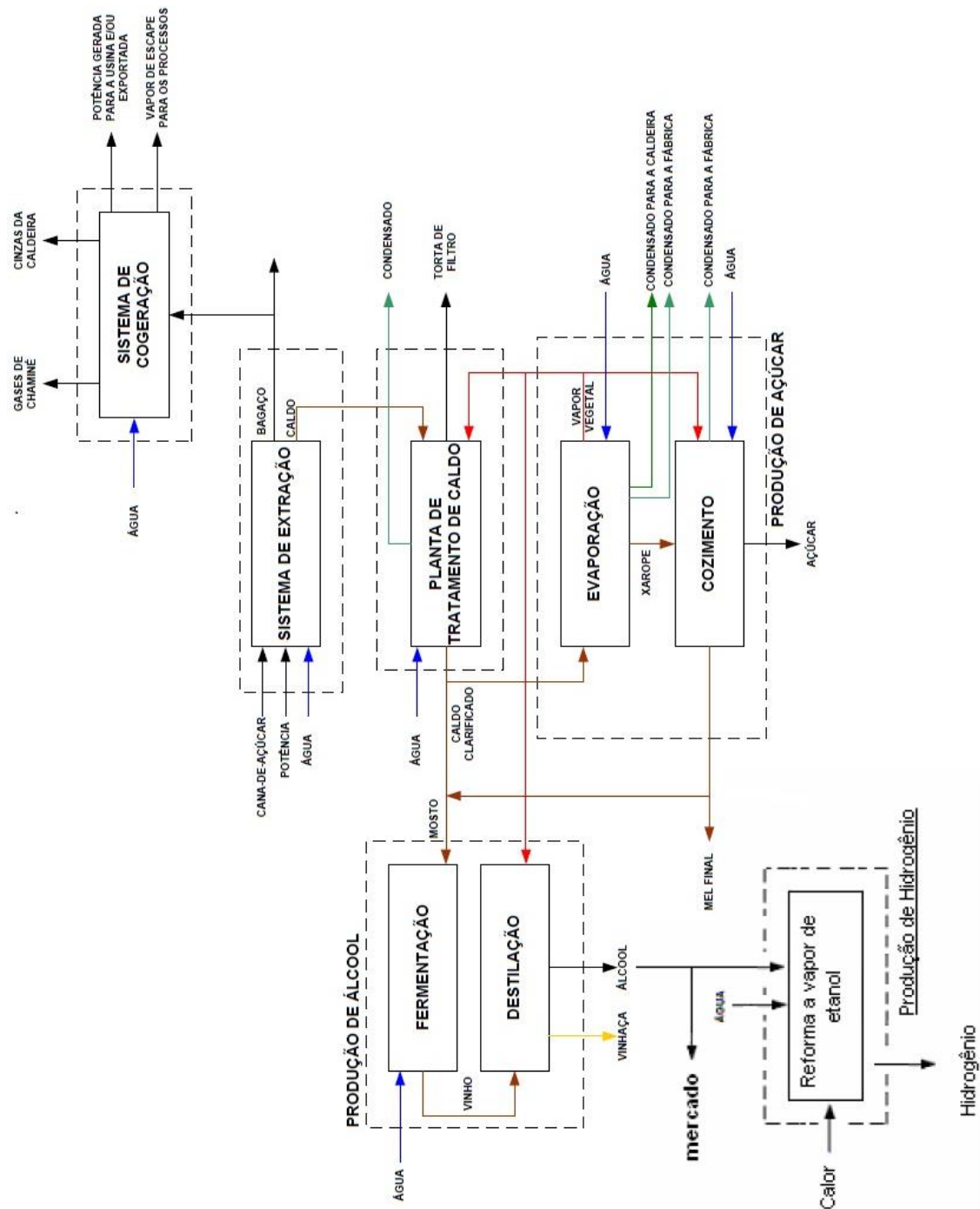
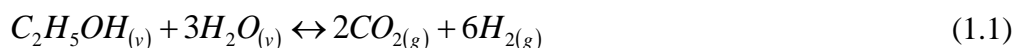


Figura 2: Incorporação do processo de reforma a vapor na usina sucroalcooleira (SILVA, 2010)

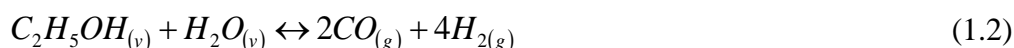
Segundo Silva (2010), a produção de hidrogênio a partir do processo de reforma do etanol ocorre em duas etapas; uma a alta temperatura (800 a 1000 K), onde o etanol é transformado em uma mistura de H_2 , CO_2 , CO , H_2O e CH_4 . A outra etapa ocorre com temperaturas inferiores (473 a 673 K).

