



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PESCA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PESCA**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS DE REDUÇÃO DAS  
EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> DE TERMOELÉTRICAS ATRAVÉS DA BIOFIXAÇÃO POR  
MICROALGAS.**

**FRANCISCO SÁVIO MACAMBIRA DOS SANTOS**

**FORTALEZA**

**2014**

**FRANCISCO SÁVIO MACAMBIRA DOS SANTOS**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS DE REDUÇÃO DAS  
EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> DE TERMOELÉTRICAS ATRAVÉS DA BIOFIXAÇÃO POR  
MICROALGAS.**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia de Pesca do Departamento de Engenharia de pesca da universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de pesca. Área de concentração: Biotecnologia de Recursos Aquáticos

Orientador: prof. Dr. Luís parente Maia  
Co-orientador: prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca.

**FORTALEZA**

**2014**

**FRANCISCO SÁVIO MACAMBIRA DOS SANTOS**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS DE REDUÇÃO DAS  
EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> DE TERMOELÉTRICAS ATRAVÉS DA BIOFIXAÇÃO POR  
MICROALGAS.**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia de Pesca do Departamento de Engenharia de pesca da universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de pesca. Área de concentração: Biotecnologia de Recursos Aquáticos

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Luís Parente Maia (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Emanuel Santos  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. César Augusto de Abreu.  
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. José Osvaldo Carioca, do PADETEC-UFC, pela oportunidade de participar do seu grupo de microalgas e desenvolver a temática desse trabalho.

À Profa. Ofélia Araújo, da Escola de Química-UFRJ, pela valiosa contribuição na área de simulação computacional de processos biotecnológicos envolvendo o cultivo de microalgas, sem a qual não teria sido possível a realização desse trabalho.

Ao Prof. Luís Parente, do Labomar-UFC, pelo desprendimento pessoal e apoio dado para a execução desse trabalho.

Aos Profs. Participantes da banca examinadora Profs. Emanuel Soares, Rivelino Cavalcante e Cesar Augusto de Abreu pelas valiosas críticas e sugestões.

Aos Profs. Wladimir Lôbo, Alexandre Sampaio e Silvana Saker, da Engenharia de Pesca-UFC; Regine Vieira e Oscarina Souza do Labomar-UFC e João Hiluy da Engenharia Química - UFC pelo incentivo dado para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Ogawa pelos ensinamentos nas disciplinas cursadas.

Aos colegas Fred da Engenharia de Pesca, Jackson e Gisele do Labomar pela grande ajuda técnica nas disciplinas realizadas.

Aos bolsistas do LIQ-IFCE pela grande ajuda na elaboração desse trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho Eduardo Galdino, Abnadan de Melo, Lucas Dyna e Paulo Alcântara pelas sugestões e críticas durante a execução desse trabalho.

À Virgem Santíssima.

“ I see you in the glory of your passion blazin' bright  
And God almighty stillness of the stars that fill the night  
'cause you held me in the darkness and you led me to the light  
Turned the key and opened me a door.”

(Kris Kristofferson)

## RESUMO

O CO<sub>2</sub> lançado na atmosfera pela atividade antropogênica é considerado o maior agente causador da mudança climática. No mundo todo, as usinas termoelétricas são as maiores fontes estacionárias de emissões de CO<sub>2</sub>. Segundo algumas previsões, até 2100, os efeitos climáticos podem se tornar irreversíveis com consequências desastrosas para todos os ecossistemas do planeta. Assim, é essencial a pesquisa de formas de fixação do CO<sub>2</sub> através da captura e armazenamento ou por processos naturais de reciclagem de carbono. A integração entre processos emissores de CO<sub>2</sub> e processos que utilizam o CO<sub>2</sub> como matéria-prima pode ser implementada dentro do princípio da *Ecologia Industrial*. Segundo esse conceito, o resíduo de uma indústria é usado como matéria-prima de outra, de modo que o impacto ambiental do sistema ampliado seja reduzido ao mínimo. O objetivo do presente trabalho foi o de realizar uma avaliação técnico-econômica do potencial de rotas tecnológicas para reciclagem das emissões de CO<sub>2</sub> em termoelétricas a gás natural pelo uso de microalgas. Para essa finalidade foram selecionadas duas rotas de reciclagem de CO<sub>2</sub>, analisadas cada uma, em dois cenários alternativos (R1C1, R1C2, R2C1 e R2C2). A primeira rota está inserida no contexto da geração de energia ou produtos químicos pela tecnologia NGCC, enquanto que a segunda rota visa a produção do biohidrogênio. A avaliação foi levada a efeito através da simulação computacional utilizando o simulador de plantas químicas *AspenHysys*. Na rota 1, o cenário 1 estudou a utilização direta do gás natural para a produção do gás de síntese pelo processo de reforma a vapor. O cenário 2 analisou a contribuição da biomassa algal, através do processo de gaseificação, para a geração de gás de síntese, a ser utilizado para aumentar a eficiência de geração de energia. Os resultados obtidos com a rota R1C1 revelaram uma avaliação técnica positiva, com rendimentos em torno de 80%, mas o aspecto ambiental desfavorável, associada a uma pequena geração adicional de energia (3,8%). A rota R2C1 apresentou rendimentos de processo insatisfatórios (em torno de 64%) e uma avaliação ambiental desfavorável. A rota R2C2 apresentou rendimentos satisfatórios (em torno de 76%), nenhuma emissão de CO<sub>2</sub> além da geração de um subproduto de grande interesse comercial, o carbono. A avaliação econômica preliminar realizada para essa rota foi feita levando-se em conta três diferentes cenários: reciclagem ou não dos efluentes do reator UASB para o cultivo

de microalgas (dois primeiros cenários) e acréscimo de créditos de carbono à receita proveniente da venda dos produtos (terceiro cenário). Os dois primeiros cenários mostraram-se economicamente desfavoráveis, porém o terceiro cenário demonstrou a possibilidade de viabilidade econômica do processo, com um tempo de retorno do capital investido em torno de cinco anos. Pode-se concluir do trabalho realizado que a produção de biohidrogênio a partir de fontes renováveis, segundo a rota R2C2 proposta, pode ser viabilizada pela utilização das microalgas como mecanismo de biofixação das emissões de CO<sub>2</sub> de termoelétricas. Finalmente pode-se constatar que o Nordeste brasileiro dispõe de condições climáticas adequadas para a implantação desse tipo de tecnologia.

**Palavras Chaves:** Simulação computacional, Efeito estufa, Termoelétricas, Microalgas, Fermentação anaeróbica, Craqueamento termocatalítico, Biohidrogênio.

## ABSTRACT

CO<sub>2</sub> emissions released into the atmosphere by anthropogenic activity are considered the largest causative agent of climate change. Worldwide, power plants are the largest stationary sources of CO<sub>2</sub> emissions. According to some forecasts, by 2100, the climatic effects can become irreversible with disastrous consequences for all ecosystems on the planet. Thus, it is essential to research ways of fixing CO<sub>2</sub> by capture and storage through natural carbon recycling processes. The integration of CO<sub>2</sub> emitting processes and processes using CO<sub>2</sub> as a feedstock can be implemented within the principle of *Industrial Ecology*. According to this concept, the residue of an industry is used as raw material to another unit, so that the environmental impact of the expanded system is minimized. The aim of this study was to conduct a technical and economic evaluation of the potential for technological pathways for recycling CO<sub>2</sub> in natural gas fired power plants by microalgae fixation. For this purpose, two routes of CO<sub>2</sub> were analyzed each one in two different scenarios (R1C1 , R1C2 , R2C1 and R2C2). The first route is related to the context of power generation by NGCC technology or chemical production, while the second route aims at the production of bio-hydrogen. The evaluation was carried out by computer simulation using the chemical plants simulator *AspenHysys*. Route R1C1, studied the direct use of natural gas for the production of synthesis gas by steam reforming process. Route R1C2 analyzed the contribution of algal biomass through gasification process for generating synthesis gas to be used to increase the efficiency of power generation. The results obtained with the route R1C1 showed a positive technical evaluation, with yields around 80 %, but the unfavorable environmental aspect associated and a small additional power generation (3.8 %). The route presented R2C1 showed unsatisfactory yields (around 64 %) and an unfavorable environmental assessment . The route R2C2 showed satisfactory yields ( around 76 %), no CO<sub>2</sub> emissions as well as generating a byproduct of great commercial interest, carbon. The preliminar economic evaluation performed for this route was made taking into account three different scenarios: no recycling of UASB reactor effluents for the microalgae cultivation and the addition of carbon credits to revenue from the sale of products. The first two scenarios were shown to be economically



unfavorable, but the third scenario showed the possibility of economic viability of the process, with a time of return to capital invested in around five years. It can be concluded that the process of biohydrogen production from renewable sources, according to the proposed route R2C2, by the use of microalgae as a mechanism biofixação CO<sub>2</sub> emissions from gas-fired power plants may be technically and economically possible. Finally it can be seen that the Brazilian Northeast has suitable climatic conditions for the deployment of such technology.

**Keywords:** Computer simulation, Greenhouse effect, Thermoelectric Power Plants, Microalgae, Thermocatalytic cracking, Biohydrogen.

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa das emissões mundiais de CO <sub>2</sub> .....	23
Tabela 2 – Potenciais de sequestro de carbono por tipo de recurso natural.....	25
Tabela 3 – Tolerância das microalgas ao CO <sub>2</sub> . .....	27
Tabela 4 – Potencial de diversas espécies para mitigação de CO <sub>2</sub> . .....	27
Tabela 5 – Área Agrícola Requerida para Cultivo de Oleaginosas e Microalgas . ....	28
Tabela 6 – Principais microalgas cultivadas comercialmente e os princípios ativos obtidos.....	34
Tabela 7 – Intervalos de tolerância e valores ótimos dos parâmetros de cultivo de microalgas.....	35
Tabela 8– Composição típica do biogás. ....	42
Tabela 9 – Composição típica do gás de síntese.....	48
Tabela 10 – Microorganismos produtores de hidrogênio em cada uma das categorias.....	57
Tabela 11 – Comparação entre os processos de produção de biohidrogênio. ....	58
Tabela 12 – Características qualitativas do Singás obtido por simulação.....	72
Tabela 13 – Composição do Gás Natural. ....	73
Tabela 14 - Características do biogás produzido por fermentação anaeróbica.....	82
Tabela 15 - Constante de velocidade aparente de reação e energia de ativação para a decomposição do metano utilizando o Catalisador “Carbon Black – CB”. ....	86
Tabela 16 – Valores médios e Intervalo de valores dos fatores recomendados para a estimativa do custo fixo direto de capital.....	91
Tabela 17 – Mapeamento entre equipamentos e unidades de processo. ....	95
Tabela 18 – Intervalo de valores percentuais recomendados para a estimativa do custo operacional total. ....	96
Tabela 19 – Valores percentuais adotados para a estimativa do custo operacional. ....	97
Tabela 20 – Dados de Cotação do dólar.....	98
Tabela 21 – Preço do gás natural (NGSP) × Consumo Mensal.....	100
Tabela 22 – Sumário do procedimento para análise econômica do processo. ....	102
Tabela 23 – Condições operacionais do processo.....	104
Tabela 24 – Composição das correntes de reforma a vapor do metano.....	104
Tabela 25 – Resultados da Simulação, considerando-se 100% do gás de síntese direcionado para o combustor.....	105

Tabela 26 – Dados simulados sobre as condições de cultivo de microalgas.....	106
Tabela 27 – Dados simulados da reforma do metano.....	107
Tabela 28 – Dados simulados sobre as condições de cultivo de microalgas.....	108
Tabela 29– Dados simulados do craqueamento termocatalítico do metano. ....	109
Tabela 30 – Comparação de dados simulados relacionando as plantas MTCC e SMR.....	110
Tabela 31 – Fluxos de calor para a rota R2C2.....	117
Tabela 32 – Fluxos de massa nas corrente de entrada e saída da rota R2C2.....	120
Tabela 33 – Custos de equipamentos relativos as unidades de processo no flowsheet da rota R2C2.....	121
Tabela 34 – Custos de matérias-primas da rota R2C2 nos cenários econômicos 1 e 2. ....	121
Tabela 35 – Custos custos fixos de capital da rota R2C2. ....	122
Tabela 36 – Custos operacionais da rota R2C2.....	123
Tabela 37 – Análise de investimento da rota R2C2. ....	123

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ecologia Industrial aplicada a complexos industriais envolvendo termoelétricas.....	29
Figura 2 – Aplicações industriais de Piscinas de Produção (à esquerda) e Fotobiorreatores (à direita).....	34
Figura 3 – Fluxograma da tecnologia NGCC de termoelétricas. ....	37
Figura 4 – Fluxograma do processo MEA. ....	38
Figura 5 – Etapas envolvidas na digestão anaeróbica. ....	41
Figura 6 – Reator de fermentação anaeróbica UASB (reator de manta de lodo com fluxo ascendente).....	42
Figura 7 – Fluxograma conceitual do processo de cultivo de microalgas combinado com a digestão anaeróbica .....	43
Figura 8 – Diagrama de blocos dos processos de produção de hidrogênio por reforma a vapor do metano (a) pela rota convencional (b) pela rota alternativa (PSA).....	49
Figura 9 – Diagrama de fluxo do processo contínuo de produção de H <sub>2</sub> .....	51
Figura 10 – Reator de craqueamento termocatalítico. ....	52
Figura 11 - Dados experimentais (círculos) e curva de ajuste de dados usando um modelo cinético. ....	54
Figura 12 - Amostras de carbono dos reatores de craqueamento termocatalítico do metano. ....	55
Figura 13 – Comparação das emissões de CO <sub>2</sub> dos diversos processos industriais de produção de hidrogênio.....	55
Figura 14 – Categorias de microrganismos produtores de hidrogênio. ....	57
Figura 15 - Diagrama de blocos para os dois cenários propostos da rota 1. ....	67
Figura 16 - Fluxograma do processo MEA.....	68
Figura 17 – Fluxograma do processo de reforma a vapor.....	70
Figura 18 – Fluxograma da Produção de biomassa algal a partir da <i>Isochrysis Galbana</i> referente a rota 1, cenário2.....	71
Figura 19 – Fluxograma da Gaseificação de Biomassa. ....	72
Figura 20 – Fluxograma da Seção de Geração de Energia. ....	74
Figura 21 – Fluxograma do processo combinado de captura de CO <sub>2</sub> (MEA), de cultivo de microalgas e de geração de energia (NGCC). ....	75

Figura 22 – Diagrama de blocos para os dois cenários propostos da rota 2.....	76
Figura 23- Fluxograma da Produção de biomassa algal a partir da <i>Dunaliella Salina</i> referente a rota 2, cenário1. ....	77
Figura 24 – Fluxograma da produção de metano combinada com a reforma a vapor de metano. ....	78
Figura 25 – Fluxograma do processo combinado de cultivo de microalgas e reforma a vapor de metano.....	79
Figura 26 - Fluxograma da Produção de Biomassa algal a partir da <i>Dunaliella Salina</i> . ....	80
Figura 27 - Dados experimentais da fermentação anaeróbica de microalgas.....	82
Figura 28 - Dados experimentais e previstos através do ajuste de curvas pelos mínimos quadrados.....	84
Figura 29 – Gráfico da relação de Arrhenius para a decomposição do metano.....	85
Figura 30 - Modelo do Reator Plug Flow no Hysys. ....	87
Figura 31 - Flowsheet do processo de Craqueamento Termocatalítico do metano no reator Plug-Flow. ....	87
Figura 32 – Fluxograma da <i>Planta Combinada</i> da rota R2C2 de produção de Biohidrogênio. ....	88
Figura 33 – Índice de custo da M&S e da CEPCI para equipamentos.....	93
Figura 34 – Preço de Venda do Hidrogênio versus preço de venda do carbono. ...	100
Figura 35 – Diagrama de blocos representando o balanço de massa da etapa de fermentação anaeróbica.....	110
Figura 36 – Diagrama de blocos representando o balanço de número de mols da etapa de fermentação anaeróbica.....	111
Figura 37 – Diagrama de blocos representando o balanço de número de mols da etapa de craqueamento termocatalítico (TCC).....	112
Figura 38 - Flowsheet da rota R2C2 indicando as correntes de fluxo de calor .....	116
Figura 39 - Flowsheet da rota R2C2 indicando as correntes de fluxo de massa.....	119

## LISTA DE PARÂMETROS FÍSICOS

- |    |  |   |
|----|--|---|
| 1  | <i>Gás Carbônico.</i>                                    | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{CO_2} = 1,8 \text{ kg/m}^3$ .                             |
| 2  | <i>Dunaliella Salina.</i>                                | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{DS} = 1,231 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .                 |
| 3  | <i>Água na saída do filtro rotativo a vácuo.</i>         | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{\text{ÁGUA FILTRO}} = 9,987 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ . |
| 4  | <i>Água do mar</i>                                       | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{\text{ÁGUA DO MAR}} = 1,03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .  |
| 5  | <i>Biomassa úmida na entrada do Reator UASB.</i>         | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{BMU} = 1,01 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .                 |
| 6  | <i>Biogás</i>  | Densidade (15°C, 1 atm): $\rho_{BG} = 1,102 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .                 |
| 7  | <i>Água</i>  | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{H_2O} = 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .                   |
| 8  | <i>Manta de lodo.</i>                                    | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{MANTA} = 1,02 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .               |
| 9  | <i>Metano.</i>   | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{CH_4} = 6,5415 \times 10^{-1} \text{ kg/m}^3$ .           |
| 10 | <i>Suspensão de Biomassa na saída do Foto-biorreator</i> | Densidade (25°C, 1 atm): $\rho_{BMS} = 9,986 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ .                |
| 11 | <i>Peso Molecular do Gás de Síntese.</i>                 | PM Gás de Sínt. = 15.8082g.   |

## NOTAÇÕES

<b>IPCC</b>	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>	<i>Painel Intergovernamental Sobre Mudança do Clima</i>
<b>CDM</b>	<i>Clean Development Movement</i>	<i>Movimento de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas</i>
<b>ASME</b>	<i>American Society of Mechanical Engineering</i>	<i>Sociedade Americana de Engenharia Mecânica</i>
<b>EIA</b>	<i>Energy Information Administration</i>	<i>Administração de Informação De Energia, EUA.</i>
<b>WEC</b>	<i>World Energy Council</i>	<i>Conselho Mundial de Energia</i>
<b>IGCC</b>	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>	<i>Ciclo Combinado de Gaseificação Integrado</i>
<b>CCGS</b>	<i>Carbon Capture and Geological Storage</i>	<i>Captura e Sequestro de Carbono Geológico</i>
<b>MIT</b>	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>	<i>Instituto de Tecnologia de Massachusetts</i>
<b>NGCC</b>	<i>Natural Gas Combined Cycle</i>	<i>Termoelétricas em Ciclo Combinado a Gás Natural</i>
<b>EOR</b>	<i>Enhanced Oil Recovery</i>	<i>Recuperação Avançada de Petróleo</i>
<b>CCIS</b>	<i>Carbon Capture of Industrial Storage</i>	<i>Captura e Sequestro de Carbono Industrial</i>
<b>HRSG</b>	<i>Heat Recovery Steam Generator</i>	<i>Sistema de Recuperação de Calor do Gerador de Vapor</i>
<b>PSA</b>	<i>Pressure Swing Adsorption</i>	<i>Adsorção por Troca de Pressão</i>
<b>SMR</b>	<i>Steam Methane Reform</i>	<i>Reforma a Vapor do Metano</i>
<b>IEA</b>	<i>International Energy Agency</i>	<i>Agência Internacional de Energia</i>

<b>RLHX</b>	<i>Rich-Lean Heat Exchanger</i>	<i>Trocador de Calor Correntes Rica-Exaurida</i>
<b>COD</b>	<i>Chemical Oxygen Demand</i>	<i>Demanda Química de Oxigênio</i>
<b>FSF</b>	<i>Free Software Foundantion</i>	<i>Fundação de Software Livre</i>
<b>PFR</b>	<i>Plug-Flow Reactor</i>	<i>Reator Plug-Flow</i>
<b>NER</b>	<i>Net Energy Ratio</i>	<i>Razão Líquida de Energia</i>
<b>NEG</b>	<i>Net Energy Gain</i>	<i>Ganho Líquido de Energia</i>
<b>RIR</b>	<i>Rate of Investment Return</i>	<i>Taxa de Retorno de Investimento</i>
<b>PBT</b>	<i>Pay Back Time</i>	<i>Tempo de Retorno de Capital</i>
<b>AEE</b>	<i>Aspen Economic Evaluation</i>	<i>Módulo de Avaliação Econômica do Aspen</i>
<b>IPE</b>	<i>Icarus Process Evaluator</i>	<i>Módulo Icarus de Avaliação Econômica de Processos</i>
<b>DFC</b>	<i>Direct Fixed Capital</i>	<i>Capital Fixo Direto</i>
<b>PC</b>	<i>Purchase Cost</i>	<i>Custo de Compra</i>
<b>HAR</b>	<i>Hydrogen Annual Revenue</i>	<i>Receita Anual de Hidrogênio</i>
<b>CAR</b>	<i>Carbon Annual Revenue</i>	<i>Receita Anual de Carbono</i>
<b>AAR</b>	<i>Ammonia Annual Revenue</i>	<i>Receita Anual de Amônia</i>
<b>HAP</b>	<i>Hydrogen Annual Production</i>	<i>Produção Anual de Hidrogênio</i>
<b>HSP</b>	<i>Hydrogen Sale Price</i>	<i>Preço de Venda de Hidrogênio</i>
<b>CAP</b>	<i>Carbon Annual Production</i>	<i>Produção Anual de Carbono</i>
<b>DCAP</b>	<i>Deactiveted Carbon Annual Production</i>	<i>Produção Anual de Carbono Desativado</i>
<b>CSP</b>	<i>Carbon Selling Price</i>	<i>Preço de Venda do Carbono</i>