A reação global de produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor de etanol é apresentada na equação 1.1. Ela ocorre a temperaturas elevadas, consistindo em uma reação de vapor de etanol com o vapor de água, resultando na produção de dióxido de carbono e hidrogênio (APPLEBY, 1993).



Segundo Ioannides (2001), a equação 1.1 ocorre em vários estágios.

A reação de reforma a vapor de etanol, conforme a equação 1.2, trata-se de uma reação endotérmica de etanol com água, resultando na produção de monóxido de carbono e hidrogênio.



A equação 1.3, que é uma reação de deslocamento gás-água (water gas shift), é uma reação exotérmica e reversível e que pode ocorrer a temperaturas mais baixas do que a reação anterior.



O Processo de metanação onde várias reações químicas podem ocorrer simultaneamente com o vapor de reforma de etanol para reduzir o CO a níveis muito baixos. A equação 1.4 mostra uma reação representativa, onde ocorre a produção de metano a partir do monóxido de carbono:



A Reação Boudouard, nesta reação ocorre a produção de carbono por meio da decomposição do monóxido de carbono, conforme a equação 1.5.



A formação de carbono sólido deve ser evitada durante o processo de reforma a vapor porque ela diminui a eficiência do catalisador.

Segundo Silva (2010), a tecnologia da reforma a vapor do etanol envolve um processo catalítico, que consiste em uma reação endotérmica entre o etanol e o vapor de água. Na Tabela 2, são mostrados os parâmetros de operação do reformador utilizados

em seu trabalho experimental, onde conseguiu produzir 1 Nm³/h de hidrogênio com uma pureza de 99,99% para uso em células PEM, que são dispositivos eletroquímicos que geram eletricidade a partir da combinação do oxigênio e do hidrogênio.

Tabela 2: Parâmetros de operação do reformador (SILVA, 2010)

COMPONENTES DO SISTEMA	PARÂMETRO DE OPERAÇÃO
Vaporizador	Razão volumétrica água/etanol: (1-0,9)
	Temperatura dos gases gerados: 923 K
Reformador	Catalisador: 6%Ni-6%Cu/ γ -Al ₂ O ₃
	Temperatura de reação: 923 K; 1 atm
Reator Shift	Catalisador: Cu/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃
	Temperatura de reação: 493 K; 1 atm
Purificador	Leitos de adsorção molecular: ciclos PSA
	Vazão de alimentação: 25 l/min; 0,4 bar
	Temperatura de alimentação: 313 K (max)
	Pressão de entrada: 0,6 bar
	Pressão de trabalho: 6,5 bar

1.2: Estrutura da tese

Este trabalho está dividido em sete capítulos, conforme descritos a seguir:

No capítulo 2 foi efetuada análise energética (Primeira Lei) da planta e apresentada os parâmetros da usina sucroalcooleira a qual foi incorporada o processo de reforma a vapor e que é o escopo deste estudo. Foi calculada a máxima produção de hidrogênio para dois cenários; o primeiro cenário considerou somente o bagaço excedente da planta e o segundo cenário, além do bagaço excedente do primeiro cenário, o bagaço proveniente da redução da potência elétrica associada a vazão mínima de vapor direcionada ao condensador.

No capítulo 3 foi efetuada análise exergetica (Segunda Lei) da planta e de seus principais componentes. Efetuou-se o cálculo da eficiência Racional de Bosnjakovic.

No capítulo 4 foi efetuada análise econômica da incorporação da produção de hidrogênio a planta, englobando os custos de investimento, de operação e manutenção.

No capítulo 5 foi efetuada análise ecológica ϵ (com e sem o ciclo de carbono) da incorporação do processo de reforma a vapor de etanol a usina sucroalcooleira. Efetuou-

se o cálculo do indicador de poluição π_g , o impacto das emissões dos gases ao ambiente e o dióxido de carbono equivalente (CO_2)_e, além da eficiência ecológica da planta.

No capítulo 6 foi efetuada a análise termoeconômica da produção de hidrogênio, foram determinadas as irreversibilidades dos principais componentes da planta. Construiu-se o diagrama funcional termoeconômico e calculou-se os incrementos exergéticos de cada componente da planta. Efetuou-se o cálculo da receita anual, considerando-se a variação dos preços de mercado dos insumos, da energia elétrica, hidrogênio.

1.3: Objetivos

Objetivo principal:

Analisar a incorporação da produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol a uma usina sucroalcooleira tradicional já existente e que produz açúcar, etanol e geração de eletricidade.

Objetivos Específicos:

Fazer um comparativo entre a usina tradicional e a usina inovadora, através de um estudo termodinâmico, econômico, da análise da eficiência ecológica e uma metodologia termoeconômica que englobe os impactos ambientais provenientes da emissão de poluentes.

São seguidas as seguintes etapas:

Propor a inovação do processo de produção da usina sucroalcooleira com a incorporação do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol a uma usina tradicional já existente que produz açúcar, etanol e gera potência elétrica.

Efetuar um estudo termodinâmico comparativo entre a usina tradicional com usina inovadora, considerando tanto o bagaço excedente como o proveniente da redução de geração de eletricidade.

Efetuar uma análise de engenharia econômica de modo a alocar os custos dos produtos do novo processo produtivo (açúcar, etanol e hidrogênio).

Efetuar análise ecológica de forma a quantificar as alterações nas emissões de poluentes em decorrência da incorporação do processo de reforma a vapor de etanol (produção de hidrogênio).

Desenvolver uma metodologia termoeconômica que englobe os impactos ambientais provenientes da emissão de poluentes devido à incorporação do processo de reforma a vapor.

CAPÍTULO 7– CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Este trabalho estudou a incorporação do processo de produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor de etanol em uma usina sucroalcooleira tradicional, produtora de açúcar, etanol e geração de potência elétrica. Para a implantação deste processo, basicamente, seria necessário adicionar um reformador de etanol além de um vaporizador a cadeia produtiva da usina.

Para a implantação deste foi considerada a disponibilidade de bagaço de cana-de-açúcar existente na usina (8,4 t/h). Foram estudados dois cenários; o primeiro considerou somente o bagaço excedente, e que provavelmente, seria destinado a produção de adubo ou revenda a outras usinas. E o segundo cenário, que além do bagaço excedente considerado no cenário 1, tem bagaço proveniente da redução de geração de potência elétrica. Como condição de contorno, foi adotado que a produção dos produtos tradicionais da usina sucroalcooleira (açúcar, etanol) não seria afetada em nenhum dos cenários, porque normalmente, estes produtos têm contratos de venda pré-estabelecidos. No segundo cenário, a principal consequência desta operação (máxima produção de hidrogênio) foi a redução de 3MW em geração de potência elétrica que foi compensada pela produção de 5126,3 Nm³/h de hidrogênio que se aplicado a célula combustível tem potencial para gerar 5,1MW.

A análise exergética mostra que a caldeira possui a mais baixa eficiência entre os equipamentos analisados, tanto considerando a eficiência exergética quanto a eficiência Racional. Este fato era esperado porque há perdas devidos as irreversibilidades associadas a combustão, ao atrito do fluido e transferência de calor com as vizinhanças. Foi realizado o cálculo da exergia específica física e química do fluxo dentro da usina já existente como para o processo de reforma de etanol.

Da análise econômica é mostrado que o custo do reformador representa aproximadamente 98% do custo total do processo de reforma. Conclui-se que tomar o preço do reformador como estimativa de investimento no processo de reforma a vapor de etanol é uma alternativa a ser considerada.

Com relação a análise ecológica, obteve-se alta eficiência, seja considerando o ciclo completo do carbono ou sem o ciclo. A alta eficiência ecológica global (92,19%) mostra que se trata de um processo de baixo impacto ambiental, ou seja, um sistema

pouco poluidor (próximo de 1). O mesmo raciocínio aplica-se a eficiência ecológica global sem considerar o ciclo do carbono, que apesar disto, apresenta ainda alta eficiência ecológica (87,79%).