<b>AAP</b>	<i>Annual Ammonia Production</i>	<i>Produção Anual de Amônia</i>
<b>ASP</b>	<i>Ammonia Selling Price</i>	<i>Preço de Venda de Amônia</i>
<b>LFT</b>	<i>Lifetime</i>	<i>Tempo de Vida Útil</i>
<b>CFC</b>	<i>Chloro-Fluoro-Carbon</i>	<i>Cloro-Fluor-Carbono</i>
<b>HFC</b>	<i>Hydro-Fluoro-Carbon</i>	<i>Hidro-Fluor-Carbono</i>
<b>MMT</b>	<i>Metric Milion Tons</i>	<i>(Milhões de Toneladas Métricas)</i>
<b>UNO</b>	<i>United Nation Organization</i>	<i>(Organização das nações unidas)</i>
<b>BFD</b>	<i>Block Flow Diagrams</i>	<i>Diagramas de Fluxo de Blocos</i>
<b>PFD</b>	<i>Process Flow Diagrams</i>	<i>Diagramas de Fluxo de Processos</i>
<b>MEA</b>	<i>Monoethanolamine</i>	<i>Monoetanolamina</i>
<b>MGM</b>	<i>Mera Growth Module</i>	<i>Unidade Mera Growth</i>
<b>PUFA</b>	<i>Polyunsaturated Fatty Acids</i>	<i>Ácidos Graxos Poliinsaturados</i>
<b>ARA</b>	<i>Arachidonic acid</i>	<i>Ácido Araquidônico</i>
<b>EPA</b>	<i>Eicosapentanoic acid</i>	<i>Ácido Eicosapentanóico</i>
<b>DHA</b>	<i>Docosahexanoic acid</i>	<i>Ácido Docosahexanóico</i>
<b>GNS</b>	<i>Synthetic Natural Gas</i>	<i>Gás Natural Sintético</i>
<b>CSTR</b>	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>	<i>Reator Contínuo tipo Tanque Agitado</i>
<b>TSS</b>	<i>Total Suspended Solids</i>	<i>Sólidos Totais em Suspensão</i>
<b>HRT</b>	<i>Hydraulic Retention Time</i>	<i>Tempo de Retenção Hidráulica</i>
<b>UASB</b>	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i>	<i>Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente em Manto de Lodo</i>
<b>NOX</b>	<i>Nitrogen Oxides</i>	<i>Óxidos de Nitrogênio</i>

<b>WGS</b>	<i>Water Gas Shift</i>	<i>Deslocamento Água-Gás</i>
<b>TCC</b>	<i>Thermo Catalytic Craking</i>	<i>Craqueamento Termo Catalítico</i>
<b>FSEC</b>	<i>Florida Solar Energy Center</i>	<i>Centro de Energia Solar da Flórida</i>
<b>MMBTU</b>	<i>One Million British Thermal Unit</i>	<i>Um Milhão da Unidade Térmica Britânica</i>
	<i>One Million standard cubic feet per day</i>	<i>Um Milhão de pés cúbicos padrão por dia</i>
<b>MMSCMD</b>		
<b>ATP</b>	<i>Adenosine Triphosphate</i>	<i>Trifosfato de Adenosina</i>
<b>NADH</b>	<i>Nicotinamide Adenine Dinucleotide H<sup>+</sup></i>	<i>Dinucleótido de Nicotinamida e Adenina H<sup>+</sup></i>
<b>PSF</b>	<i>Photosynthetic Factory</i>	<i>Fábrica Fotosintética</i>
<b>CARPT</b>	<i>Computer Automated Radioactive Particle Tracking</i>	<i>Rastreamento de Partículas Radioativas Automatizado por Computador</i>
<b>CFD</b>	<i>Computer Fluid Dynamics</i>	<i>Fluidodinâmica Computacional</i>
<b>PRSV-LK</b>	<i>State Equation Peng-Robinson- Soave-Lee-Kesler</i>	<i>Equação de estado de Peng-Robinson- Soave-Lee-Kesler</i>
<b>SET</b>	<i>SET Unit</i>	<i>Unidade SET</i>
<b>M&amp;S</b>	<i>Marshall &amp; Swift Index</i>	<i>Índice Marshall &amp; Swift</i>
<b>REC</b>	<i>Total Revenue</i>	<i>Receita Total</i>
<b>DF</b>	<i>Fixed Cost</i>	<i>Despesas Fixas</i>
<b>DV</b>	<i>Variable expenses</i>	<i>Despesas Variáveis</i>
<b>LL</b>	<i>Net Profit</i>	<i>Lucro Líquido</i>
<b>TPC</b>	<i>Total Plant Cost</i>	<i>Custo Total Da Planta</i>
<b>LB</b>	<i>Gross Profit</i>	<i>Lucro Bruto</i>
<b>STUPC</b>	<i>Start Up Cost</i>	<i>Custo de pré Operação</i>

<b>STUPF</b>	<i>Start Up Factor</i>	<i>Fator de pré Operação</i>
<b>INV</b>	<i>Investment</i>	<i>Investimento</i>
<b>DT</b>	<i>Total Costs</i>	<i>Despesas Totais</i>
<b>MTCC</b>	<i>Methane Thermocatalytic Cracking</i>	<i>Craqueamento Termocatalítico do Metano</i>
<b>BM</b>	<i>Biomass</i>	<i>BioMassa</i>
<b>TMP</b>	<i>Theoretical Methane Production</i>	<i>Produção Teórica do Metano</i>
<b>RIB</b>	<i>Energy Relative Imbalance</i>	<i>Desbalanço Relativo de Energia</i>
<b>SR</b>	<i>Steam Reform</i>	<i>Reforma a Vapor</i>
<b>PO</b>	<i>Partial Oxidation</i>	<i>Oxidação Parcial</i>

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	22
2. Objetivos .....	30
2.1 Objetivo Geral .....	30
2.2 Objetivos Específicos .....	30
3. Justificativas .....	31
4. Revisão de literatura. ....	33
4.1 Produção de Biomassa a partir do Cultivo de Microalgas .....	33
4.2 Ciclo Combinado a Gás Natural ( <i>Natural Gas Combined Cycle</i> - NGCC).....	36
4.3 Processo MEA de absorção de CO <sub>2</sub> .....	38
4.4 Fermentação anaeróbica.....	39
4.4.1 Fermentação anaeróbica de microalgas .....	44
4.5 Produção de hidrogênio .....	46
4.5.1 Produção industrial de hidrogênio .....	46
4.5.2 Produção biológica de hidrogênio .....	56
4.6 Simulação das rotas propostas para reciclagem de CO <sub>2</sub> utilizando o software AspenHysys .....	599
4.7 Análise de Viabilidade Econômica da rota R2C2 proposta.....	62
4.7.1 Avaliação Energética da rota R2C2. ....	622
4.7.2 Avaliação Econômica da rota R2C2.....	63
5. Metodologia.....	67
5.1 Avaliação técnica das rotas propostas .....	67
5.1.1 Rota 1: Produção de energia/produtos químicos <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
5.1.2 Rota 2: Produção de Biohidrogênio.....	75
5.2 Avaliação econômica das rotas propostas .....	89
5.2.1 Estimativa do custo de capital. ....	910
5.2.2 Estimativa do custo de operação. ....	96
5.2.3 Estimativa da receita obtida com os produtos. ....	98
5.2.4 Estimativa do custo total do investimento.....	910
5.2.5 Análise de viabilidade do processo .....	101
6. Resultados. ....	1043
6.1 Rota 1 – Cenário 1 .....	1043
6.2 Rota 1 – Cenário 2 .....	1065

6.3 Rota 2 – Cenário 1 .....	1076
6.4 Rota 2 – Cenário 2 .....	1098
6.5 Rota 2 – Avaliação Energética da rota R2C2 .....	114
6.6 Avaliação Econômica da rota R2C2.....	118
7. Discussão e Conclusões .....	1244
REFERÊNCIAS.....	12929
Apêndice 1: Dimensionamento de equipamentos .....	1534
Apêndice 2: Preço de aquisição de equipamentos .....	1634
Apêndice 3: Preço de Matérias Primas e Produtos .....	1734
Apêndice 4: Listagem de Fornecedores.....	1823
Apêndice 5: Código fonte “PIComb.m” .....	1856

## 1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global é o fenômeno constatado em um período recente em que se observou o aumento da temperatura média da água do mar e da superfície da terra, desde as últimas décadas e que poderá se intensificar ao longo desse século. Segundo o Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC*), uma comissão ligada à Organização das Nações Unidas, a temperatura na superfície terrestre aumentou em  $0,74 \pm 0,18$  °C entre 1906 e 2005 [1]. O relatório do IPCC concluiu que a concentração de gases de efeito estufa surgiu a partir da crescente atividade humana relacionada com a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento, o que ocasionou em grande parte o aumento de temperatura observado. Monóxido de carbono, metano, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre, compostos clorofluorcarbonados e hidrofluorcarbonados, foram os principais agentes associados à mudança climática. Dentre esses, o dióxido de carbono é emitido em maior proporção, sendo, portanto, o maior responsável pelo efeito estufa.

Atualmente, somente nos Estados Unidos, cerca de 5,7 Gt de CO<sub>2</sub> por ano são lançados na atmosfera, correspondendo a cerca de 22% das emissões antrópicas em todo o mundo. As usinas termoeletricas são as principais unidades industriais geradoras de CO<sub>2</sub> respondendo por cerca de 38% das emissões nos EUA e 7% das emissões em todo o mundo [2][3]. O Brasil possui uma matriz energética “limpa”. A energia gerada no país se baseia no uso de estações hidrelétricas e de unidades de produção de biocombustíveis. No entanto, o uso de combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão) é ainda muito intensivo, em particular na região nordeste, onde a lenha representa uma opção alternativa para a população de baixa renda. Esse perfil de consumo tem sido ao longo dos anos, responsável pela devastação das áreas de caatinga e consequente desertificação de terras agriculturáveis. Além disso, o consumo de carvão deve aumentar, em vista dos projetos de utilização das grandes reservas do país ( $32 \times 10^9$  toneladas), com implementação prevista para curto prazo [4].

A Tabela 1 mostra uma estimativa das emissões globais de CO<sub>2</sub> [5]. Por esta previsão, pode-se verificar que em 2030 o Brasil deverá apresentar duas vezes mais emissões de CO<sub>2</sub>, em comparação com aquelas relativas ao ano 2000 [6].

**Tabela 1 – Estimativa das emissões mundiais de CO<sub>2</sub>**

<b>Países</b>	<b>1971</b>	<b>2000</b>	<b>2030</b>	<b>%</b>
<b>América do Norte</b>	4.769	6.535	9.075	24
<b>EUA + Canadá</b>	4.672	6.175	8.327	<b>22</b>
<b>União Europeia</b>	3.015	3.146	3.829	<b>10</b>
<b>Japão/Austrália/Nova Zelândia</b>	900	1.513	1.701	<b>4</b>
<b>Leste Europeu</b>	2.281	2.488	3.646	<b>10</b>
<b>Rússia</b>	-	1.492	2.241	<b>6</b>
<b>Países em Desenvolvimento (*)</b>	<b>2.018</b>	<b>7.782</b>	<b>18.118</b>	<b>48</b>
<b>China*</b>	812	3.052	6.718	18
<b>Índia*</b>	203	937	2.280	6
<b>Brasil*</b>	91	303	760	2
<b>Oriente Médio*</b>	122	978	1.879	5
<b>África*</b>	266	676	1.487	5
<b>Outros*</b>	524	1.836	4.607	12
<b>Mundo</b>	<b>13.654</b>	<b>22.639</b>	<b>38.161</b>	
<b>Mega toneladas equivalentes de CO<sub>2</sub> (Mt = 1 bilhão t)</b>				

Fonte: MEUNIER, 2005 apud PIRES, 2006.

Estudos do WEC (*World Energy Council* - Conselho Mundial de Energia), sinalizam que a demanda global de energia deverá continuar a crescer acentuadamente ao longo do século XXI. A população mundial está atualmente com mais de sete bilhões de habitantes, devendo atingir 10 bilhões em 2100, o que corresponde a um crescimento populacional de cerca de 43% <sup>[7]</sup>. As projeções do WEC são de que a procura de energia primária aumentará 2 a 5 vezes até 2100. Atualmente é aceito internacionalmente que uma redução maciça das emissões de CO<sub>2</sub> é necessária para que as concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera possam ser mantidas em um nível aceitável.

As emissões globais de dióxido de carbono vão crescer de 6 Gtons por ano em 1990 para 20 Gtons por ano em 2100. Desse modo, a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> em 2100 estaria acima de 550 ppm, considerado como valor crítico. A redução das emissões de dióxido de carbono para 6 Gtons em 2100 (nível

das emissões de 1990), deverá ser seguida de uma nova redução nos anos posteriores até o valor de 2 Gtons por ano para que se garanta o estado de equilíbrio <sup>[8]</sup>. Ao longo do século XXI, no entanto, o aumento de consumo de energia em relação aos padrões atuais, deverá ser de até oito vezes nos países em desenvolvimento e de até duas vezes em países desenvolvidos.

A partir da assinatura do Protocolo de Quioto, coordenado pelo IPCC, foram criados programas de incentivo a projetos ambientalmente adequados, nos países em desenvolvimento, tais como o *Clean Development Movement* (CDM), estabelecendo-se *créditos de carbono*, para projetos envolvendo mitigação de CO<sub>2</sub>. Desde então, várias iniciativas tem sido tomadas no sentido de alcançar a redução das emissões de CO<sub>2</sub> para os níveis requeridos. As principais estratégias adotadas nesse sentido são <sup>[9][10][11]</sup>:

- Redução do nível de emissões de carbono pelo uso de fontes de energia renováveis, energia nuclear, substituição das termoelétricas a carvão por termoelétricas a gás natural, etc.
- Aumento da eficiência energética em instalações civis, rurais e industriais. Isso pode ser alcançado com a melhoria, por um lado, da eficiência no uso de energia em edifícios, aparelhos eletrônicos, veículos, etc. e adotando, por outro lado, projetos que envolvam menores quantidades de matérias primas, temperaturas e pressões mais baixas, etc.
- Seqüestro de carbono, por captura e armazenamento, ou através da reciclagem por meio de processos naturais.

Os processos de reciclagem, através de mecanismos naturais incluem o reflorestamento, a absorção através da fotossíntese nas fazendas de microalgas <sup>[12]</sup> <sup>[13]</sup> e o aumento da produtividade primária dos oceanos, através da fertilização com nitrogênio e ferro.

A biofixação do CO<sub>2</sub>, através do cultivo de microalgas, tem sido indicada como uma técnica promissora para a redução das emissões de usinas termoelétricas. Foi observado que as microalgas crescem melhor em presença do CO<sub>2</sub> emitido de termoelétricas do que na presença de CO<sub>2</sub> puro <sup>[14]</sup>. Assim é possível



associar o sequestro do CO<sub>2</sub> com a produção de biomassa algal para diversas aplicações comerciais, como a produção de biodiesel, ou produtos de elevado valor agregado <sup>[15][16][17]</sup>. Essa opção é particularmente adequada para localizações geograficamente favoráveis, tendo sido implantada, para produção em larga escala, em vários países, com operação bem sucedida especialmente em Israel e nos Estados Unidos <sup>[18][19]</sup>.

A tabela 2 mostra alguma dessas possibilidades e seus respectivos potenciais de sequestro de CO<sub>2</sub> <sup>[20][21]</sup>.

**Tabela 2 – Potencial de sequestro de carbono por tipo de recurso natural**

Recurso natural	Sequestro de CO <sub>2</sub> (t CO <sub>2</sub> ha <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> )
Oceanos	1 – 4
Lagoas	5 – 8
Reflorestamento	3 – 4
Microalgas	11 – 36,5

Fonte: Borges *et al.*, 2007

Tecnologias emergentes para geração de eletricidade, como a tecnologia NGCC (*Natural Gas Combined Cycle* - Termoelétricas em Ciclo Combinado a Gás Natural), têm o potencial de reduzir significativamente os custos de geração de energia. A substituição parcial ou completa do carvão pelo gás natural como combustível de termoelétricas é, no entanto, uma solução apenas paliativa, já que não fornece a redução de emissões de CO<sub>2</sub> necessária <sup>[22][23]</sup>.

A absorção do CO<sub>2</sub> contido nos gases de chaminé de termoelétricas é tradicionalmente realizada com a monoetanolamina (*Processo MEA*), que atende aos requisitos técnicos exigidos pelos órgãos de controle de impactos ambientais. Alguns problemas, no entanto estão ligados ao uso dessa tecnologia, tais como os elevados custos e o *footprint* das instalações, necessário para conter os elevados volumes de líquido envolvidos no processo. Atualmente a utilização de CO<sub>2</sub> industrial nos Estados Unidos é de cerca de 2% do CO<sub>2</sub> gerado a partir de usinas termoelétricas. No entanto, em cerca de 80% das aplicações, como nos produtos usados na extração de petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*) e na indústria alimentar, o CO<sub>2</sub> utilizado é rapidamente devolvido à atmosfera.

Uma opção possível para o seqüestro de CO<sub>2</sub> consiste na reciclagem do CO<sub>2</sub> gerado em instalações industriais, que seria lançado na atmosfera, através do seu uso como matéria-prima de outras unidades, para a produção de produtos de interesse comercial, como os combustíveis alternativos <sup>[24]</sup>. Biocombustíveis, como o bioetanol e o biodiesel, produzem um nível de emissões de CO<sub>2</sub> comparativamente menor que o gerado pela gasolina. Assim enquanto a gasolina emite 2,8 kg de CO<sub>2</sub>/l, o etanol, produzido a partir da cana-de-açúcar reduz o nível de emissões em 90% e o etanol de milho em 15-25% <sup>[25] [26]</sup>. Já o biodiesel obtido da transesterificação de óleos vegetais, reduz as emissões de CO<sub>2</sub> em 40 a 60 % <sup>[27][28]</sup>.

Entre os processos promissores para a reciclagem química de CO<sub>2</sub>, estão a produção de gás de síntese, hidrocarbonetos insaturados, formiato de metila, formiamidas e olefinas. Embora alguns nichos existam atualmente para uso comercial <sup>[23]</sup>, a aplicação industrial, nos padrões atuais, tem a capacidade de sequestrar apenas uma pequena fração do CO<sub>2</sub> gerado em usinas termoelétricas.

As microalgas têm uma elevada capacidade de fixação de CO<sub>2</sub>: enquanto a estimativa de sequestro de carbono por meio de reflorestamento é de 3-4 t C/ha/ano, a biofixação pelas microalgas pode chegar até 36,5 t C/ha/ano, conforme a Tabela 2. Estudos recentes, mostram que a utilização de apenas 0,3 % da área agriculturável nos Estados Unidos, para o cultivo de microalgas (com teor de óleo em torno de 50 % em relação à matéria seca), seria suficiente para atender as demandas de energia do setor de transportes do país <sup>[29][30][31]</sup>.

O uso de microalgas para redução do CO<sub>2</sub> de termoelétricas, pode ser empregado como forma de combinar a necessidade de abatimento das emissões de CO<sub>2</sub> no setor elétrico com a possibilidade de utilização de biocombustíveis no setor de transportes <sup>[32][33][34][35]</sup>. A viabilidade técnica deste método se deve ao fato das microalgas terem elevadas taxas de crescimento, comparativamente com os vegetais superiores. A tabela 3 mostra a tolerância das microalgas ao CO<sub>2</sub> injetado no cultivo <sup>[36]</sup>.

Tabela 3 – Tolerância das microalgas ao CO<sub>2</sub>.

Espécie	Concentração máx. de CO <sub>2</sub>	Referências
<i>Cyanidium caldarium</i>	100%	Seckbach et al. <sup>[37]</sup> , 1971
<i>Scenedesmus sp.</i>	80%	Hanagta et al. <sup>[38]</sup> , 1992
<i>Chlorococcum littorale</i>	60%	Kodama et al. <sup>[39]</sup> , 1993
<i>Synechococcus elongatus</i>	60%	Miyairi et al. <sup>[40]</sup> , 1995
<i>Euglena gracilis</i>	45%	Nakano et al. <sup>[41]</sup> , 1996
<i>Chlorella sp.</i>	40%	Hanagta et al. <sup>[38]</sup> , 1992
<i>Eudorina sp.</i>	20%	Hanagta et al. <sup>[38]</sup> , 1992
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	15%	Nagase et al. <sup>[42]</sup> , 1998
<i>Nannochloris sp.</i>	15%	Yoshihara et al. <sup>[43]</sup> , 1996
<i>Chlamydomonas sp.</i>	15%	Miura et al. <sup>[44]</sup> , 1993
<i>Tetraselmis sp.</i>	14%	Matsmoto et al. <sup>[45]</sup> , 1996

Fonte: Eiichi Ono and Joel L. Cuello (University of Arizona)

As microalgas com elevado poder de biofixação de CO<sub>2</sub>, apresentam um elevado teor de lipídios, o que permite um maior rendimento na produção de biogás. A tabela 4 mostra o potencial de diversas espécies para mitigação de CO<sub>2</sub> <sup>[46][47]</sup>. A tabela 5 mostra a área agrícola necessária para produção de biodiesel a partir de diferentes oleaginosas. A partir dos dados, pode-se observar que as microalgas, apresentam rendimentos de pelo menos dez vezes maior do que o referente às oleaginosas <sup>[48]</sup>.

Tabela 4 – Potencial de diversas espécies para mitigação de CO<sub>2</sub>.

Espécies de Microalgas	CO <sub>2</sub> (%)	Temp. (°C)	Produtividade da Biomass (g/L/dia)	Taxa de fixação de CO <sub>2</sub> (g/L/dia)
<i>Chlorococcum littorale</i>	40	30	-	1.0
<i>Chlorella kessleri</i>	18	30	0.087	0.163
<i>Chlorella sp. UK001</i>	15	35	-	>1
<i>C. vulgaris</i>	15	-	-	0.0624
<i>C. vulgaris</i>	Ar	25	0.040	0.075
<i>C. vulgaris</i>	Ar	25	0.024	0.3045
<i>Chlorella sp.</i>	40	42	-	1.0
<i>Dunaliella Salina</i>	3	27	0.17	0.313
<i>Haematococcus pluvialis</i>	16-34	20	0.076	0.143
<i>Scenedesmus</i>	Ar	-	0.009	0.016

<i>obliquus</i>				
<i>S. obliquus</i>	Ar	-	0.016	0.031
<i>B. braunii</i>	-	25-30	1.1	>1
<i>S. obliquus</i>	18	30	0.14	0.26
<i>Spirulina sp.</i>	12	30	0.22	0.413

Fonte: Alcaine, A. A.; Universitat Politècnica de Catalunya, 2010.

O emprego industrial da biomassa de microalgas depende basicamente de quatro medidas estratégicas: (1) Métodos eficientes de captura de CO<sub>2</sub> (MEA ou membranas, por exemplo) (2) Custo de transporte do CO<sub>2</sub> da área de captação para a área de cultivo (3) Uso de culturas intensivas de microalgas como forma de reduzir a área utilizada, e (4) Obtenção de uma gama diversificada de produtos, desde *commodities* até produtos de alto valor agregado <sup>[49][50][51]</sup>. Neste contexto a viabilidade econômica e a redução dos impactos ambientais a níveis ótimos podem ser alcançadas dentro da estratégia de captura de carbono e sequestro industrial (CCIS – *Carbon Capture and Industrial Sequestration*).

**Tabela 5 – Área Agrícola Requerida para Cultivo de Oleaginosas e Microalgas .**

Cultivo	Rendimento de Óleo (L/ha)(*)	Área Requerida (Mha)(*)
Milho	172	1540
Grão de Soja	446	594
Canola	1190	223
Pinhão Manso ( <i>Jatropha curcas</i> )	1892	140
Coco	2689	99
Óleo de palma	5950	45
Microalga (70% óleo/biomassa)	136900	2
Microalga (30% óleo/biomassa)	58700	4,5

(\*) Área de cultivo requerida para a produção de 50% do diesel consumido nos EUA.

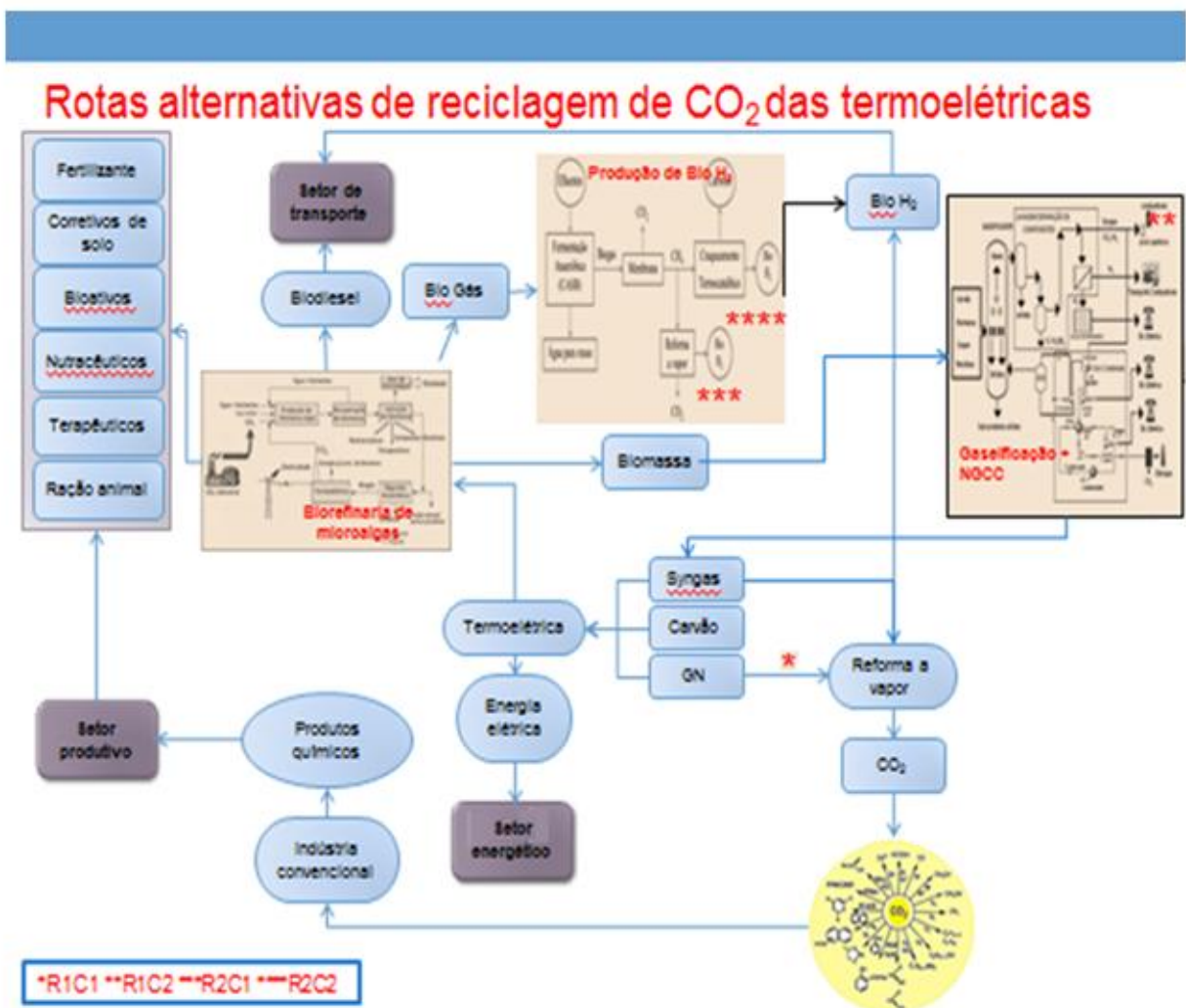
Fonte: Monteiro, J. G. M.; UFRJ, TPQBq – EQ, 2009.

A integração entre processos emissores de CO<sub>2</sub> e processos que utilizam o CO<sub>2</sub> como matéria-prima está inserida no conceito de *Ecologia Industrial*, segundo o qual as atividades industriais podem ser consideradas como ecossistemas nos quais as etapas de produção equivalem a níveis tróficos, formando redes de

conexões cíclicas<sup>[52]</sup>. Nestes sistemas, o resíduo de uma indústria pode ser usado como matéria-prima de outra, de modo que o impacto ambiental do sistema ampliado seja o mínimo possível.

No mundo todo, vários exemplos usando esse conceito começam a surgir, sendo o complexo agroquímico de Kalundborg, na Dinamarca, uma referência dentre outros projetos desse tipo. No Brasil, pode-se constatar que a região Nordeste dispõe de condições climáticas ótimas para a implantação desse tipo de tecnologia, tendo como base a produção e o aproveitamento da biomassa algal<sup>[53]</sup>. A figura 1 abaixo representa o conceito de *Ecologia Industrial* aplicado a complexos industriais ressaltando as rotas tecnológicas para avaliação das possibilidades de redução das emissões de CO<sub>2</sub> de termoeletricas selecionadas nesse trabalho.

**Figura 1 - Ecologia Industrial aplicada a complexos industriais envolvendo Termoeletricas.**



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Realizar avaliação científica e técnica do potencial de uso de determinadas rotas tecnológicas para reciclagem das emissões de CO<sub>2</sub> em termoelétricas a gás natural ou carvão conforme indicado abaixo.

- (a) Utilizando o gás natural para produzir gás de síntese a ser usado diretamente para a produção de eletricidade.
- (b) Utilizando os gases de combustão da termoelétrica para o cultivo de microalgas e o processamento da biomassa obtida para a produção de gás de síntese.
- (c) Utilizando os gases de combustão para o cultivo de microalgas e o processamento da biomassa obtida para a produção de biohidrogênio.

A partir dessa avaliação procura-se estabelecer um processo que permita amenizar o problema do aquecimento global, apresentando ao mesmo tempo, a possibilidade de melhorar as condições sócio-econômicas da região nordeste. Para isso o processo deve apresentar características específicas apresentadas no item 3.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- (a) Realizar a simulação computacional, dos processos de reciclagem de CO<sub>2</sub> por meio das rotas citadas no item 2.1.
- (b) Realizar avaliação econômica preliminar da rota tecnológica de maior potencial técnico (R2C2) dentre as rotas citadas no item 2.1.
- (c) Avaliar a contribuição do carbono produzido como subproduto pela rota R2C2 para a economicidade dessa rota.



### 3. JUSTIFICATIVAS

- a) Necessidade de redução do impacto ambiental causado pelo efeito estufa devido às emissões de CO<sub>2</sub> originadas principalmente pelas termoelétricas.
- b) Obtenção de um melhor rendimento energético de termoelétricas pelo aproveitamento das emissões de CO<sub>2</sub> para a produção de gás de síntese ou outros produtos químicos de valor agregado.
- c) Avaliação da contribuição da biomassa como fonte para a produção do gás de síntese ou outros produtos químicos.
- d) Avaliação da contribuição da biomassa como fonte para a produção de biohidrogênio.
- e) Identificação de uma rota que apresente as características citadas no item 2.1, quais sejam:
  - Geração descentralizada de energia, propiciando a redução do uso de lenha de comunidades, especialmente de comunidades carente do nordeste, através de aproveitamento de recursos materias disponíveis de baixo custo (efluentes poluídos, água salobra, terras impróprias para a agricultura, energia eólica e solar).
  - Redução dos custos de produção de alimentos pelo aumento da produtividade no cultivo de peixes e camarões através do uso de rações produzidas adequadamente a partir do cultivo de microalgas.
  - Possibilidade de reuso de água para consumo ou irrigação a partir de mananciais poluídos ou com alta salinidade.
  - Redução do percentual de uso de terras agriculturáveis para fins de produção de energia, em relação a parcela destinada a produção de alimentos.



## 4. REVISÃO DE LITERATURA.

### 4.1 Produção de Biomassa a partir do Cultivo de Microalgas

Microalgas são organismos unicelulares que possuem relevada eficiência de conversão da luz solar em biomassa. Elas são encontradas nos mais diversos ecossistemas aquáticos, apresentando uma grande diversidade biológica. Devido a características peculiares de cada espécie, o sistema de cultivo de microalgas deve ser realizado, observando-se o meio mais adequado para o cultivo de determinada espécie. Os sistemas de cultivo mais empregados são os fotobiorreatores e as piscinas de produção.

No projeto de sistemas de cultivo o principal parâmetro a ser considerado é a distribuição de radiação e  $\text{CO}_2$  no interior do meio de cultivo, que deve ser a mais uniforme possível. Para isso devem ser levados em conta aspectos físicoquímicos, fluidodinâmicos e biológicos, bem como selecionadas e dimensionadas as operações de pré e pós-processamento da biomassa algal <sup>[32]</sup>. O cultivo de microalgas apresenta uma série de vantagens do ponto de vista técnico e econômico quando comparado com as culturas de vegetais superiores: custos potencialmente mais baixos, maior eficiência fotossintética e maior capacidade de fixação de  $\text{CO}_2$ . Outras características interessantes são a possibilidade de uso de terras de baixo valor econômico e de água salobra, imprestável para culturas convencionais. Além disso, pode ser usado como meio de cultivo, efluentes industriais ricos em matéria orgânica<sup>[54] [55]</sup>.

Algumas propriedades são desejáveis em microalgas cultivadas com a finalidade de fixação do  $\text{CO}_2$ , tais como: tolerância a altas variações de temperatura e salinidades, resistência à fotoinibição, elevada taxa de crescimento, boa eficiência fotossintética, grande volume celular, resistência a organismos patológicos e predatórios, não produção de metabólitos tóxicos, não aderência às paredes do reator, tolerância a altas concentrações de  $\text{CO}_2$  e existência de princípios ativos de alto valor comercial <sup>[56] [57]</sup>.

Sob o ponto de vista metodológico, a produção de biomassa a partir de microalgas pode ser dividida em três etapas: (a) cultivo, (b) separação da dispersão de microalgas e (c) secagem.

Durante a etapa de crescimento, a população de algas cresce até que a densidade de células atinja o valor de saturação (taxa de crescimento aproximadamente igual a taxa de mortalidade). A produtividade (medida como peso da biomassa por unidade de área por unidade de tempo) e a composição das microalgas dependem das condições de operação do sistema de cultivo: pH, temperatura, salinidade, disponibilidade de nutrientes e CO<sub>2</sub>, aeração e taxa de insolação.

A separação da biomassa formada do meio extracelular, composto principalmente de água, é uma etapa tecnicamente difícil. As operações normalmente utilizadas nessa etapa, tais como centrifugação e microfiltração, são procedimentos de alto custo, o que limita a possibilidade de viabilidade econômica do processo. Alternativas mais baratas podem, no entanto, ser utilizadas tais como a autofloculação ou a floculação eletromagnética.

Após separada do meio aquoso a “pasta” de biomassa tem ainda um teor de umidade muito alto para as condições de armazenamento do produto. Para a secagem da biomassa, os processos mais eficientes são o *spray dry* e a liofilização, entretanto, o uso de energia solar é extremamente desejável. No processo de *spray dry* a pasta é transformada em um jato disperso, que passa em contracorrente com o ar quente e seco, perdendo assim toda sua umidade. Estes sistemas são, no entanto, muito caros, podendo ser substituídos por outros economicamente mais viáveis, tais como processos que utilizam energia solar e eólica.

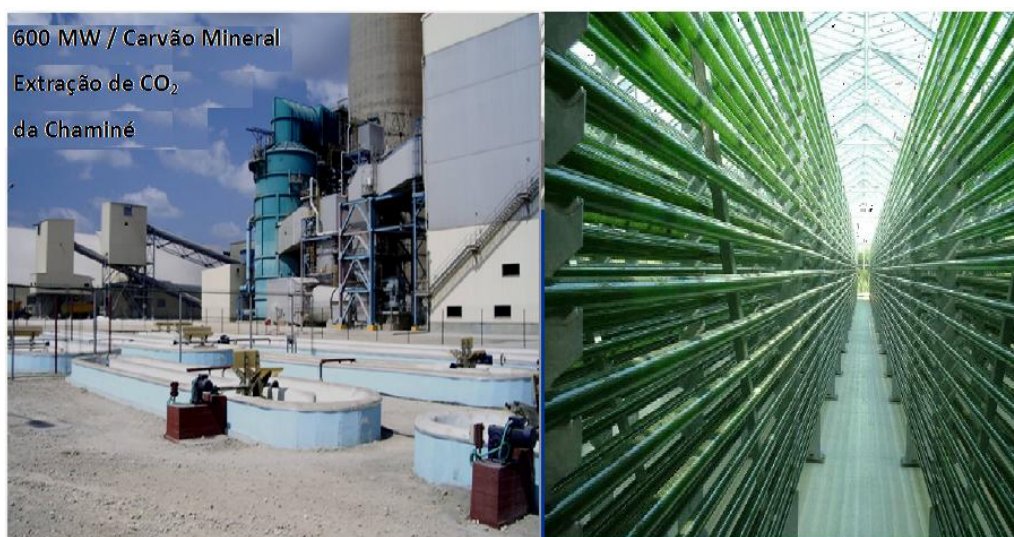
Os fotobiorreatores consistem em sistemas fechados providos de iluminação artificial e com a possibilidade de controle e automação das condições de operação. Estes sistemas permitem um melhor uso do espaço vertical, aumentando a área sujeita à iluminação e reduzindo o *footprint* do sistema. Essas condições possibilitam o emprego de culturas com alta densidade celular, o que acarreta uma maior produtividade. Os fotobiorreatores atingem taxas de produção de até 5 g de biomassa por litro por dia, enquanto a produtividade média de piscinas é de cerca de 92 % menor<sup>[58]</sup>.

Em todo o mundo, o esforço de desenvolvimento de fotobiorreatores está em fase de pesquisa, sendo ainda muito pouco utilizados em escala industrial. Alguns poucos exemplos de fotobiorreatores em operação comercial, são o sistema tubular da *Mera Pharmaceuticals* <sup>[59]</sup> para a produção de astaxantina, a partir do *Haematococcus pluvialis*, no Havaí e o reator vertical de canaletas da *Valcent*, para

a produção de óleos vegetais, como matéria prima do biodiesel, no Texas, Estados Unidos.

As pesquisas nessa área indicam a possibilidade de utilização dos fotobiorreatores para o cultivo de microalgas em escala comercial, numa perspectiva de médio a longo prazo. A Figura 2 mostra exemplos da utilização industrial bem sucedida de piscinas de produção, em Israel e de fotobiorreatores, na Alemanha.

**Figura 2 – Aplicações industriais de Piscinas de Produção em Israel (à esquerda) e Fotobiorreatores na Alemanha (à direita).**



Fonte: Ben-Amotz, Seambiotic, NASA, 2008 (esq.); Steinberg, Roquette GmbH, Klötze, Germany 1999 (dir.).

As principais microalgas cultivadas comercialmente e os princípios ativos obtidos são mostrados na tabela 6.

**Tabela 6 – Principais microalgas cultivadas comercialmente e os princípios ativos obtidos.**

Microalga	Gênero	Princípio Ativo
<i>Chlorella</i>	Chlorophyceae	Suplementos alimentares
<i>Arthrospira</i>	Cyanophyceae	
<i>Dunaliella Salina</i>	Chlorophyceae	Betacaroteno
<i>Haematococcus pluvialis</i>		Astaxantina

<i>Chaetoceros spp.</i>	Bacillariophyceae	
<i>Isochrysis spp.</i>	Haptophyceae	
<i>Rhodomonas spp.</i>	Cryptophyceae	Ração na aquicultura
<i>Tetraselmis spp.</i>	Prasinophyceae	
<i>Arthrospira spp.</i>	Cyanophyceae	
<i>Isochrysis spp.</i>	Chlorophyceae	PUFA das famílias Ômega-3 e
<i>Phaeodactylum tricornerutum</i>	Bacillariophyceae	Ômega-6
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	Dinophyceae	
<i>Porphyridium cruentum</i>	Rhodophyceae	

Fonte : Borges, F. C.; UFRGS, 2010.

Os parâmetros mais importantes que regulam o crescimento das microalgas são: quantidade e qualidade de nutrientes, luz, pH, aeração, salinidade e temperatura <sup>[60][61][62]</sup>. Os valores ótimos dos parâmetros, bem como os intervalos de tolerância para uma espécie específica são apresentados na tabela 7.

**Tabela 7 – Intervalos de tolerância e valores ótimos dos parâmetros de cultivo de microalgas.**

Parâmetros	Intervalo	Valor Ótimo
Temperatura	16-27	18-24
Salinidade	12-40	20-24
Intensidade de luz (lux)	1.000-10.000 (depende do volume e densidade)	2.500-5.000
Fotoperíodo (claro, escuro, horas)		16:8 (mínimo) 24:0 (máximo)
Ph	7-9	8,2-8,7

Fonte : Coutteau, P.; LAARC, Univ. of Gent, Belgium, 1996.