Para a análise termoeconômica foi considerada a safra 2005/2006 na qual a produção foi de 43800 m³ de etanol anidro e de 600 m³ de etanol hidratado. Considerando que a usina tenha um pré-contrato de venda de toda produção de etanol hidratado e mais 13800 m³ de anidro, restaria 30000 m³ que poderiam ser utilizados no processo de reforma, produzindo no máximo 8025,32 Nm³/h de hidrogênio.

A contribuição inédita deste trabalho é o equacionamento termoeconômico do custo de produção de hidrogênio, no qual contabilizou-se como créditos de carbono a quantidade de CO₂ que deixou de ser emitida pela produção de hidrogênio por reforma de etanol quando comparada a produção de mesma quantidade de hidrogênio através do processo de reforma de gás natural, que é o principal processo de produção de hidrogênio.

Foi identificado que a configuração com produção de hidrogênio é vantajosa em relação a usina tradicional e que o cenário um (1) é a melhor opção em relação ao cenário 2. No cenário 2, a usina não opera a turbina a plena carga, resultando em maior custo de geração de potência elétrica e como consequência, maior custo de produção de etanol e de hidrogênio. Os resultados obtidos dos custos de produção do hidrogênio estão coerentes com aqueles encontrados na literatura.

Baseando-se nos resultados obtidos, conclui-se que a incorporação do processo de reforma a vapor para a produção de hidrogênio a usina sucroalcooleira agrega um novo vetor energético, o hidrogênio. Esta nova configuração dá maior flexibilidade à usina pela opção de um produto com maior viabilidade econômica, maximizando sua lucratividade, retorno do investimento em menor tempo do que aquele efetuado em uma usina sucroalcooleira tradicional.

Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar o impacto no valor do crédito de carbono considerando outras emissões de poluentes, além do CO₂, que ocorrem na produção de hidrogênio por reforma de gás natural.

- Avaliar os custos e a receita anual da usina sucroalcooleira considerando-se diferentes volumes de etanol como insumo na produção de hidrogênio.
- Avaliar os impactos técnicos, econômicos/termoeconômicos da aquisição por uma usina sucroalcooleira tradicional de uma caldeira que atenda os processos tradicionais e a demanda energética de vapor para o processo de reforma a vapor de etanol.
- Analisar o ganho potencial de investimento na distribuição/armazenamento do dióxido de carbono, avaliando os impactos técnicos, econômicos e ambientais.
- Verificar a viabilidade de produção de hidrogênio, seus riscos no armazenamento, transporte da usina sucroalcooleira até os grandes centros.

CAPÍTULO 8–REFERÊNCIAS

ALCARDE, A.R., **Processamento da cana-de- açúcar Tratamento do Caldo Fermentação.** 2005. Disponível em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_105_22122006154841.html, acessado dia 20/03/2012.

ALCARDE A.R, **Tratamento do caldo.** Disponível em

http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_104_22122006154841.html, acessado dia 20/03/2012.

ALSTOM POWER INDUSTRIAL TURBINES, 2001 **Steam Turbine Data Sheet**, Proposta AA.SP.111.01.Rev 01, Taubaté - SP.

ANTUNES, J. S., **Código Computacional para Análise de Sistemas de Cogeração com Turbinas a Gás.** Guaratinguetá. 1999. 157 f. Tese – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá.

APPLEBY, A. J., 1993, **CHARACTERISTICS OF FUEL CELL SYSTEMS.** FUEL CELL SYSTEMS, L. J. M. J. BLOMEN AND M. N. MUGERWA, EDS., PLENUM, NEW YORK, PP. 157–199.

BEJAN A., TSATSARONIS G., MORAN M. THERMAL DESIGN AND OPTIMIZATION. NEW YORK, JOHN WILEY & SONS, 1996. PAG.542.

BENITO M., J. SANZ, R. ISABEL, R. PADILLA, R. ARJONA, L. DAZA, 2005, Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production, **Journal of Power Sources**, vol. 151, pp. 11-17.

BOEHM, F. R., 1987, **Design Analysis of Thermal Systems.** Editora John Wiley & Sons, USA, p.173.

BOLOY, R. A. M., 2014, **Análise Termoeconômica e Ecológica da Incorporação do Processo de Produção de Hidrogênio em uma Planta de Produção de Biodiesel**. Tese. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, p. 132.

BRAGA, L. B., 2010, **Análise Econômica do Uso de Célula Combustível para Acionamento de Ônibus Urbano**, Dissertação. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, p. 99.