#### **4.2 Ciclo Combinado a Gás Natural (*Natural Gas Combined Cycle - NGCC*)**

NGCC é uma tecnologia desenvolvida para implementação em usinas termoeletricas, em que o gás natural é usado para a produção de gás de síntese (Syngas).

Nesse processo, o gás natural é “queimado” na turbina de combustão, sendo a corrente gasosa processada e purificada para alimentar a turbina a vapor. O

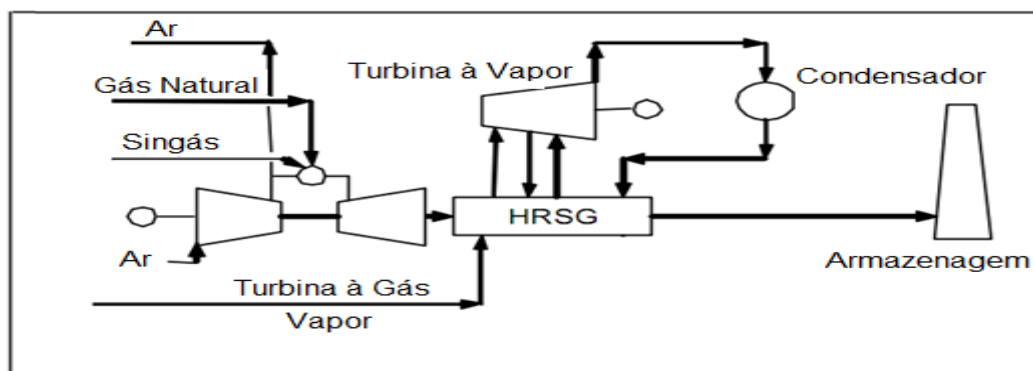
calor excedente gerado na turbina de combustão é aproveitado na turbina a vapor, onde ocorrem as reações de reforma a vapor e o gás de síntese é produzido [32]. Esse gás, contendo em torno da metade da densidade de energia do gás natural, pode ser usado então, como corrente de entrada da turbina a gás, para produzir eletricidade adicional.

Para melhorar a eficiência do processo de geração de vapor é utilizado o conteúdo calórico dos gases de escape da turbina de combustão por meio de um sistema de recuperação de calor (*Heat Recovery Steam Generator* - HRSG). O vapor aí produzido é então introduzido em uma turbina a vapor, para geração de mais energia.

A tecnologia NGCC permite uma redução significativa das emissões de CO<sub>2</sub> sendo, portanto, sua implementação importante para o cumprimento das normas regulamentares sobre restrições das emissões de poluentes pelas usinas termoelétricas [63][64][65][66]. A Figura 3 mostra uma representação esquemática de uma planta NGCC.

Entre as aplicações do gás de síntese na indústria química podem ser citadas a sua utilização como intermediário na criação do gás natural sintético (SNG) e na produção de amoníaco e metanol [67]. O gás de síntese é também utilizado na preparação de combustíveis ou lubrificantes sintéticos por meio da síntese de Fischer – Tropsch. Sua principal aplicação industrial é a síntese de hidrogênio por meio das reações de reforma a vapor. Nesse processo, são utilizados como métodos de purificação da corrente gasosa produzida, unidades de troca de pressão (*Pressure Swing adsorção* – PSA), absorção com aminas ou uso de reatores de membrana. Entre os vários métodos de produção, os mais importantes são: a reforma a vapor do gás natural ou de hidrocarbonetos líquidos e a gaseificação do carvão, biomassa ou resíduos [68] [69] [70][71].

**Figura 3 – Fluxograma da tecnologia NGCC de termoeletricas.**



Fonte: Robert Geosits, Bechtel Corporation, Houston, TX, USA, 2005

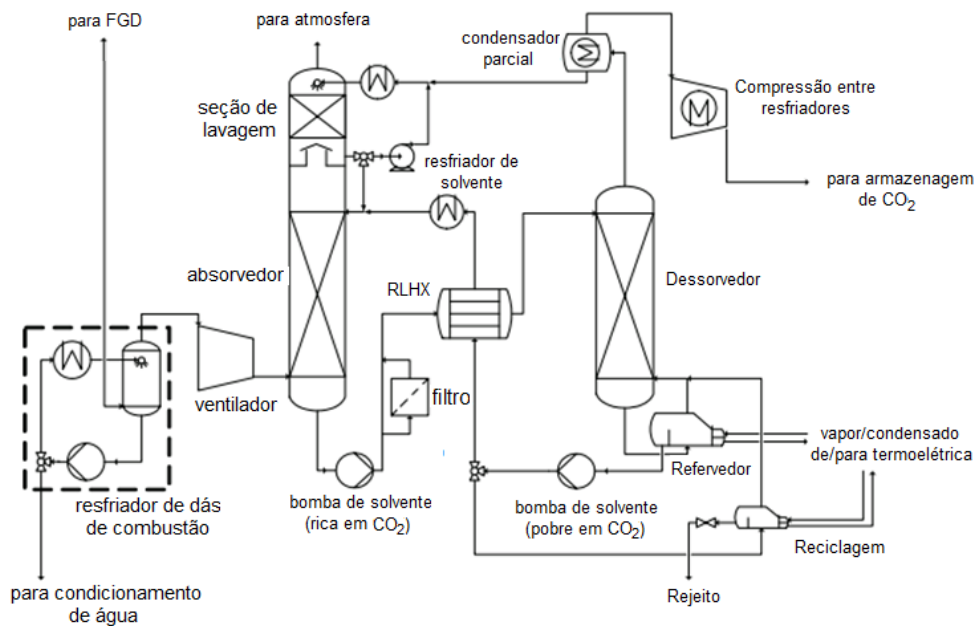
### 4.3 Processo MEA de absorção de CO<sub>2</sub>

A monoetanolamina (MEA) é frequentemente usada em aplicações de larga escala na captura pós-combustão de CO<sub>2</sub> em centrais termoeletricas a carvão [72]. No processo MEA, os gases de combustão são introduzidos na parte inferior da coluna de absorção, a uma temperatura de 40 °C, e cruza em contracorrente com a corrente composta pela solução de MEA reciclado proveniente do topo do absorvedor. O CO<sub>2</sub> é absorvido a medida que a solução de MEA flui para baixo, saindo na parte inferior do absorvedor, enriquecida em CO<sub>2</sub>. Na etapa de regeneração, o solvente é evaporado e separado do CO<sub>2</sub> através de “lavagem”. por meio de vapor em contracorrente. Uma taxa de refluxo de 3 % é assumida na etapa de lavagem. Em um trocador de calor em contracorrente (Rich-Lean Heat Exchanger - RLHX), calor sensível é transferido para a solução rica em MEA. A solução rica pré-aquecida segue para a coluna de dessorção, onde o CO<sub>2</sub> é separado. O produto de topo da coluna de dessorção (principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) flui para um condensador parcial, onde o gás é resfriado e a água condensada. O vapor de CO<sub>2</sub> segue então para o compressor antes de ser armazenado. O refeedor fornece calor para a dessorção do CO<sub>2</sub> por condensação da corrente de vapor de baixa pressão da usina termoeletrica [32].

A integração de um processo de captura e compressão de CO<sub>2</sub> em centrais termoeletricas tem como desvantagem a redução da potência produzida. Isto se dá por três razões: (i) A extração de vapor para a regeneração da solução de

dessorção leva a uma redução na quantidade de vapor gerado na turbina de baixa pressão e, portanto a uma redução na energia total produzida; (ii) A utilização de grandes quantidades de água no processo de captura torna necessária a instalação de sistemas adicionais de resfriamento. As bombas adicionais de água de refrigeração requerem consumo extra de eletricidade, o que reduz a potência líquida gerada na usina; (iii) bombas e injetores no processo de captura e na compressão da corrente de CO<sub>2</sub> consomem outra parcela de potência da unidade termoelétrica [73]. Na figura 4 é mostrado um diagrama esquemático do processo MEA.

**Figura 4 – Fluxograma do processo MEA.**



Fonte: Oexmann, J.; Hamburg University of Technology, Hamburg, Germany, 2009.

#### 4.4 Fermentação anaeróbica

A digestão anaeróbica consiste em uma sequência de reações bioquímicas pelas quais os microrganismos decompõem a matéria orgânica, na ausência de oxigênio com a produção de moléculas com estruturas mais básicas.

As populações de microrganismos anaeróbicos necessitam tipicamente de um longo período de tempo para se aclimatar e produzir uma decomposição eficiente. Por esta razão, é comum a inoculação de microrganismos anaeróbicos no

biodigestor, a partir de populações pré-existentes, em um processo conhecido como sementeira do digestor. Isso geralmente é conseguido com a adição de lodo previamente tratado.

O processo de digestão anaeróbica ocorre em quatro etapas principais: (1) hidrólise, (2) acidogênese, (3) acetogênese e (4) metanogênese.

O processo de fermentação bacteriana começa com a hidrólise do substrato. Nesta etapa, polímeros orgânicos (hidratos de carbono, proteínas e lípidos) que compõem o substrato são convertidos em açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, respectivamente, que estarão então, disponíveis para a ação de outros tipos de bactéria.

Bactérias acidogênicas atuam então, sobre esses compostos, convertendo-os em moléculas de dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e ácidos orgânicos.

Após essa etapa, bactérias acetogênicas transformam os ácidos orgânicos em ácido acético, que juntamente com a amônia, o hidrogênio e o dióxido de carbono acrescentam ao substrato os componentes adequados para a ação das bactérias metanogênicas. Essas bactérias produzem então metano e dióxido de carbono.

A formação de metano é sensível tanto a valores elevados, quanto a valores baixos de pH, sendo o intervalo ótimo de pH entre 6,5 e 8. O material não degradado, constituído de resíduos indigeríveis e células bacterianas mortas, pode ser aproveitado para uso como fertilizante <sup>[74]</sup>.

A equação simplificada para o processo acima descrito é apresentada a seguir<sup>[75]</sup>:



Na Figura 5, é apresentado um diagrama esquemático das etapas de digestão anaeróbica .

A digestão anaeróbica é utilizada para fins industriais ou domésticos na gestão de resíduos e produção de energia. Tradicionalmente, esse processo faz parte do tratamento de esgoto e resíduos industriais e como parte do tratamento de resíduos sólidos, reduzindo a emissão do gás de aterro para a atmosfera.



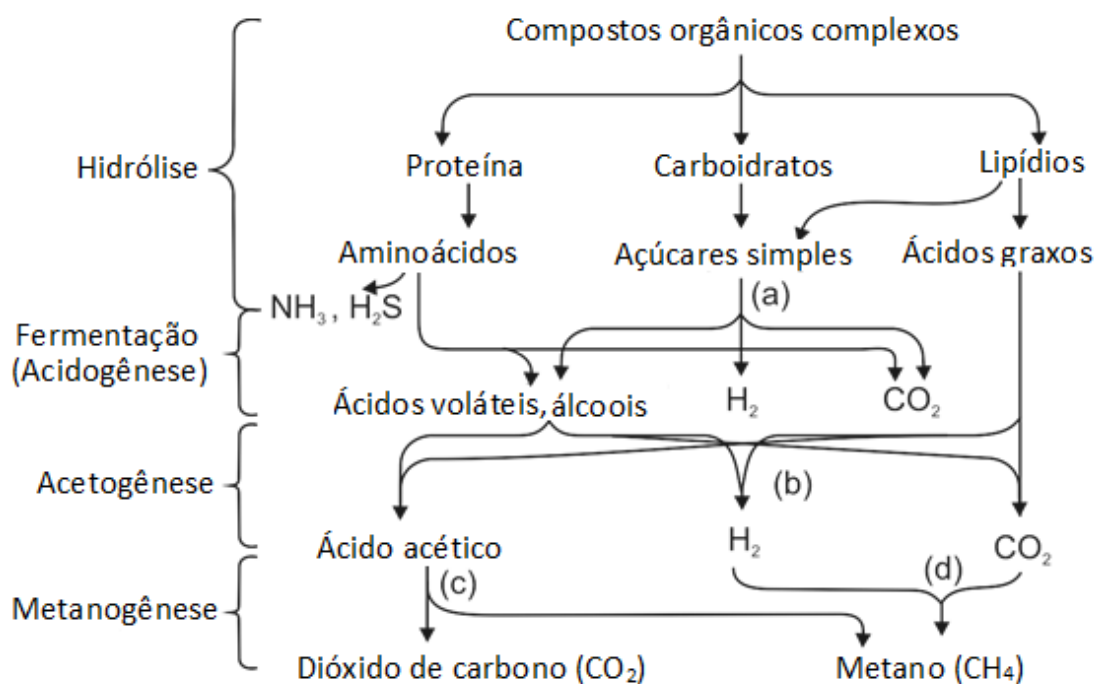
A digestão anaeróbica é também amplamente utilizada como fonte de energia renovável. O processo produz biogás, composto por metano, dióxido de carbono e traços de outros gases. Este biogás pode ser utilizado diretamente em substituição aos combustíveis fósseis em aplicações tais como o emprego como gás de cozinha. O efluente do fermentador, rico em nutrientes pode ser utilizado como fertilizantes.

Os reatores anaeróbicos podem ser projetados para funcionar com diferentes configurações: sistemas em batelada ou contínuos; sistemas mesófilos ou termófilos e sistemas com alto teor de sólidos ou baixo teor de sólidos <sup>[76] [77] [78] [79] [80]</sup>.

Em sistemas de uma única etapa, todas as reações ocorrem dentro do mesmo espaço no reator. A utilização de uma única etapa reduz os custos de construção, mas resulta em menor controle das reações que ocorrem no interior do sistema. Durante as primeiras etapas da fermentação anaeróbica, a produção de ácidos reduz o pH do reservatório, dificultando a ação das bactérias metanogênicas que trabalham em valores de pH em torno de 7. Assim, a resposta biológica do sistema é o resultado da concorrência direta de diferentes espécies de bactéria. Em um sistema de digestão em duas ou mais etapas, câmaras de digestão são usadas separadamente para obter o máximo controle sobre as comunidades bacterianas no interior do digestor <sup>[81][82]</sup>.

O tempo de retenção hidráulica (TRH) em um fermentador anaeróbico varia com a quantidade, o tipo de matéria-prima, a configuração e as condições de operação do sistema. No caso da digestão termofílica em uma única etapa, o valor de TRH é de cerca de 14 dias. Na digestão mesofílica em duas etapas, o TRH varia entre 15 a 40 dias <sup>[83][84]</sup>.

**Figura 5 – Etapas envolvidas na digestão anaeróbica.**



Fonte: Sam-Soon, P.A.L.N.S. et al., 1987, apud Oliva L. C. H. V. (1992).

A complexidade técnica do processo de *scale-up*, os custos elevados e a baixa eficiência do processo limitam a aplicação industrial da tecnologia de fermentação anaeróbica em reatores convencionais para o tratamento de efluentes em larga escala.

Uma concepção mais avançada de reatores anaeróbicos são os reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*), que são reatores contínuos constituídos por um tanque vertical contendo uma manta de lodo.

O efluente entra pela base do reator em um fluxo ascendente provocando a dispersão do material da manta, na forma de grânulos que se distribuem espacialmente no interior do reator a medida que aumentam de tamanho. As reações de decomposição anaeróbica ocorrem com elevada eficiência na superfície dos grânulos <sup>[84]</sup>.

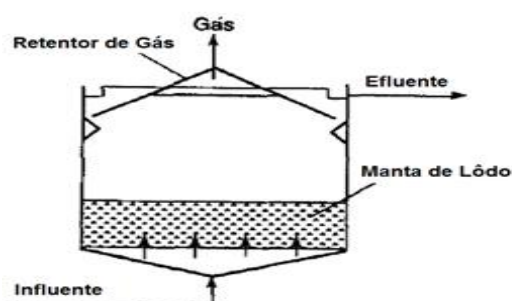
No caso da digestão mesofílica em reatores UASB, o TRH pode variar de 1 hora a 1 dia, e o tempo de retenção de sólidos em até 90 dias <sup>[85][86][87][88]</sup>.

A questão mais importante quando se considera a aplicação de sistemas de digestão anaeróbica é a matéria-prima para o processo. Quanto maior a digeribilidade do material melhor o rendimento de produção de biogás.

Materiais lignocelulósicos não são degradados facilmente na digestão anaeróbica, sendo neste caso, utilizados organismos anaeróbicos específicos ou realizado um prétratamento a alta temperatura para quebrar a estrutura da lignina.

Materiais como hidrocarbonetos e açúcares degradam facilmente, enquanto que outros, como celulose e hemicelulose, levam um longo tempo para sofrer degradação <sup>[88][89]</sup>. A Figura 6 mostra a operação de um reator UASB.

**Figura 6 – Reator de fermentação anaeróbica UASB (reator de manta de lodo com fluxo ascendente).**



Fonte: Abbasnezhad, H.; University of Alberta, Edmononton, Canada, 2010.

A tabela 8 abaixo apresenta a composição típica do biogás obtido por fermentação anaeróbica.

**Tabela 8 – Composição típica do biogás.**

Componente	Teor (%)
Metano (CH <sub>4</sub> )	50-75
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	25-50
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	0-10
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	0-1
Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	0-3
Oxigênio	0-2

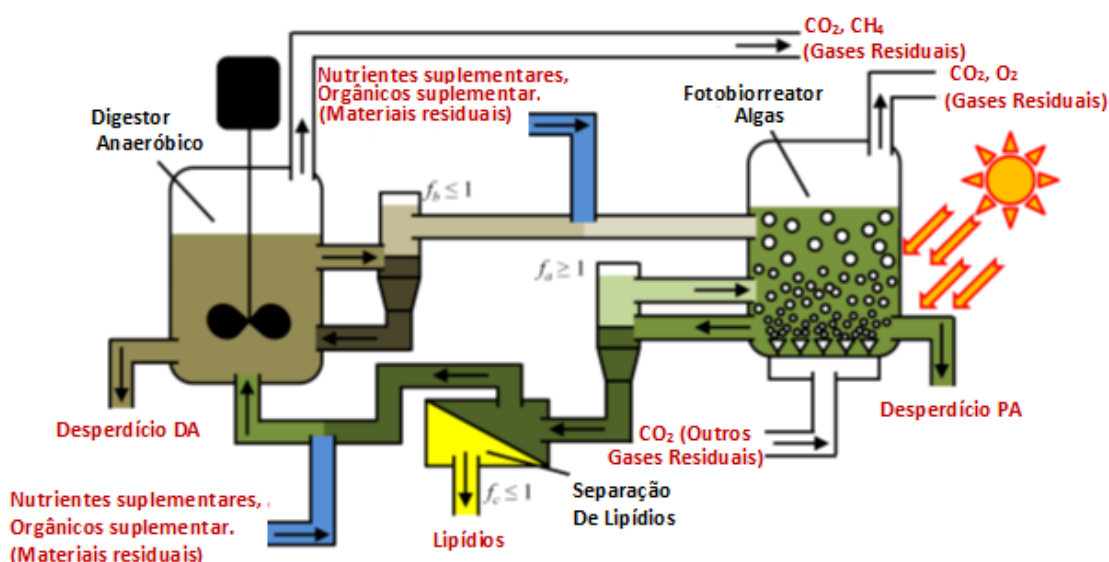
Fonte: Basic Information on Biogas, [www.kolumbus.fi](http://www.kolumbus.fi).

#### 4.4.1 Fermentação anaeróbica de microalgas

A digestão anaeróbica da biomassa algal, com a finalidade de geração de energia, foi inicialmente estudada por Golueke *et al.* que observou problemas característicos na digestão de microalgas: difícil digeribilidade e baixa eficiência de degradação<sup>[90][91][92][93][94]</sup>.

Apesar desses primeiros resultados negativos, a fermentação anaeróbica de microalgas têm se desenvolvido ao ponto de se tornar uma tecnologia potencialmente viável para a produção de biocombustíveis<sup>[95]</sup>. Entre as rotas tecnológicas mais promissoras para este fim, tem sido proposto o cultivo de microalgas em águas residuais de instalações agrícolas e industriais, seguido da fermentação anaeróbica da biomassa algal produzida. Isto permite a redução dos impactos ambientais e dos custos com a reutilização no cultivo dos efluentes ricos em nutrientes. Esta tecnologia permite a utilização conjugada de fotobiorreatores e digestores anaeróbicos para produção de biogás a partir de microalgas<sup>[96]</sup>. Um diagrama representativo do processo é mostrado na Figura 7.

**Figura 7 – Fluxograma conceitual do processo de cultivo de microalgas combinado com a digestão anaeróbica**



Fonte: Cameron, E. T.; University, Ontario, Canada, 2010.

Neste processo, o CO<sub>2</sub> é continuamente alimentado no fotobiorreator depois da adição de nutrientes necessários tais como nitrogênio inorgânico e

fósforo. Esta corrente de alimentação é então utilizada pelas microalgas para realizar a fotossíntese e produzir biomassa. A biomassa assim produzida é por sua vez, usada para obtenção de lipídios que podem ser empregados, por exemplo, para a produção de biodiesel. Para esta finalidade, algumas espécies de microalgas podem ser forçadas a produzir lipídios em excesso pela aplicação fatores estressantes, tais como a limitação de nitrogênio ou o excesso de ferro <sup>[97][98][99][100]</sup>.

Neste processo, a biomassa obtida é separada continuamente no fotobiorreator e o lipídio extraído é enviado para uma unidade de transesterificação para produção de biodiesel. O material remanescente é então conduzido ao biodigestor, onde os componentes orgânicos são transformados nas suas formas inorgânicas, enquanto que o carbono orgânico é convertido em biogás. O metano é separado e purificado da corrente produto antes de ser armazenado para futura utilização como fonte de energia <sup>[101]</sup>.

Outros nutrientes presentes no efluente do digestor seguem de volta para o fotobiorreator, onde servem para proporcionar os nutrientes necessários para o cultivo de microalgas, podendo o excesso ser usado como fertilizante ou ração animal. Do mesmo modo, o CO<sub>2</sub> produzido pela digestão anaeróbica é reciclado de volta para o fotobiorreator.

A digestão anaeróbica requer difíceis requisitos operacionais para o tratamento de águas residuais. No entanto, os benefícios da obtenção adicional de fertilizantes, bem como a geração de uma fonte de energia secundária (biometano), podem tornar viável o processo de produção de biocombustíveis a partir de microalgas usando o sistema integrado.

Recentemente, vários estudos foram realizados nesse sentido com resíduos de biomassa algal <sup>[102][103][104][105][106]</sup>. Estes estudos têm demonstrado que tanto o desenvolvimento de fotobiorreatores mais eficientes, quanto o de melhores projetos conceituais do sistema integrado, pode tornar possível a aplicação deste método em escala industrial.

Para isso são apontadas algumas melhorias necessárias ao processo: (1) Pré-tratamento químico ou térmico da biomassa algal, com o conseqüente aumento do rendimento de produção de biogás, (2) Produção concomitante de biohidrogênio a partir de microalgas e (3) Melhoria do rendimento de produção de biomassa algal bem como do teor de lipídios <sup>[107][108]</sup>.

O impacto destes resultados sobre a implantação em larga escala desta tecnologia é altamente dependente de estudos de modelagem matemática adequados. Estes estudos irão permitir a previsão do comportamento do sistema, fornecendo uma compreensão mais completa dos processos subjacentes e possibilitando o desenvolvimento de métodos mais eficientes de otimização e controle do processo.

#### **4.5 Produção de hidrogênio**

Os métodos de produção de hidrogênio podem ser classificados de acordo com as matérias-primas utilizadas: combustíveis fósseis, água e biomassa.

Os principais processos de produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis são: reforma do gás natural, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, e gaseificação do carvão.

A eletrólise é o método mais conhecido para a obtenção de hidrogênio e usa água como matéria prima. O método consiste na separação entre hidrogênio e oxigênio na molécula de água, após aplicação de uma corrente elétrica. A desvantagem desse método é o elevado consumo de energia e o baixo rendimento, da ordem de 25 %. Atualmente, apenas 1% da produção mundial de hidrogênio é obtido a partir da eletrólise da água <sup>[109]</sup>.

Os principais métodos biológicos para a produção de hidrogênio são: biofotólise (algas e cianobactérias); fotodegradação dos compostos orgânicos (bactérias fotossintéticas); fermentação de compostos orgânicos (bactérias fermentativas) e sistemas híbridos. Estes processos estão em fase de pesquisa e apresentam obstáculos tecnológicos para aplicação em escala industrial <sup>[110]</sup>.

##### **4.5.1 Produção industrial de hidrogênio**

A indústria automotiva tem realizado um grande esforço para o desenvolvimento de veículos a célula de combustível, com a previsão da produção em série de carros movidos a biohidrogênio, antes do final desta década.

O biohidrogênio poderia, pelo menos teoricamente, ser uma solução definitiva para o problema da poluição ambiental e do efeito estufa, substituindo os

combustíveis fósseis <sup>[111]</sup>. No entanto, a produção de biohidrogênio ainda precisa superar alguns problemas técnicos: os métodos de produção são caros e não há tecnologia para a produção de uma forma "limpa".

O método mais comumente utilizado para a produção de hidrogênio em escala industrial é a reforma a vapor do gás natural. A principal razão para isto é que o gás natural é abundante, estando disponível em quase todas as regiões do mundo. Nos processos mais utilizados em escala industrial, o hidrogênio é produzido a partir de combustíveis fósseis. Processos em fase de pesquisa como o craqueamento termocatalítico do gás natural e a gaseificação do carvão acoplado a eletrólise em elevada temperatura, podem vir a ter aplicação industrial a médio e longo prazo <sup>[112]</sup>.

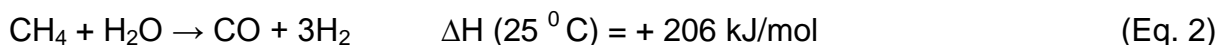
#### 4.5.1.1 Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano consiste na reação do metano com o vapor d'água a temperaturas elevadas (700-1100 °C) em uma superfície catalítica com a produção de gás de síntese composto basicamente pela mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Obtem-se por esse método, elevadas taxas de conversão (70-80 %). As reações de reforma são realizadas a altas pressões (~20 atm), embora sejam favorecidas por condições de baixa pressão. Isto ocorre porque em altas pressões, o hidrogênio é um produto mais facilmente armazenável, um fator economicamente importante.

Uma das complicações do processo de reforma é a formação durante o processo de carbono, que atua como um veneno do catalisador. Para solucionar esse problema, vapor d'água em excesso é utilizado de modo a facilitar a remoção do carbono da superfície do catalisador. Com esse procedimento consegue-se obter ainda mais hidrogênio pela reação de deslocamento (*Water Gás Shift – WGS*) entre o vapor d'água em excesso e o monóxido de carbono. Através desta reação, dióxido de carbono é produzido e usado também para aplicação industrial <sup>[113]</sup>.

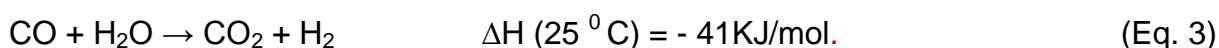
A reforma a vapor do metano pode ser descrita como uma sequência das seguintes etapas: (a) produção do gás de síntese, (b) reação de *gas shift* e (c) purificação da corrente de gás gerada.

O gás de síntese é produzido pela reação do metano com vapor de água:



Essa reação é endotérmica, com entalpia-padrão de reação igual a +206 kJ/mol .

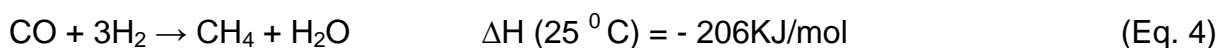
Na reação de *gas shift*, mais vapor é adicionado ao sistema produzindo o deslocamento desejado da reação:



Esta reação é levemente exotérmica com entalpia-padrão igual a 41 KJ/mol.

Os métodos mais comumente utilizados para a purificação do gás de síntese, produzido por reforma a vapor, são: (1) processo MEA, que usa a monoetanolamina como solvente para captura do CO<sub>2</sub>, (2) reatores de membrana e (3) adsorvedores, como o carvão ativado.

O monóxido de carbono obtido no processo é combinado com hidrogênio, em uma reação de formação de metano:



Essa reação é fortemente exotérmica, por isso a resistência térmica do material do reator deve se manter em torno 925 °C <sup>[114]</sup>.

Com o objetivo de reduzir ao mínimo a concentração de metano no gás produzido, as seguintes condições são tipicamente utilizadas: razão vapor : carbono igual a 3:5, temperatura de operação de cerca de 850 °C e pressões de até 508 psi.

A composição típica (em % volume) do gás de síntese a 105 psig, na saída do reator de reforma é mostrado na tabela 9.

A corrente gasosa produzida no reator de reforma segue para uma unidade de recuperação de calor e então, alimenta o reator de *gas shift* <sup>[115][116]</sup>. Os gases resultantes passam então, através de unidades de purificação, para a remoção do CO<sub>2</sub>, do monóxido de carbono e de outras impurezas residuais.

Os processos mais comumente utilizados para a purificação do gás de síntese, produzido por reforma a vapor, são: (1) processo MEA, que usa a monoetanolamina como solvente para captura do CO<sub>2</sub>, (2) reatores de membrana e (3) adsorvedores, como o carvão ativado.



**Tabela 9 – Composição típica do gás de síntese.**

Componente	Volume %
H <sub>2</sub>	74
CO	18
CO <sub>2</sub>	6
CH <sub>4</sub>	2
Total	100

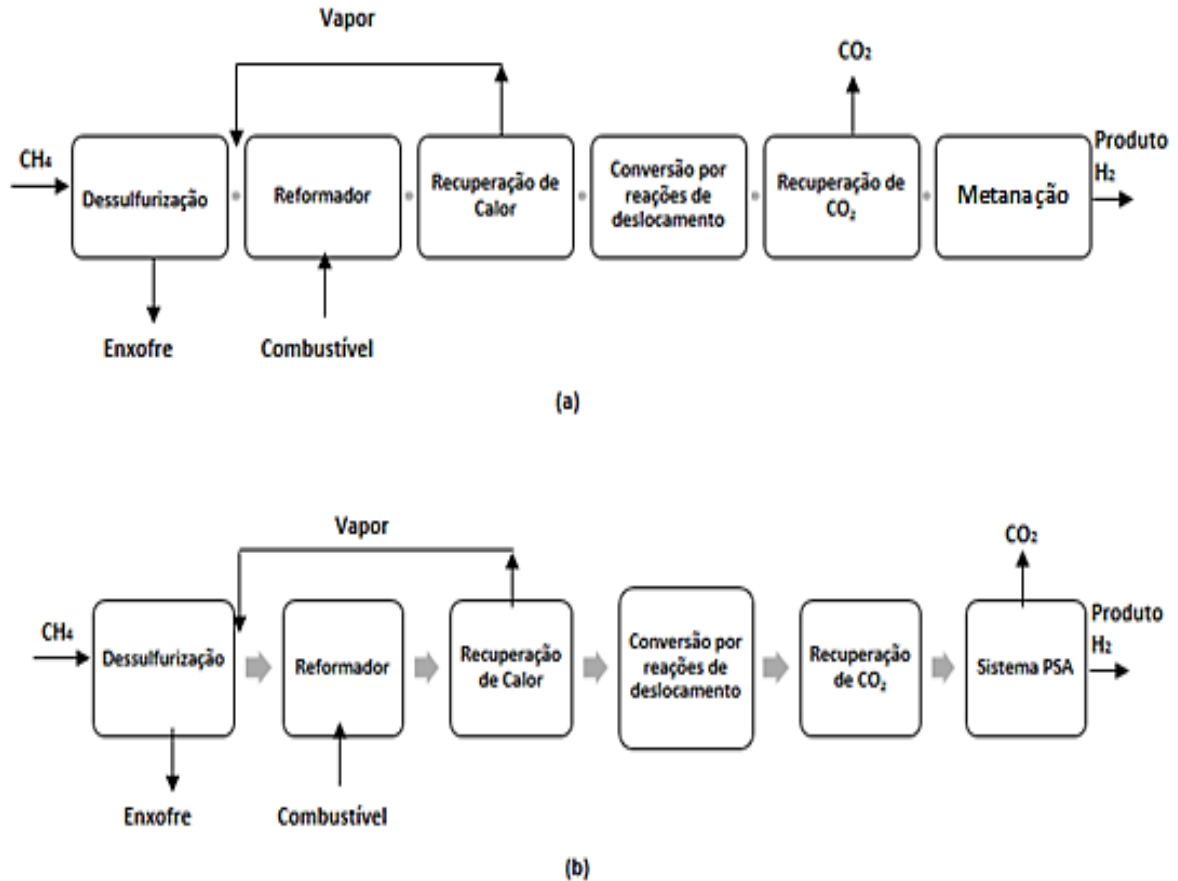
Fonte: Steinberg, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA, 1989.

A adsorção por troca de pressão (*Pressure Swing Adsorption* - PSA) reduz a complexidade do método convencional, pelo uso de unidades de adsorção PSA, em substituição às unidades de absorção química.

Neste processo, o gás flui através de peneiras moleculares ou leitos de carvão ativado, que deixam passar o H<sub>2</sub>, retendo todos os outros componentes da corrente gasosa. Posteriormente, é realizada a regeneração do adsorvente, através de expansão adiabática a temperatura ambiente. O gás de saída contendo vapor d' água, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO, alimenta então o forno, suprindo calor ao reator de reforma.

Unidades PSA produzem uma corrente de H<sub>2</sub> com uma pureza superior a 99 %. A Figura 8 mostra o diagrama de blocos do método para a produção de hidrogênio, por meio de reforma a vapor convencional e com o uso alternativo de unidades PSA <sup>[117]</sup>.

Figura 8 – Diagrama de blocos dos processos de produção de hidrogênio por reforma a vapor do metano (a) pela rota convencional (b) pela rota alternativa (PSA).



Fonte: Steinberg, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA, 1989.

Nos últimos anos, vários avanços no processo de reforma a vapor tornaram o processo mais eficiente tanto sob o aspecto técnico quanto econômico. Do ponto de vista ecológico, este sistema, no entanto, não é considerado como sustentável devido ao alto nível de emissões de  $\text{CO}_2$  resultantes <sup>[117]</sup>.

#### 4.5.1.2 Reforma por oxidação parcial do metano

O processo de reforma por oxidação parcial do metano é um dos métodos mais conhecidos e antigos de produção de hidrogênio. Neste processo, um hidrocarboneto reage com uma quantidade limitada de oxigênio, sendo convertido em uma corrente gasosa, a qual é então purificada para produzir hidrogênio.

A oxidação parcial pode utilizar vários tipos de hidrocarbonetos, incluindo aqueles de peso molecular elevado e hidrocarbonetos sólidos.

O combustível é tipicamente aquecido até 1400°C na presença de ar ou oxigênio, sofrendo então decomposição acompanhada da produção de hidrogênio, monóxido de carbono e resíduos. Este processo é seguido pela reação de *gas shift*.

Para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, um sistema de captura pode ser instalado, o que aumenta os custos em 25 a 35%<sup>[118][119]</sup>.

#### 4.5.1.3 Craqueamento termocatalítico do metano

Os métodos industriais atualmente usados para a produção de hidrogênio, tais como a reforma a vapor do gás natural, a oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e a gaseificação do carvão são processos complexos com um grande número de etapas. Estes processos resultam na emissão de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Adicionalmente, monóxido de carbono é produzido como subproduto, o que torna o uso de um processo de separação necessário para obtenção de hidrogênio com elevado grau de pureza, tal como requerido para aplicação em células de combustível (*fuel cells*).

Uma alternativa ambientalmente sustentável é o processo de craqueamento termocatalítico (*Thermo Catalytic Cracking* - TCC) do gás natural ou metano que consiste em uma única etapa de reação, com a produção de hidrogênio e carbono<sup>[120]</sup>.

A reação de decomposição termocatalítica pode ser representada pela equação química (5), abaixo.

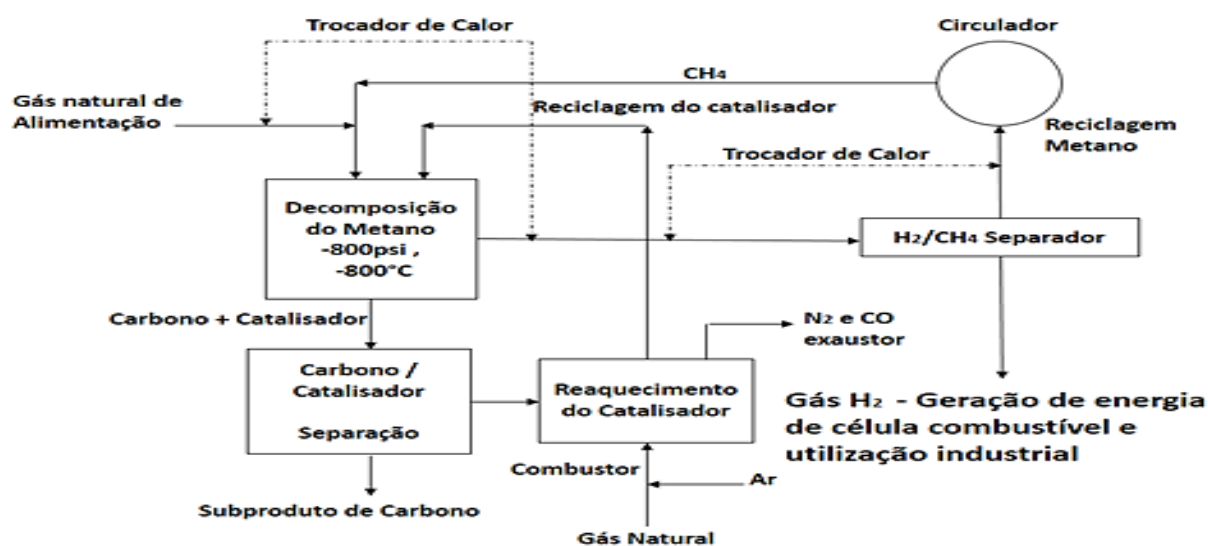


A decomposição térmica do gás natural tem sido tradicionalmente praticada para a produção do pigmento “negro de fumo” (*carbon black*), usado como matéria-prima para o processo de vulcanização de pneus de borracha, na produção de revestimentos industriais e na obtenção de tintas de impressão. No processo industrial, o hidrogênio é parcialmente reutilizado, fornecendo uma parte da energia térmica necessária ao processo. A reação é convencionalmente conduzida de maneira descontínua, utilizando uma série de fornos a pressão próxima da atmosférica. A chama produzida pela combustão da mistura metano - ar é utilizada para aquecer tijolos refratários a temperatura de cerca de 1400 °C. O fluxo de ar é

então desligado e a decomposição do metano continua até que a temperatura chegue a 800 °C.

Partículas de carbono com diâmetros da ordem de micrômetros são coletadas em um filtro de mangas instalado na corrente gasosa de saída. Este fluxo de gás é então utilizado para aquecer uma segunda fornalha, enquanto ocorre a decomposição do metano no primeiro forno <sup>[115]</sup>. A Figura 9 mostra um diagrama de fluxo do processo contínuo.

**Figura 9 – Diagrama de fluxo do processo contínuo de produção de H<sub>2</sub>.**



Fonte: Steinberg, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA, 1989.

Alternativamente, têm sido utilizados reatores de leito fixo para o craqueamento térmico catalítico do gás natural por meio de um processo contínuo. Por este método, são empregados catalisadores com o objetivo de aumentar a taxa de decomposição. A decomposição do metano ocorre em centros ativos na superfície do metal onde ocorre a produção de hidrogênio e a deposição de carbono. Metais a base de níquel são frequentemente utilizados como catalisadores no intervalo de temperatura de 500 a 700<sup>0</sup> C.

Durante o processo, o carbono depositado sobre o catalisador na forma de filamentos promove em certa medida, uma atividade catalítica favorável. Uma parte do carbono, no entanto, é depositada na forma encapsulada no interior do retículo metálico, o que provoca a desativação do catalisador. Para o funcionamento do processo contínuo, a regeneração do catalisador é necessária. Isto é realizado através da circulação do catalisador entre os setores de craqueamento e regeneração do reator de craqueamento. Nestes sistemas, a deposição de carbono

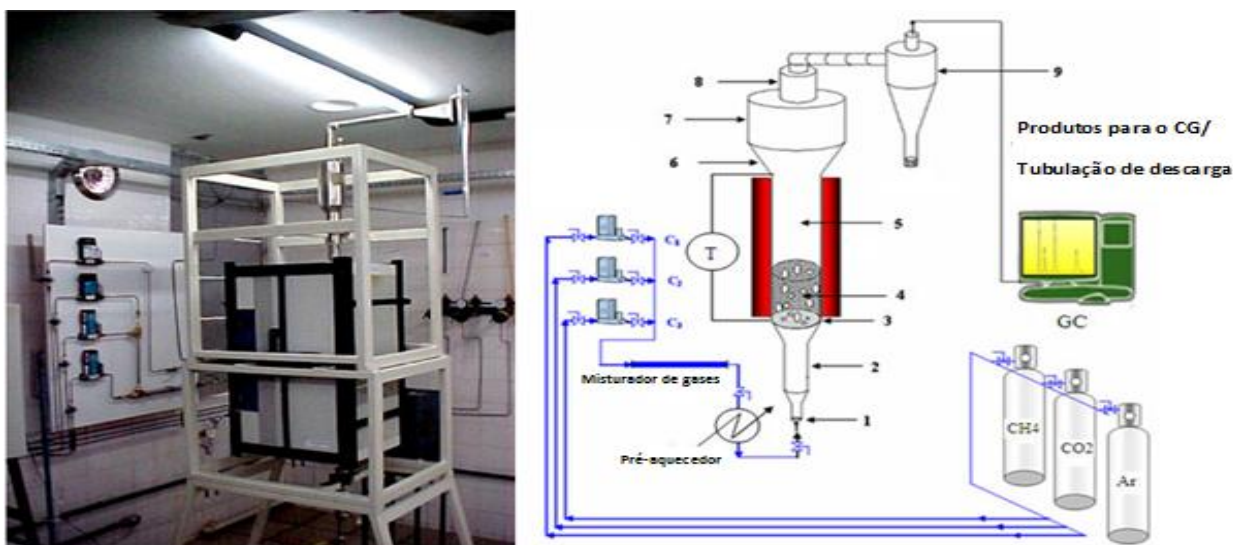
sobre o catalisador pode levar a queda de pressão através do leito fixo com uma queda de eficiência da transferência de calor, o que pode acarretar um aumento excessivo de temperatura e a sinterização do catalisador.