BRAGA, L. B., 2014, **Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos de Processos de Produção de Hidrogênio**, Tese. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, p. 141.

Bureau of Labor Statistics, United States Department of Labor.
<https://data.bls.gov/cgi-bin/cpicalc.pl?cost1=5%2C960%2C398.72&year1=200212&year2=201701>.

CALISKAN H., 2017. “Energy, Exergy, Environmental, Enviroeconomic, Exergoenvironmental (EXEN) and exergoenvironoeconomic (EXENEC) analyses of solar collectors”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**.

CALISKAN H., 2015. “Thermodynamic and Environmental analyses of biomass, solar and electrical energy options based building heating applications “**Renewable and Sustainable Energy Reviews**.

CARDU M.; BAICA M., 1999. Regarding a New Variant Methodology to Estimate Globally the Ecologic Impact of Thermopower Plants. **Energy Conversion and Management**, v.40, p. 1569-75.

CASTRO H. F., 2001, **Processos Químicos Industriais I**.

Escola de Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo (USP), p 15.

CASTRO, H. F., 2001, **Processos Químicos Industriais II**. Apostila 6. Faculdade de Engenharia Química de Lorena, p 16.

CIAMBELLI, P.; PALMA, V.; RUGGIERO, A.; IAQUANIELLO, G. Platinum Catalysts for the Low Temperature Catalytic Steam Reforming of Ethanol, **AIDIC Conference Series**, v.9, p. 83-92, DOI: 10. 3303, ACOS0909011, 2009.

CORONADO C. R.; TUNA C. E.; ZANZI R.; VANE L. F.; SILVEIRA, J. L. (2013). Development of a Thermoeconomic Methodology for the Optimization of Biodiesel Production – Part I Biodiesel Plant and Thermoeconomic Functional Diagram. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**.

CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, E.O., **A Method For Exergy Analysis of Sugarcane Bagasse Boilers**. BRAZ. J. Chem. Eng. [ONLINE]. 1998, VOL.15, N.1 ISSN 0104-6632.

COSTA, A.A.S., 2011, **Caracterização de Motor Aeronáutico utilizando Misturas de Gasolina de Aviação e Etanol: Aspectos Fluidodinâmicos, Termodinâmicos e Ecológicos**. 178f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

DINCER I, ROSEN MA. “Exergy: energy environment and sustainable development”. Elsevier; 0080445292 (EAN: 9780080445298).

ERLACH B., SERRA L., VALERO A. “Structural Theory as Standard for Thermoeconomics”, **Energy Conversion and Management**, Vol. 40, pp. 1627-1649, 1999.

FINGUERUT J., 2004, Produção de Etanol: Pesquisa e Desenvolvimento. In: **Curso Internacional. ”Energia na Indústria de Açúcar e Etanol”**. Núcleo de Estudos em Sistemas Térmicos. Universidade Federal de Itajubá, p.27.

FIOMARI, M. C., 2004, **Análise Energética e Exergética de uma Usina Sucroalcooleira do Oeste Paulista com Sistema de Cogeração de Energia em Expansão**. Dissertação. Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, UNESP, p.152.

FISHTIK I., ALEXANDER A., DATTA R., GEANA D., (2000). "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions". **International Journal of Hydrogen Energy** 25, p. 31-45.

IOANNIDES T., Thermodynamics Analysis of Ethanol Processor for Fuel Cells Applications. **J. Power Sources** 2001; 92: 17-25.

JUNIOR, A. C. F. **Análise da viabilidade econômica da produção de hidrogênio em usinas hidrelétricas: estudo de caso em Itaipu**. 2004. 143 f. Dissertacao (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopolis, 2004.

KOTAS, T.J., 1985, **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**, Krieger Publishing Company, Flórida, USA, 328p.

KAMATE, S. C., GANGAVATI, P. B., Exergy Analysis of Cogeneration Power Plants in Sugar Industries, **Applied Thermal Engineering**, Vol. 29, No. 5-6, 2009, pp. 1187- 1194.

KOTHARI R.; BUDDHI D.; SAWHNEY R. L. Comparison of Environmental and Economic Aspects of Various Hydrogen Production Methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 553-563, 2008.

LAMAS W. Q., SILVEIRA J. L., GIACAGLIA G. E. O., REIS L. O. M. Development of a Methodology for Cost Determination of Wastewater Treatment based on Functional Diagram. **Applied Thermal Engineering**. V.29, P.2061 - 2071, 2009.

LEMMON, E.W., HUBER, M.L., McLINDEN, M.O. **NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-**

REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013.

LOPES, D. G., 2009, **Análise Técnica e Econômica da Inserção da Tecnologia de Produção de Hidrogênio a partir da Reforma de Etanol para Geração de Energia Elétrica com Células a Combustível**. Tese. Faculdade de Engenharia Mecânica – Planejamento de Sistemas Energéticos, UNICAMP, 107.

MACHIN, E. B., 2015, “**Análise Técnica, Econômica e Ecológica da Incorporação de Sistemas de Gaseificação de Bagaço de Cana-de-açúcar no Setor Sucroalcooleiro: Uso de Ciclos Combinados para o Aumento da Oferta de Eletricidade**”. Tese. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, p. 173.

MARC A. R. **A Concise Review of Exergy-based Economic Methods** 3rd IASME/WSEAS Int. Conf. on Energy & Environment, University of Cambridge, UK, February 23-25, 2008.

MARTINELLI, V. J., SILVA, M. E., BRAGA, L. B., TUNA, C. E., SILVEIRA, J. L. **Technical and Economical Studies of Integration of Hydrogen Production in Brazilian Sugar Cane Industry**. 21 Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal-RN, 2011.

MENEZES, R. S. C., 2015, **Termodinâmica e o Uso Eficiente de Recursos: Análise Exérgica de uma Biorrefinaria de Cana-de-açúcar**. Tese. Universidade de Brasília, UNB, p.119.

MORAN M. J., SHAPIRO H. N. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. Editora LTC Livros Técnicos e Científicos S. A., 2002.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL) - U.S Department of Energy Laboratory – Spath P.L.; Mann M. K. **Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming**. 2001.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL) - U.S Department of Energy Laboratory Economic Assessment of Hydrogen Technologies Participating in California Electricity Markets. Eichman J., Townsend A., Melaina M, Economic Assessment of Hydrogen Technologies Participating in California Electricity Markets 2016.

NOVACANA:<https://www.novacana.com/n/industria/usinas/seis-empresas-estrangeiras-compra-usinas-acucar-etanol-brasil-160117/>. Acesso janeiro 2017.

NOVACANA:<https://www.novacana.com/usina/evolucao-setor-melhorias-proporcionadas-pela-pd/>. Acesso: março de 2017 (preço da cana-de-açúcar).

PALACIOS-BERECHE, R. et al. Exergetic analysis of the integrated first and second-generation ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 62, p. 46-61. 2013.

PAULINO R. F. S., MARTINELLI V. J., VANE L. F, SILVEIRA J. L. **Incorporation of Hydrogen Production though Ethanol Steam Reforming Process at Sugarcane Industry**. The 10th Latin-american Congress on Electricity Generation and Transmission - Clagtee - 2013 Viña del Mar Chile

PELLEGRINI, L. F., 2009, **Análise e Otimização Termo-econômica- ambiental Aplicada a Produção Combinada de Açúcar, Etanol e Eletricidade**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 349 p.

SALES, C. A. V. B. **Avaliação Técnica Econômica da Conversão da Biomassa em Eletricidade Utilizando Tecnologias de Gaseificação**. 188 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, programa de pós-graduação em engenharia da energia, 2007.

SILVA, M. E., 2005, **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do Tipo PEM de**

1 kW. Dissertação de Mestrado. Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 110 p.

SILVA M. E., SOUZA A. C., SILVEIRA J. L., 2008, Thermodynamic analysis of direct steam reforming of ethanol in molten carbonate fuel cell. In **Journal of Fuel Cell Science and Technology**. ASME - The American Society of Mechanical Engineers, ISSN da publicação: 1550-624X.

SILVA M. E.; SILVEIRA J. L.; SOUSA M. N.; MARTINELLI JÚNIOR, L. C.; SANTOS R.; REIS J. A., 2009, Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor do Etanol para Aplicação em Célula a Combustível do tipo PEM. In: **Eighth Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission – CLAGTEE 2009**, Ubatuba – Brasil; Proceedings of CLAGTEE 2009.