Entre as vantagens dos reatores de leito fluidizado estão a possibilidade de movimento cíclico do catalisador entre os setores de craqueamento e de regeneração. Existe também a vantagem da utilização de partículas de catalisador com granularidade baixa, o que melhora a eficácia da ação catalítica. Eles apresentam uma transmissão de calor e massa mais eficientes que reatores de leito fixo <sup>[121]</sup>.

Diferentes catalisadores à base de metais de transição têm sido estudados (por exemplo, Ni, Co e Fe) com a finalidade de reduzir a temperatura máxima da decomposição térmica do metano <sup>[122][123]</sup>. No entanto, a utilização de catalisadores metálicos conduz aos problemas já citados de desativação do catalisador. Assim, na maioria dos casos, a regeneração do catalisador é feita pela queima do carvão de modo a removê-la da superfície do metal <sup>[124] [125][126][127]</sup>. Este processo leva a produção de uma quantidade razoável de CO<sub>2</sub> que é comparável à dos processos convencionais. Todos esses fatores impõem sérias restrições à implantação comercial do processo.

A Figura 10 mostra o funcionamento de um reator de leito fluidizado, originalmente projetado para reforma seca do metano. Este reator pode ser facilmente configurado para realizar o craqueamento termocatalítico do metano, com alguns ajustes: (1) Desligamento da alimentação da corrente de CO<sub>2</sub>, (2) Substituição do catalisador por um tipo adequado à reação de craqueamento e (3) Ajuste da temperatura de operação e das vazões alimentação.

Figura 10 – Reator de craqueamento termocatalítico.

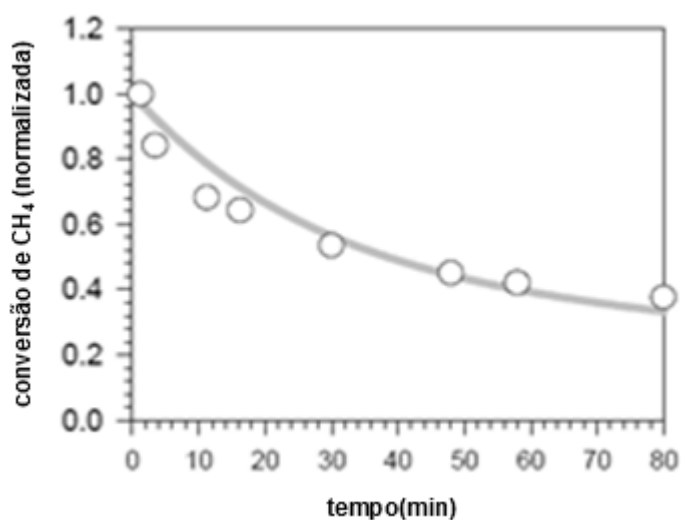


Fonte: César de abreu, A. M. ; Universidade Federal de Pernambuco, Recife-Pe, 2008.

A utilização de catalisadores à base de carbono tem em vários aspectos, vantagens sobre o uso de catalisadores metálicos. Entre elas podem ser citadas a pronta disponibilidade de matéria-prima, baixo custo e boa durabilidade. A principal vantagem, no entanto, é que os catalisadores de carbono não necessitam de separação do carbono produzido pela reação de decomposição, evitando desse modo a produção de emissões de CO<sub>2</sub> no processo de regeneração do catalizador.

Muradov, do Centro de Energia Solar da Flórida, nos EUA (*Florida Energy Solar Center - FSEC*), estudou o uso de diferentes fontes de catalisadores de carbono para a reação de decomposição do metano e do gás natural incluindo o carvão ativado (*Activated Carbon – AC*) e grafite (*Carbon Black – CB*). Um modelo cinético da reação foi desenvolvido e os parâmetros cinéticos foram determinados ( constantes de velocidade, energias de ativação, etc.). A Figura 11 mostra a curva de decomposição do metano, utilizando um catalisador do tipo CB – 850, obtida por Muradov <sup>[129]</sup>.

**Figura 11 - Dados experimentais (círculos) e curva de ajuste de dados usando um modelo cinético.**



**Fonte: Muradov, N.; Florida Solar Energy Center, FL-USA, 2000.**

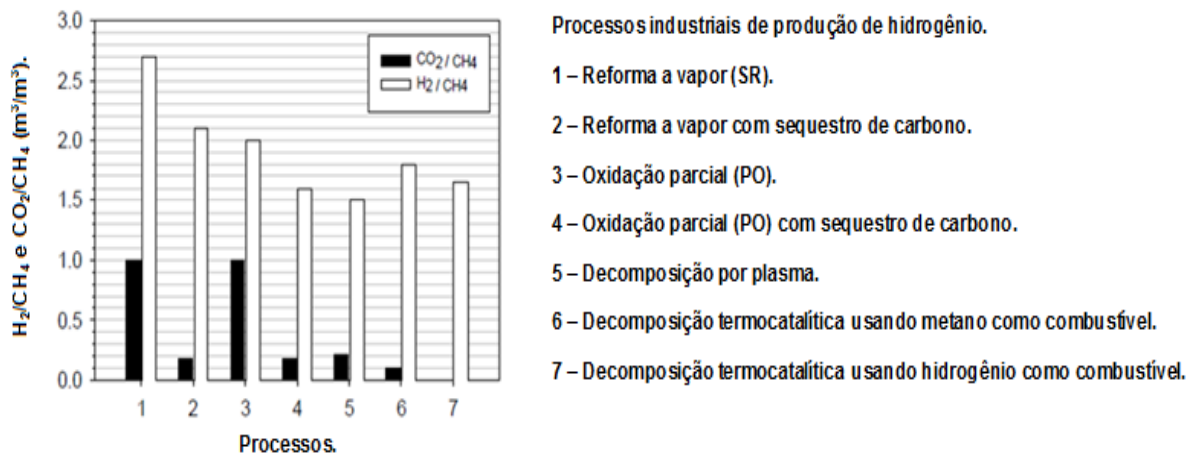
Nestes experimentos também se observou que o hidrogênio é produzido de forma substancialmente puro, um pré-requisito para sua utilização em células de combustível. O carbono resultante do processo tem um grande potencial de mercado, tanto em indústrias tradicionais (borracha, plásticos, tintas, etc), quanto na indústria metalúrgica. O custo total de produção de hidrogênio é fortemente influenciado pelo preço do gás natural utilizado como matéria-prima. No entanto, o carbono obtido como produto secundário, pode fazer com que este processo seja pensado para aplicações em escala industrial <sup>[127][128]</sup>. A Figura 12 mostra exemplos do carbono gerado nos reatores termocatalíticos de craqueamento do metano. A Figura 13 mostra um diagrama comparando as emissões de CO<sub>2</sub> dos processos industriais de produção de hidrogênio.

**Figura 12 - Amostras de carbono dos reatores de craqueamento termocatalítico do metano.**



Fonte: Wullenkord , Forschungszentrum Jülich, Germany, 2010.

**Figura 13 – Comparação das emissões de CO<sub>2</sub> dos diversos processos industriais de produção de hidrogênio.**



Fonte: Muradov, N.; Florida Solar Energy Center, FL USA, 2000.

#### **4.5.2 Produção biológica de hidrogênio**

A produção de hidrogênio a partir de um determinado microrganismo é um processo que faz parte do seu metabolismo celular natural. A energia química das células é obtida a partir da radiação solar, no caso de organismos fotossintéticos ou da oxidação de compostos produzidos por organismos autotróficos. Os organismos degradam as moléculas orgânicas a fim de obter a energia livre na forma de ATP, que é o principal meio de transporte de energia química das células.



A produção de hidrogênio nas células é dependente da presença de enzimas que catalisam a reação:



As enzimas responsáveis por esta reação são: nitrogenase, Fe-hidrogenase e Ni-Fe-hidrogenase.

O metabolismo das células é ajustado de modo a que cada tipo de molécula seja produzido em quantidades apropriadas para as necessidades da célula. Se houver maior produção de uma determinada substância, a célula utiliza mecanismos de inibição enzimática para reduzir este excesso. Desse modo, a produção de grandes quantidades de hidrogênio inibe a atividade enzimática das células no sentido de reduzir esta produção e atingir uma concentração de estado estacionário <sup>[130]</sup>. Desse modo os processos naturais apresentam uma limitação termodinâmica intrínseca que se reflete em baixos rendimentos de produção biológica de hidrogênio.

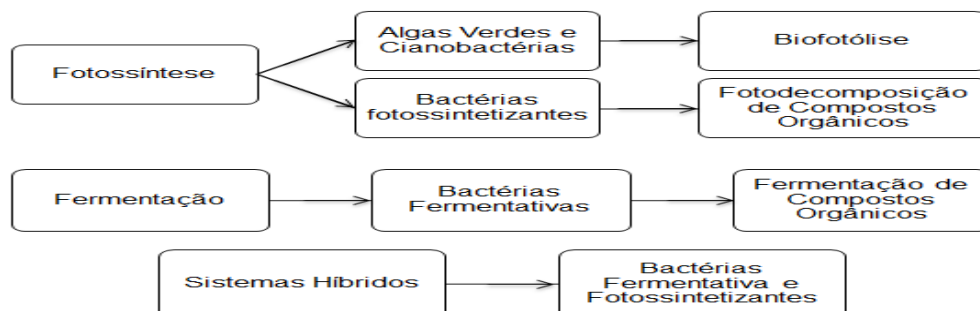
Microrganismos produtores de hidrogênio pertencem a duas classes principais: organismos fotossintéticos e organismos fermentativos. Na primeira categoria, os microorganismos dependem de luz como fonte primária de energia, enquanto que na segunda, eles obtêm essa energia a partir da oxidação de moléculas orgânicas, não necessitando de luz para sua sobrevivência. Em ambos os casos, o hidrogênio é produzido pela decomposição de um substrato. Entre os microorganismos fotossintéticos estão as microalgas verdes e as cianobactérias. Estes organismos produzem hidrogênio a partir da água por biofotólise direta <sup>[131][132]</sup>.

Bactérias fotossintéticas pertencem a este grupo também, mas produzem hidrogênio pela decomposição fotoquímica de compostos orgânicos (biofotólise indireta). Na categoria de sistemas fermentativos estão as bactérias fermentativas, que são microorganismos que produzem H<sub>2</sub> durante a fermentação de substratos orgânicos. Em um biosistema equilibrado, a produção de hidrogênio por uma classe de microorganismos é acompanhada do consumo do mesmo por microorganismos de outras classes <sup>[133]</sup>.

A Figura 14 mostra as categorias de microorganismos produtores de hidrogênio e a tabela 10 mostra alguns dos microorganismos produtores de

hidrogênio em cada uma das categorias. A tabela 10 mostra uma comparação entre os métodos de produção biológica de hidrogênio.

**Figura 14 – Categorias de microorganismos produtores de hidrogênio.**



Fonte: Furigo Jr., A.; Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 2006.

**Tabela 10 – Microrganismos produtores de hidrogênio em cada uma das categorias.**

Classificação	Microrganismos
<b>Microalgas Verdes</b>	<i>Scenedesmus obliquus</i> , <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e <i>Chlamydomonas maewusii</i>
<b>Cianobactérias</b>	<i>Anabaena azollae</i> , <i>Anabaena CA</i> , <i>Anabaena variabilis</i> , <i>Anabaena cylindrical</i> , <i>Nostoc muscorum</i> , <i>Nostoc spongiaeforme</i> e <i>Westiellopsis prolifica</i>
<b>Bactérias Fotossintéticas</b>	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> , <i>Rhodobacter capsulatus</i> , <i>Rhodobacter sulidophilus</i> , <i>Rhodopseudomonas sphaeroides</i> <i>Rhodopseudomonas palustris</i> , <i>Rhodopseudomonas capsulate</i> , <i>Rhodospirillum rubrum</i> , <i>Chromatium sp. Miami PSB 1071</i> , <i>Chlorobium limicola</i> , <i>Thiocapsa roseopersicina</i> and <i>Halobacterium halabium</i> .
<b>Bactérias Fermentativas</b>	<i>Enterobacter aerogenes</i> , <i>Enterobacter cloacae</i> , <i>Clostridium butyricum</i> , <i>Clostridium pasterianum</i> , <i>Desulfovibria vulgaris</i> , <i>Magashaera elsdenii</i> , <i>Citrobacter intermedius</i> and <i>Escherichia coli</i> .

Fonte: Prado, A. C.; Sommer, E. M.; Bonamigo, P. R., Produção Biológica de Hidrogênio P1

**Tabela 11 – Comparação entre os processos de produção de biohidrogênio.**

<b>Classificação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Microalgas Verdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrato: Água.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessita de Iluminação.</li> <li>• Necessita de atmosfera pobre em O<sub>2</sub>.</li> </ul>
Cianobactérias	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrato: Água.</li> <li>• Nitrogenase produz H<sub>2</sub>.</li> <li>• Habilidade de fixar N<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessita de Iluminação Natural.</li> <li>• Inibição da nitrogenase pelo O<sub>2</sub>.</li> <li>• Hidrogenase deve ser eliminada para não degradar o H<sub>2</sub> formado.</li> <li>• Liberação de CO<sub>2</sub>.</li> </ul>
Bactérias Fotossintéticas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrato: resíduos e efluentes.</li> <li>• Habilidade de usar amplo espectro de luz.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessita de iluminação constante.</li> <li>• Liberação de CO<sub>2</sub>.</li> <li>• Problemas de poluição.</li> </ul>
Bactérias Fermentativas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrato: ampla variedade de fontes de carbono.</li> <li>• Não necessita de luz para produzir H<sub>2</sub>.</li> <li>• Metabólitos de elevado valor agregado.</li> <li>• Processo anaeróbico,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Problemas de poluição.</li> <li>• Liberação de CO<sub>2</sub>.</li> </ul>

Fonte: Castro, J. V. , *Produção Biológica de Hidrogênio* , 2005.

#### **4.6 SIMULAÇÃO DAS ROTAS PROPOSTAS PARA RECICLAGEM DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO O SOFTWARE ASPENHYSYS**

*Software* de simulação baseados em *flowsheets* de plantas químicas e biotecnológicas são ferramentas únicas para análise da viabilidade técnica e econômica de instalações industriais. O estabelecimento das condições ótimas de operação, os requisitos para controle automático e a estimativa de viabilidade econômica do processo são consideravelmente facilitadas se é feito uso dessas ferramentas computacionais visando o desenvolvimento da modelagem para a simulação dos processos envolvidos. Essas ferramentas possuem bibliotecas

próprias com modelos matemáticos e bases de dados cinéticos e termodinâmicos que descrevem as reações para um grande número de processos químicos e biotecnológicos. Como resultado final, esses programas calculam os balanços de massa e energia, fornecem o dimensionamento dos equipamentos e efetuam os cálculos dos custos de capital e de operação do processo <sup>[134][135]</sup>.

A possibilidade de simular o processo através do *flowsheet* “completo” da planta de produção de microalgas torna possível a análise das interações entre as diversas operações e, desse modo, a detecção de pontos críticos, como o efeito da reciclagem de correntes. Por meio dessa análise pode-se assegurar a utilização ótima dos recursos disponíveis, o que acarreta um impacto direto na economia do processo, podendo ser um fator decisivo para a sua viabilidade econômica e minimização dos impactos ambientais <sup>[136][137][138]</sup>.

A simulação dos processos de produção de biomassa a partir de microalgas requer o uso de modelos matemáticos <sup>[139][140][141][142]</sup> para descrever o crescimento das microalgas em diferentes condições de operação e em diferentes meios de cultura <sup>[143][144]</sup>. O objetivo da modelagem matemática é a obtenção de um modelo de alta exatidão, com boa capacidade preditiva que se constitui uma poderosa ferramenta para o projeto de fotobiorreatores, para a otimização das condições de funcionamento e controle do fotobiorreator e para a obtenção das condições ideais de operação (por exemplo, a concentração de biomassa), permitindo a estimativa em tempo real do crescimento de microalgas <sup>[145][146]</sup>.

Os modelos puramente cinéticos têm uma capacidade limitada de modelar o comportamento dinâmico dos sistemas de cultivo de microalgas. Estão sendo desenvolvidos modelos fotossintéticos determinísticos para fotobiorreatores como o sistema do “complexo fotossintético” (PSF – *PhotoSynthetic Factory*), proposto por Eilers e Peeters <sup>[147]</sup>. O mesmo modelo PSF foi empregado nos trabalhos da equipe do Prof Merchuk <sup>[148]</sup>. A aplicação direta do modelo PSF na modelagem de fotobiorreatores depende da possibilidade do cálculo das trajetórias das células de microalgas. O conhecimento das trajetórias de cada célula individual, permite conhecer o “histórico de irradiação” das células, ou seja, a “fatia” de tempo de irradiação recebida por cada célula ao longo de seu percurso. A partir desse dado a densidade de microalgas em tempo real no cultivo pode ser determinada.

A principal dificuldade dessa técnica é a determinação do histórico de irradiação de bilhões de células e a sua relação com os parâmetros hidrodinâmicos.

Este problema é resolvido pelo método CARPT (*Computer Automated Radioactive Particle Tracking* – Rastreamento de Partículas Radioativas Automatizada por Computador). Com a aplicação dessa técnica ao modelo PSF pode-se determinar os efeitos da concentração da biomassa, da geometria do reator e da taxa de aeração sobre os padrões de irradiação. Essa abordagem é particularmente importante para a metodologia de *scale-up* de fotobiorreatores<sup>[149]</sup>.

Outra técnica de acoplamento da trajetória de células de algas com a distribuição de irradiação no fotobiorreator, utiliza um código comercial de modelagem fluidodinâmica – CFD (*Computer Fluid Dynamics*) da Fluent-Ansys Inc. em Canonsburg, Pensilvânia, EUA, que fornece as coordenadas de centenas de partículas fluindo através do sistema em um determinado instante de tempo, e em seguida um programa específico faz a descrição estatística do intervalo de tempo gasto pelas células de microalgas nas zonas clara e escura do reator, para cada instante de tempo.

Os resultados do histórico de irradiação são apresentados na forma estocástica e adaptado ao código de CFD, podendo então, ser utilizado como uma variável estocástica de entrada para o modelo determinístico PSF. Para a determinação da influência dos parâmetros geométricos sobre o histórico de irradiação, corridas repetidas do código de CFD precisam ser realizadas dentro de um processo de otimização<sup>[149][150][151][152]</sup>.

Os modelos matemáticos descrevendo as várias etapas do processo de produção de microalgas são implementados por softwares comerciais de simulação que permitem obter os seguintes resultados:

- Projeto conceitual para a rota tecnológica proposta, pela indicação dos itens mais adequados, na escolha das matérias primas utilizadas, operações unitárias envolvidas, equipamentos e insumos utilizados, etc<sup>[153]</sup>.
- *Flowsheet* “ótimo” para o processo de obtenção de microalgas entre alternativas com diferentes operações envolvidas e com diferentes possibilidades de reciclagem das correntes.
- Estimativas da quantidade de CO<sub>2</sub> fixado na microalga para o processo de produção de microalgas, tendo como fontes de CO<sub>2</sub> os gases efluentes das chaminés de usinas termoelétricas<sup>[154]</sup>.

- Análise de viabilidade econômica do processo de produção de microalgas <sup>[155]</sup>.
- Dados para o scale up do processo visando a implantação de uma instalação industrial <sup>[156]</sup>.

#### 4.7 ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA ROTA R2C2

##### PROPOSTA

O uso de simuladores de plantas químicas como o *AspenHysys*, permite além da análise da viabilidade técnica de rotas tecnológicas, a sua avaliação econômica. Esta análise é feita através dos cálculos de balanço de massa e energia, que a partir do dimensionamento dos equipamentos efetuado pelo *AspenHysys* no flowsheet final preparado para uma rota específica, fornece os cálculos de custos de capital e de operação do processo. Esse procedimento permite decidir se a rota tecnológica estudada preenche as especificações técnicas requeridas e pode representar um projeto de implantação industrial viável <sup>[157]</sup>.

Como uma abordagem preliminar para essa análise é interessante verificar se a rota analisada apresenta um balanço energético favorável.

##### 4.7.1 Avaliação Energética da rota R2C2.

O Balanço de energia permite a análise em termos de economia de energia de cada um dos setores que compõem o processo químico representado pelo *flowsheet* da rota analisada. Ele permite verificar a geração, transformação e consumo dos recursos energéticos, de forma sistemática e com alto nível de detalhe <sup>[158]</sup>. Esses dados energéticos podem servir como uma importante base de dados para determinar estratégias de gestão de energia, no sentido de otimizar os recursos energéticos.

A idéia básica do balanço de energia é a aplicação da primeira lei da termodinâmica, segundo a qual a energia envolvida em qualquer sistema se conserva. Embora a energia de um sistema não possa se perder ou ser aniquilada, ela pode se dissipar durante o percurso entre a entrada e a saída do sistema. Desse modo, a energia obtida na saída do sistema não apresenta o mesmo potencial para o desempenho físico que a energia introduzida na entrada do sistema <sup>[158][159][160]</sup>.

#### 4.7.2 Avaliação Econômica da rota R2C2.

A avaliação econômica de um processo químico consiste na construção de uma métrica de avaliação do seu desempenho econômico. Esse procedimento deve indicar se o processo é economicamente viável e se sua implantação é possível, no sentido de se tornar um empreendimento rentável. Além disso, a análise econômica do processo fornece argumentos para a otimização do processo do ponto de vista econômico <sup>[161]</sup>.

Nesse trabalho, utilizaram-se três cenários para a análise de viabilidade econômica da rota proposta. O primeiro cenário, menos favorável do ponto de vista econômico, leva em conta o funcionamento da planta tal como representada no *flowsheet* da Figura 34. O segundo cenário leva em conta a possibilidade não registrada no *flowsheet*, de reciclagem da corrente proveniente do efluente do reator UASB para o fotobiorreator e para produção de fertilizantes. O reator UASB possui uma alta eficiência de degradação de matéria orgânica, com alta taxa de redução de DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente de alimentação, no entanto deixa o efluente de descarga do reator com níveis ainda altos de fósforo e nitrogênio inorgânicos<sup>[84]</sup>. Pode-se aproveitar, desse modo dois componentes importantes do ponto de vista econômico para o processo: a água e os nutrientes contidos no efluente. O terceiro cenário leva em conta a obtenção de créditos de carbono proveniente dos fundos internacionais para a mitigação de CO<sub>2</sub>.

O procedimento adotado para a análise inclui o cálculo dos parâmetros econômicos básicos, quais sejam: volume de investimento necessário, custo de produção, preço de venda do produto e a rentabilidade do processo <sup>[162]</sup>.

Os custos de um processo químico podem ser divididos em custos de capital e custos de operação.

Os custos de capital são despesas cujo montante têm um valor fixo, independente do nível de desembolso. Custos de capital incluem as despesas de bens tangíveis, tais como a compra de equipamentos e máquinas, bem como as despesas com ativos intangíveis, como marcas e desenvolvimento de *software*.

Os custos de operação são as despesas relacionadas com a operação da planta, e incluem os custos de instalação e manutenção de equipamentos. Eles são os custos dos recursos utilizados para manter a planta química em funcionamento.

Os custos operacionais se dividem em duas grandes categorias:

- Custos fixos, que independem da capacidade de produção da planta. Os custos fixos incluem itens com aluguel do prédio e impostos, e têm de ser pagos independentemente de qual estado de funcionamento a planta esteja.
- Custos variáveis, que podem variar dependendo da taxa de produção. Os custos variáveis incluem custos como serviços de telecomunicações, consumo de eletricidade, manutenção das instalações e equipamentos, materiais de consumo, pagamento de pessoal, consumo de utilidades e tratamento ou descarte de resíduos.

Um estudo de viabilidade econômica de um processo químico é geralmente conduzido em quatro etapas: (a) levantamento de dados; (b) seleção de critérios de avaliação; (c) escolha da metodologia de cálculo e (d) determinação dos parâmetros econômicos básicos.

a) Levantamento de dados.

Inicialmente é necessário se fazer um levantamento detalhado dos vários aspectos que compõem a atividade produtiva envolvida. Esse levantamento deve incluir informações, tais como: taxa de produção da planta química; quantidade, natureza e preço das matérias primas, insumos e utilidades empregadas; número e função dos operários necessários para operar e administrar a produção; especificação (potência, capacidade de produção, material de fabricação, etc.) e quantidade dos equipamentos requeridos para se atingir a produção planejada; necessidade de manutenção dos equipamentos e instalações da planta; necessidade de tratamento e descarte de efluentes indesejáveis para minimizar os impactos ambientais; necessidade de instalação de dispositivos de segurança e malhas de controle para a operação segura e automatizada da planta; custos e exigências oriundos da legislação tais como impostos e registros fiscais; mercado consumidor e logística de distribuição do produto.

b) Seleção de critérios de avaliação.



Após a etapa de coleta de dados é necessário a escolha de critérios para avaliar a economia do processo<sup>[163]</sup>. Dentre os critérios mais usados para esse fim, estão a taxa de retorno do investimento (*Rate of Investment Return* – RIR) e o tempo de retorno do investimento (*Pay Back Time* – PBT).

A RIR avalia o lucro obtido da comercialização do produto, após um período fixado de operação da planta.

O PBT avalia o período de retorno do investimento, isto é, o tempo requerido, após o início de operação da planta industrial, para recuperar o capital investido.

Nesse trabalho optou-se pelo critério de avaliação baseado no PBT.

### c) Escolha da metodologia de cálculo.

O próximo passo para a avaliação econômica é a escolha da metodologia adequada para o cálculo dos itens básicos que constituem a análise de viabilidade do processo químico.

As metodologias tradicionalmente utilizadas para esse fim utilizam abordagens empíricas para a estimativa de custos fixos e operacionais, além dos investimentos, tais com a modelagem econômica com base em correlações<sup>[163][164]</sup> para a estimativa de custos de equipamentos instalados no processo. Essas correlações permitem a atualização dos valores calculados com respeito à variação inflacionária de preços de bens e de energia utilizados, bem como das utilidades empregadas em geral.

O uso de simuladores como o *AspenHysys* permite uma abordagem mais exata e flexível para a realização dos cálculos de viabilidade econômica de processos químicos. O *Aspen Economic Evaluator* (AEE) é uma ferramenta disponível no *AspenHysys* que permite a avaliação de forma rápida e confiável, fornecendo projeções de custos mais precisas e detalhadas para as iniciativas propostas.

A tecnologia *Aspen Icarus* (Icarus Process Evaluator – IPE) é a base do AEE<sup>[182]</sup>, constituindo-se um padrão para avaliação de projetos industriais. Essa tecnologia segue uma abordagem única em que cada equipamento, é representado por modelos de instalação que permitem avaliações econômicas abrangentes do processo com um todo.

Nesse trabalho foi realizada uma avaliação preliminar de viabilidade econômica da rota selecionada, usando correlações empíricas, comumente empregadas na análise econômica de processos biotecnológicos, segundo o procedimento descrito por Petrides<sup>[163]</sup>.

d) Cálculo dos parâmetros econômicos básicos.

O cálculo dos parâmetros econômicos básicos envolve a determinação dos itens envolvidos na análise de viabilidade do processo, quais sejam: custo de capital, custo de operação, receita obtida com os produtos e custo total de investimento.

## 5. METODOLOGIA

A metodologia empregada nesse trabalho baseia-se na construção de diagramas de blocos (Block Flow Diagrams - BFDs), onde após a seleção das matérias primas e as respectivas operações unitárias a serem realizadas em equipamentos específicos, visando a construção de fluxogramas de processos (Process Flowsheets - PFDs). Critérios de seleção são então aplicados e os PFDs selecionados são tratados por software comercial para simulação de processos (*AspenHysys*, da *AspenTech*) para avaliação do desempenho do processo em termos do equilíbrio entrada-saída de energia<sup>[33]</sup>.

Para avaliação preliminar de rotas tecnológicas para reciclagem de CO<sub>2</sub> dos gases de emissão de termoelétricas, duas alternativas foram selecionadas.

A rota 1 usa diretamente o gás natural, utilizado como combustível nas termoelétricas, ou o gás de combustão previamente resfriado e livre de sólidos em suspensão que após ser pré-tratado é submetido ao processo de purificação com MEA. A rota 1 leva a obtenção de energia ou produtos químicos.

A rota 2 envolve a utilização de biomassa obtida do cultivo de microalgas para a obtenção de biohidrogênio.

O estudo de cenários alternativos pode ser feito através de diagrama de blocos representando os processos envolvidos em cada uma das rotas estabelecidas.

### 5.1 AVALIAÇÃO TÉCNICA DAS ROTAS PROPOSTAS

A avaliação técnica das rotas propostas é feita a partir da construção no *AspenHysys* do Fluxograma de Processos (*Process Flowsheet Diagram*- PFD), referente a cada uma das rotas.

O projeto conceitual dos processos envolvidos em cada rota pode ser desenvolvido pela escolha das matérias-primas, insumos, equipamentos e condições operacionais. Este procedimento leva à criação de um fluxograma representativo para cada rota proposta. O programa *AspenHysys* é então utilizado para implementar o cálculo dos balanços de massa e energia em cada fluxograma.

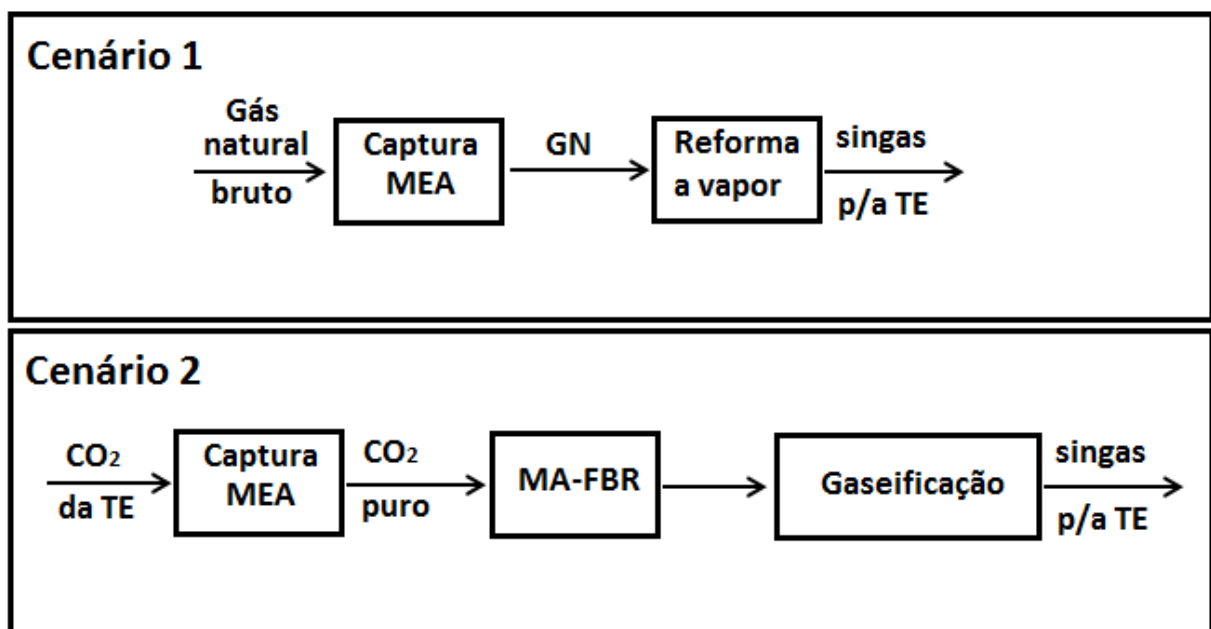
### 5.1.1 Rota 1: Produção de energia/produtos químicos

Etapas:

- Processo de absorção MEA;
- Biofixação do CO<sub>2</sub> em fotobiorreator.
- Gaseificação da biomassa úmida para a produção de singás.
- Introdução na câmara de combustão para aumentar a geração de energia ou utilização na síntese de produtos químicos.

No cenário 1, o gás natural é submetido a reações de conversão por reforma a vapor que conduzem diretamente ao singás. Por sua vez, no cenário 2, a corrente de CO<sub>2</sub> purificada é injetada no fotobiorreator para o crescimento de microalgas. A biomassa produzida é então submetida a um processo de gaseificação para produzir gás de síntese. A Figura 15 mostra o diagrama de bloco dos dois cenários acima descritos.

Figura 15 - Diagrama de blocos para os dois cenários propostos da rota 1.



Para a rota 1 o cenário 1, o processo proposto é descrito no *AspenHysys* colocando em série dois fluxogramas: *Captura MEA* e *Reforma a Vapor*.

O cenário 2 é descrito colocando em série três fluxogramas: *Captura MEA* e *Crescimento de Microalgas em Fotobiorreator* e *Gaseificação*.

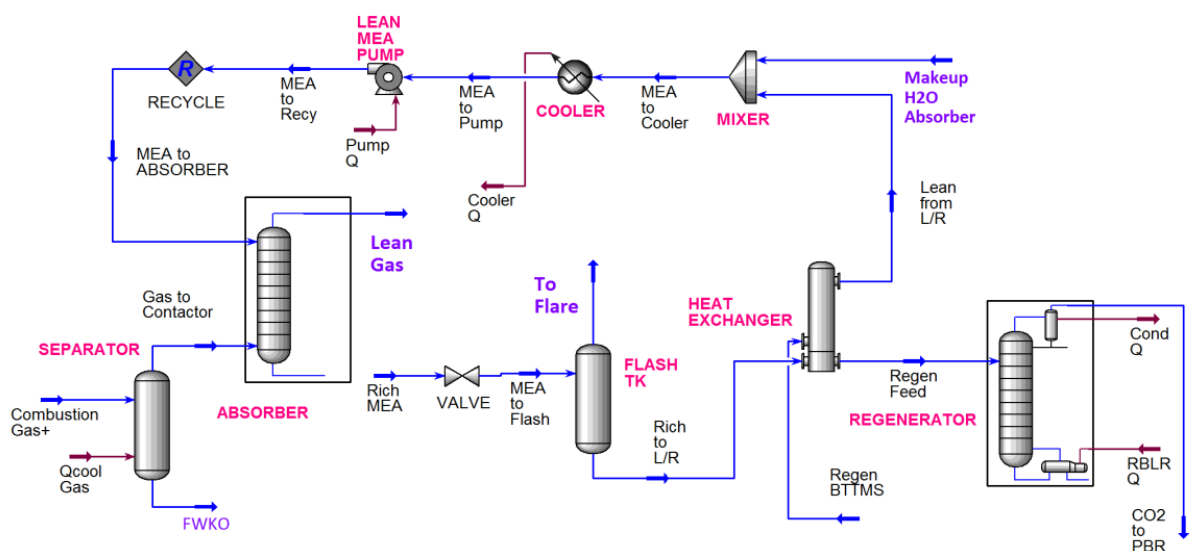
Para cada fluxograma desenvolvido, o *AspenHysys* realiza a simulação através do cálculo dos balanços de massa e energia. Além disso, fornece as condições de funcionamento e as composições de cada fluxo, o fluxo de calor das correntes de entrada e o status das operações unitárias envolvidas.

#### 5.1.1.1 Captura de CO<sub>2</sub> utilizando MEA

Nesse processo, uma instalação de tratamento de gás de combustão é simulada. A corrente de gases de combustão é alimentada em uma coluna de contactação utilizando como meio absorvedor a monoetanolamina (MEA) com uma concentração de 28% de peso em MEA. A coluna de contactação é composta por 20 estágios. A corrente rica em amina é vaporizada passando na coluna de contactação da pressão inicial de 7000 kPa para 620 kPa. Nesse processo é liberada a maior parte dos hidrocarbonetos absorvidos.

A corrente resultante entra então, no trocador de calor RLHX (*Rich-Lean Heat Exchanger*). No trocador RLHX, a amina rica é aquecida até a temperatura de alimentação do regenerador com coluna de contactação de 20 estágios à temperatura de 105 °C. O gás ácido deixa o topo do regenerador à temperatura de 101 °C, enquanto que a corrente de aminas exaurida é liberada como produto de fundo a cerca de 125 °C. A amina exaurida é resfriada e reciclada de volta para o contactor <sup>[165][166]</sup>. O fluxograma de *Captura MEA* é mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma do processo MEA.



### 5.1.1.2 Reforma a vapor do gás natural

A conversão da corrente de gás natural purificado em gás de síntese é modelada utilizando duas reações de conversão e uma reação de equilíbrio. Na simulação desse processo são necessários três reatores.

No processo autotérmico o metano reage com oxigênio em um reator de combustão. Em seguida ocorre a reação do metano com o vapor d'água em excesso, simultaneamente à reação de combustão. O modelo requer para isso a utilização de cinco reatores, já que as reações de conversão e equilíbrio não podem ser alocadas para o mesmo reator no *AspenHysys*.

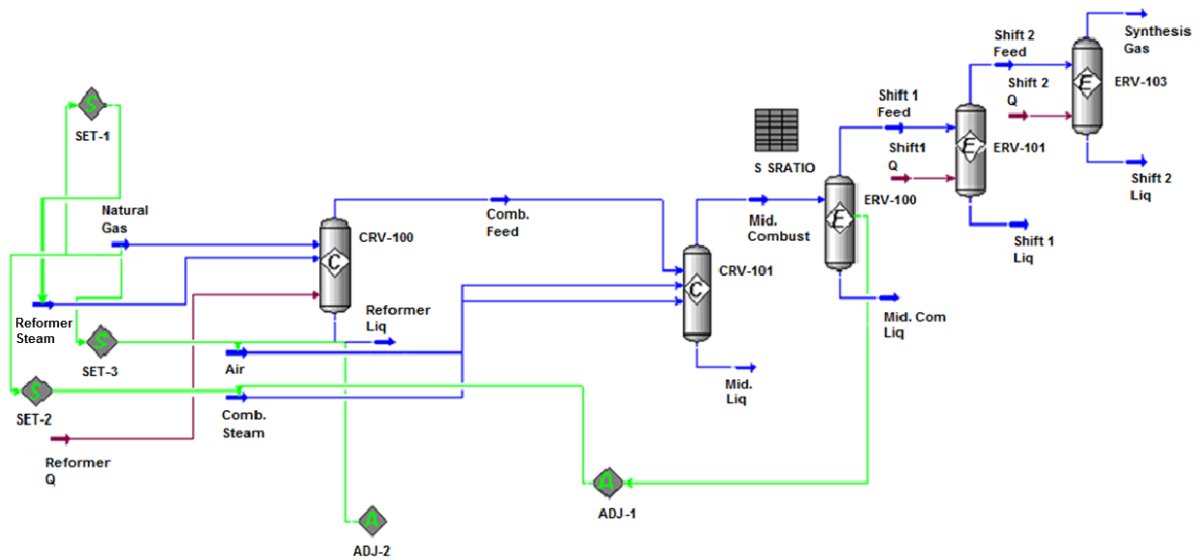
O gás natural desulfurizado é a fonte de hidrogênio, que sofre as reações de reforma quando combinado com vapor. O ar é adicionado ao reator a uma vazão controlada tal que a relação desejada de  $H_2:N_2$  no gás de síntese seja alcançada. O oxigênio do ar é consumido em uma reação exotérmica de combustão, enquanto o nitrogênio inerte passa através do sistema.

A adição de vapor serve o duplo objetivo de manter a temperatura do reator e assegurar que o metano em excesso na corrente de gás natural seja inteiramente consumido. Nos últimos dois reatores, as reações de deslocamento do equilíbrio vapor d'água-gás ocorrem, a medida que a temperatura da corrente é sucessivamente reduzida <sup>[167][168][169]</sup>. A simulação do processo de reforma a vapor foi então realizada a partir do flowsheet mostrado na Figura 17.

Os parâmetros operacionais das correntes de entrada utilizados foram:

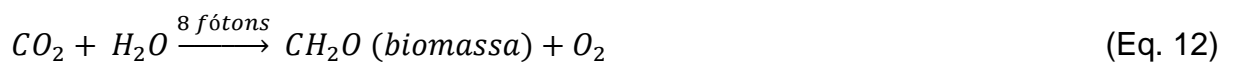
- Temperatura = GN: 371,1 °C; H<sub>2</sub>O: 246,11 °C.
- Pressão = 3447 kPa
- Vazão mássica do Gás Natural = 1456 kg/h
- Vazão mássica do Vapor do Reator de Reforma (246,11 °C, 3447 kPa) = 4249 kg/h.
- Vazão mássica do Metano = 1456 kg/h.