SILVA, M. E., 2010, **Análise Experimental da Reforma a Vapor do Etanol: Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos**. Tese. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, 160 p.

SILVEIRA, J. L.; SANTOS, F. E. AND LUENGO, C. A., 1997, Technical and Economic Analysis of the Conversion of an Emergency Generator into a Cogeneration System: Study of a Case for a Hospital. **Proceedings of 4th APISCEU - Fourth Asian Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization**, p.606-610, Bangkok, Thailand.

SILVEIRA, J. L. A Contribution to Thermoeconomic Modelling: Energy Systems Operating and Design Optimisation. Free teaching thesis. Univ Estadual Paulista, Faculty of Engineering at Guaratingueta, Guaratingueta, SP Brazil, 1998. [in Portuguese].

SILVEIRA, J. L., TUNA, C. E., 2004, Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power system. Part II. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.30, p.673 - 678.

SILVEIRA, J. L.; SOUZA, A. C. C.; SOSA, M. I., 2006, Physical-Chemical and Thermodynamic Analyses of Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 3, p. 346.

SILVEIRA, J. L., CARVALHO J. A., VILLELA, I. A. C., 2007, Combined Cycle versus one thousand diesel power plants: pollutant emissions, ecological efficiency and economic analysis. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.11, p.524 - 535.

SILVEIRA J.L., BRAGA L.B., SOUZA A.C.C., ANTUNES J.S., ZANZI R., 2009, The benefits of ethanol for hydrogen production in urban transport. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**.v 12, p. 2525-2534.

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E.; LAMAS, W. Q.; VILLELA, I. A. C. A Contribution for Thermo-economic Modelling: A Methodology Proposal. **Applied Thermal Engineering**. 2010.

SILVEIRA J.L., Lamas W.Q., TUNA C. E., VILLA I. A.C., MIROC L.S., 2012. Ecological Efficiency and Thermo-economic Analysis of a Cogeneration System at a Hospital. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v.16 p. 2894–2906.

SILVEIRA J. L., MARTINELLI V. J., VANE L. F., FREIRE JÚNIOR J. C., VIGOUROUX R. A. Z., TUNA C. E., LAMAS W. Q., PAULINO R. F. S. 2014. Incorporation of hydrogen production process in a sugar cane industry: Steam reforming of ethanol. **Applied Thermal Engineering**. 71 (2014) 94-103.

SILVEIRA J. L., TUNA C. E., LAMAS W. Q., SILVA M. E., MARTINELLI V. J., 2014. Thermodynamic and Economic Analysis of Hydrogen Production Integration in the Brazilian Sugar and Alcohol Industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V.30 p.869–876.

SOUZA, A. C. C., 2005, **Análise Técnica e Econômica de um Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, 138 p.

SZARGUT J.; MORRIS D.R.; STEWARD F.R., 1988, **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. New York: Hemisphere Publishing Co, 332p.

TSATSARONIS, G., "Thermoeconomic Analysis and Optimization of Energy Systems", **Progress in Energy and Combustion Science** Vol. 19, pp. 227-257, 1993.

TSATSARONIS G., LIN L., PISA J. Exergy Costing in Exergoeconomics. **Journal of Energy Resources Technology**, v.115, p.09-16, 1993.

TUNA C. E. 1999, **Um método de análise exergoeconômica para otimização de sistemas energéticos**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 145p.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO – UNICA. **Produção de cana-de-açúcar para indústria sucroalcooleira nos principais Estados do Brasil**. UNICA, 2010 – Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em 28 de nov. 2011.

UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR, Setor sucroenergético – Mapa da Produção – Produção de etanol do Brasil. UNICA, 2009 – Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em 15 de nov. 2011

USINA SANTA ADÉLIA: site <http://site.usinasantaadelia.com.br/conteudo/historico-de-producao>.

VANE, L. F., 2012 **Análise Energética, Exergética e Ecológica da Incorporação da Produção de Hidrogênio ao Setor Sucroalcooleiro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 85p.

VILLELA I.A., SILVEIRA J. L., 2005. Thermoeconomic analysis applied in cold water production system using biogas combustion. **Applied Thermal Engineering**, v.25, p.1141 - 1152.

VILLELA I.A., SILVEIRA J.L., 2007. Ecological efficiency in thermoelectric power plants. **Applied Thermal Engineering**, v27, p 840-847.