Figura 17 – Fluxograma do processo de reforma a vapor.



### 5.1.1.3 Cultivo de microalgas no fotobiorreator

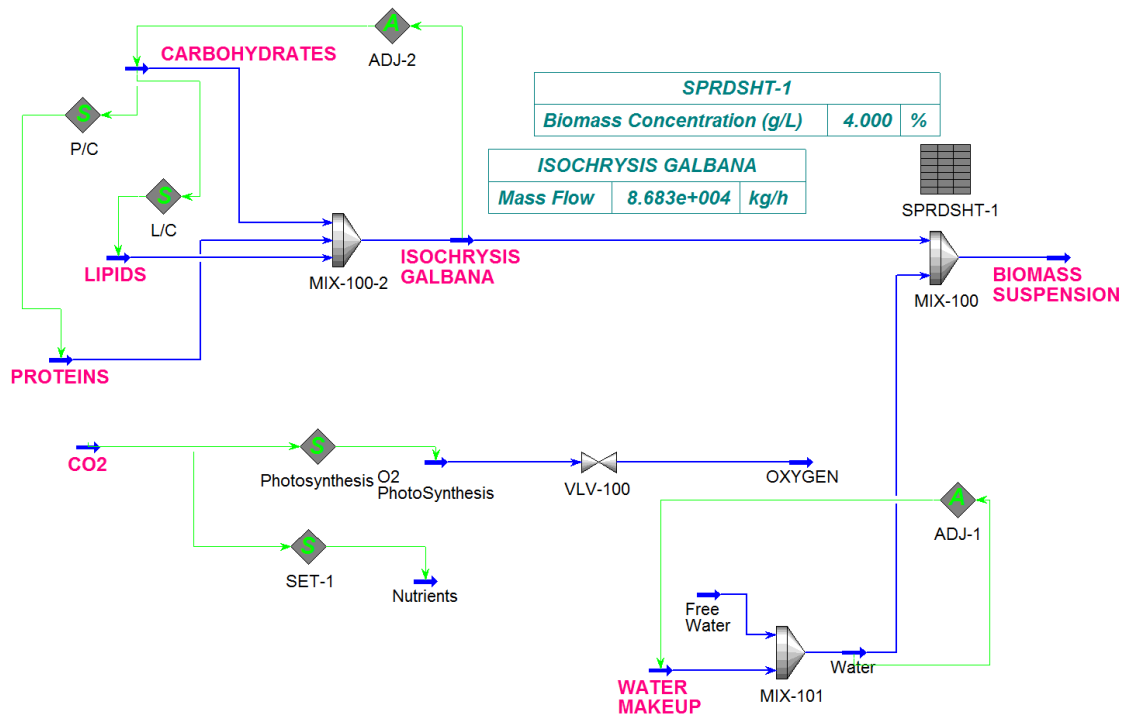
A conversão da biomassa de microalgas em Síngás é modelada através de um procedimento em duas etapas: (1) o  $\text{CO}_2$  da corrente de gás de combustão é convertido em biomassa e (2) a biomassa é convertida em gás de síntese por meio de gaseificação. Na primeira etapa, o processo de fotossíntese das microalgas é representado de forma simplificada pela equação química abaixo<sup>[30]</sup>:



A composição da microalga, como dado de entrada da simulação, foi obtida a partir das relações carboidrato/ $\text{CO}_2$  (C/ $\text{CO}_2$ ), proteína/carboidrato (P/C) e lipídio/carboidrato (L/C). Nesta simulação foram utilizadas as relações referentes à *Isochysis Galbana* (C/ $\text{CO}_2$  = 0,5; P/C = 2,42 e L/C = 1,18).

O fluxograma *Cultivo de Microalgas* no fotobiorreator é mostrado na Figura 18 abaixo.

**Figura 18 – Fluxograma da Produção de biomassa algal a partir da *Isochrysis Galbana* referente a rota 1, cenário2.**



A composição bioquímica da biomassa obtida (em base seca) foi: (a) lipídios: 25,7%; (b) proteínas: 52,6% e (c) carboidratos: 21,7%.

#### 5.1.1.4 Gaseificação

O processo de gaseificação é modelado utilizando um *reator de Gibbs* [33]. O *reator de Gibbs* calcula as composições que saem de forma tal que o equilíbrio de fases e o equilíbrio químico das correntes de saída sejam atingidos. Para calcular a composição da corrente do produto, a condição de energia livre de Gibbs mínima no sistema de reação em equilíbrio é usada. É assumido que nem os componentes puros, nem a mistura de reagentes se comportam idealmente.

O Singás é constituído principalmente por hidrogênio, monóxido de carbono, e CO<sub>2</sub>, e tem cerca da metade da densidade de energia do gás natural<sup>[170]</sup>.

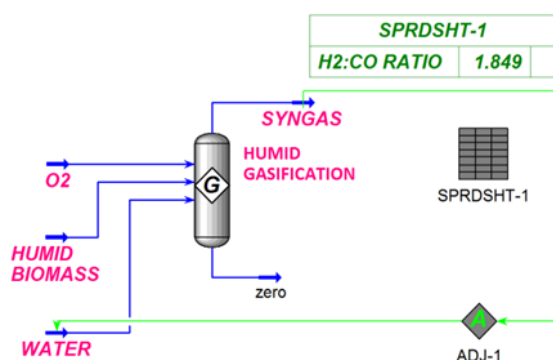
A fim de produzir mais hidrogênio a partir da mistura original, vapor d'água é fornecido de forma adicional para promover a reação de "gas shift":





A separação do singás da mistura gasosa produzida no gaseificador é modelada utilizando o “separador de componentes” (*component splitter*). As correntes individuais componentes da mistura são calculadas a partir dos valores especificados dos fatores de separação. O processo de gaseificação está apresentado na Figura 19.

**Figura 19 – Fluxograma da Gaseificação de Biomassa.**



As características desejáveis para as diversas aplicações do gás de síntese e as condições do gás de combustão da termoeletrônica usadas na simulação são apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12 – Características qualitativas do Singás obtido por simulação**

Produto	Combust. (*)	MeOH	H <sub>2</sub>	Gás de Combustão	
				Refrervedor	Turbina
H <sub>2</sub> /CO	0,6	~2	Alto	Não import.	Não import.
CO <sub>2</sub>	Baixo	Baixo	Não import.	Não Crítico	Não Crítico
Hydrocarbonetos	Baixo	Baixo	Baixo	Alto	Alto
N <sub>2</sub>	Baixo	Baixo	Baixo	Reduz a Capac. Cal.	Reduz a Capac. Cal.
Capacidade Calorífica	Não import.	Não import.	Não import.	Alto	Alto
Pressão (bar)	~20-30	~20 fase liq. ~140 fase vap.	~28	Baixo	~400
Temperatura, °C	200-300 300-400	100-200	100-200	250	500-600

(\*) Combustíveis Sintéticos & Diesel

Fonte: [www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/pubs/pdf/BMassGasFinal.pdf](http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/pubs/pdf/BMassGasFinal.pdf)

### 5.1.1.5 Geração de Energia

Para a simulação do setor de geração de energia foi considerada a condição de estado estacionário, em que ocorrem apenas variações desprezíveis dos parâmetros de operação.

O pacote termodinâmico PRSV-LK foi usado para modelar o diagrama de fluxo do processo.

O gás natural (4236 m<sup>3</sup>/h, 16000 kPa), com a composição mostrada na Tabela 13 foi empregado <sup>[171][172]</sup>.

Algumas considerações foram feitas para a simulação no *AspenHysys* :

- Considerou-se a câmara de combustão da termoelétrica como um reator de conversão do *Hysys* com taxa de conversão de 100%.
- Considerou-se condições adiabáticas para os compressores, turbinas, refulvedor e trocador HRSG.
- As perdas de conversão mecânicas e energéticas foram consideradas desprezíveis.

**Tabela 13 – Composição do Gás Natural.**

N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
0,0223	0,0008	0,9341	0,0360	0,0061	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002

Fonte: Araújo, O. Q. F. ; Escola de Química, UFRJ, 2010.

As reações consideradas no combustor foram:





O fluxograma do processo de geração de energia é mostrado na Figura 20. O processo completo é mostrado na Figura 21.

**Figura 20 – Fluxograma da Seção de Geração de Energia.**

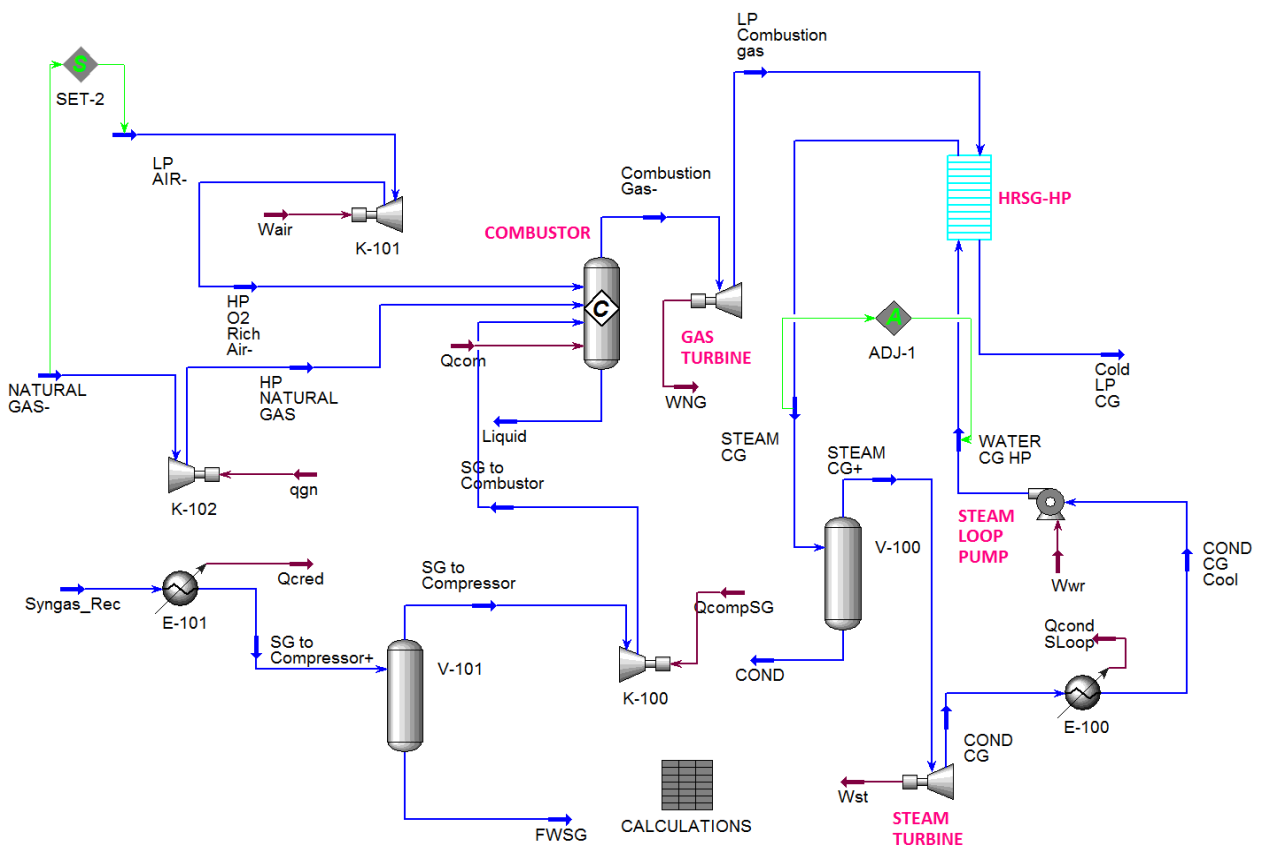
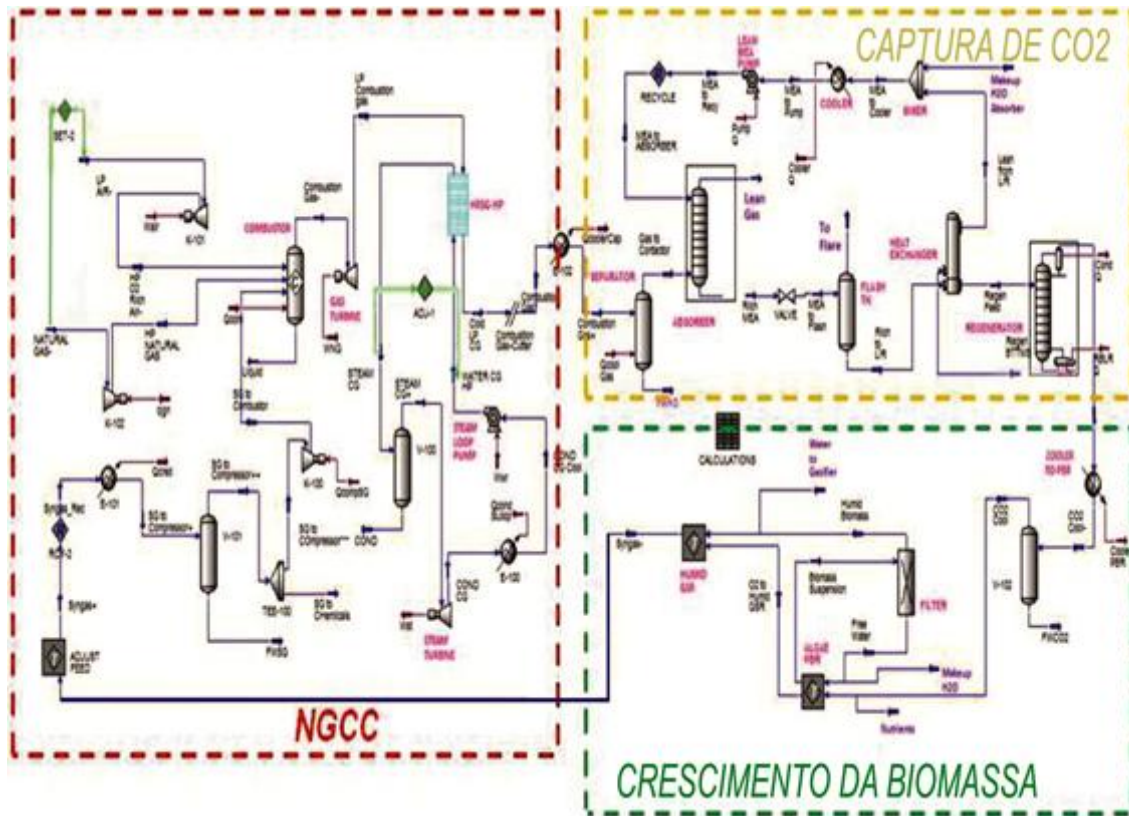


Figura 21 – Fluxograma do processo combinado de captura de CO<sub>2</sub> (MEA), de cultivo de microalgas e de geração de energia (NGCC).



### 5.1.2 Rota 2: Produção de Biohidrogênio

Etapas:

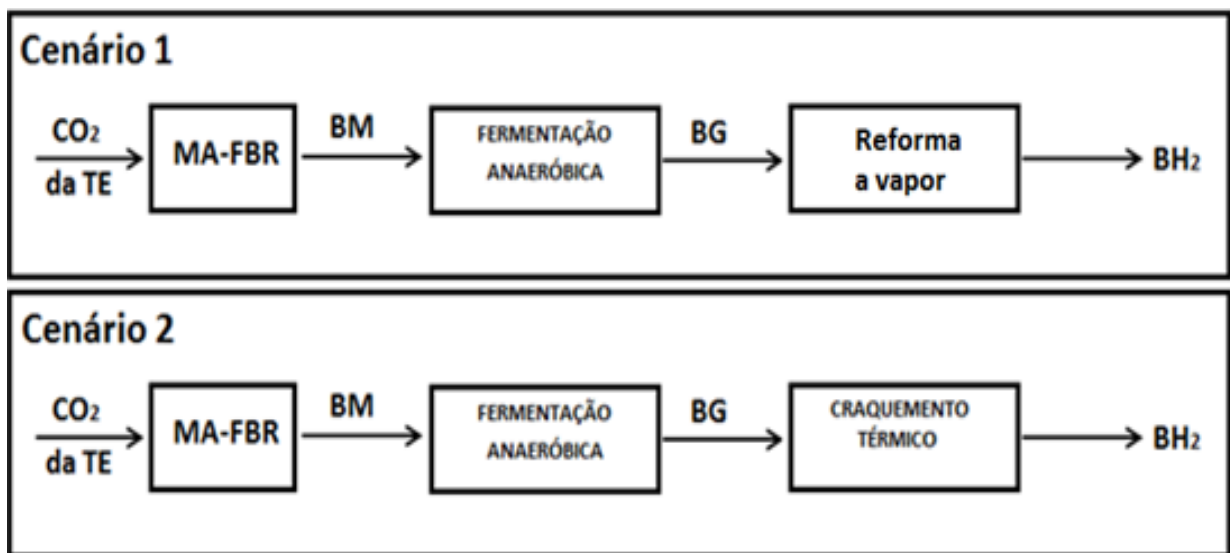
- Biofixação do CO<sub>2</sub> em fotobiorreator;
- Fermentação anaeróbica da biomassa úmida para a produção de biogás.
- Reforma a vapor/craqueamento termocatalítico do metano para a produção de biohidrogênio.

No cenário 1, a corrente de CO<sub>2</sub> da termoelétrica é injetada no fotobiorreator para o crescimento de microalgas. A biomassa produzida é submetida a um processo de fermentação anaeróbica para produzir biogás. O biogás é então utilizado como matéria-prima de um processo de reforma a vapor, gerando a mistura de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, que após purificação por membrana resulta no biohidrogênio.

No cenário 2, a corrente de  $\text{CO}_2$  da termoelétrica é injetada no fotobiorreator e a biomassa sofre fermentação anaeróbica para produzir biogás. O biogás é então submetido a um processo de craqueamento termocatalítico produzindo biohidrogênio e carbono puro.

A Figura 22 mostra o diagrama de bloco dos dois cenários acima descritos.

**Figura 22 - Diagrama de blocos para os dois cenários propostos da rota 2.**



A avaliação técnica das rotas foi feita através do cálculo da eficiência de conversão de matérias primas em produtos em cada uma das rotas. A rota selecionada, segundo os critérios técnico e ambiental foi então submetida à avaliação econômica pelo critério do tempo de retorno do investimento de capital para a implantação do processo correspondente.

A rota 2 cenário 1 foi simulada usando o software *AspenHysys* uma vez colocando em série dois fluxogramas: *Crescimento de Microalgas em Fotobiorreator* e *Reforma a Vapor (SMR – Steam Methane Reform)*. Esses dois flowsheets são conectados através de um módulo do Matlab (código *PIComb.m*) que converte a corrente de saída do Fotobiorreator obtida no primeiro flowsheet em Biogás como corrente de entrada para o segundo flowsheet. Essa conversão representa o processo de fermentação anaeróbica com cinética de primeira ordem

em um reator UASB, após uma operação de pré-tratamento para liquefazer a biomassa [80].

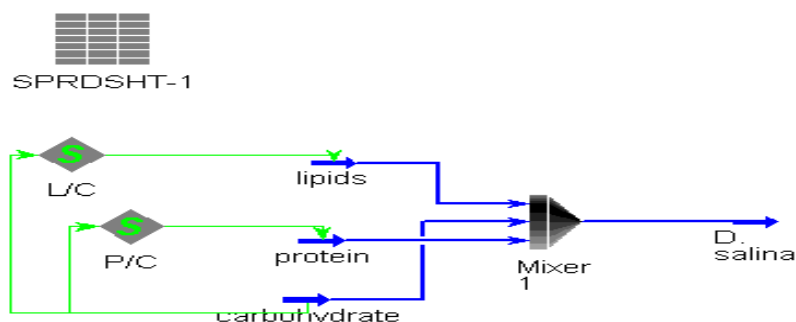
A conversão leva em conta a relação experimental de 0,35 m<sup>3</sup> de Biogás por Kg de COD (*Chemical Oxygen Demand*) relativa à biomassa de microalgas, através da utilização de um fator de 0,515 que representa a conversão da biomassa em COD e a concentração da dispersão de microalgas além de um fator de 0,9 representando a separação do CO<sub>2</sub> no Biogás por uma unidade de membrana.

O metano e a corrente de vapor alimentam a unidade de SMR para gerar hidrogênio e CO<sub>2</sub>. O cálculo implementado no Módulo Matlab é descrito dessa forma por: Vazão Mássica de Biogás = Vazão Mássica da *Dunaliella Salina* × 0,515 × 0,9 × 0,35 (código *PIComb.m*).

#### 5.1.2.1 Cultivo de Microalgas em Fotobiorreator

A conversão da biomassa de microalgas em metano foi feita através de um procedimento de modelagem em duas etapas: (1) fotossíntese da microalga utilizando CO<sub>2</sub> em um fotobiorreator, (2) produção de metano, pela fermentação anaeróbica das microalgas por meio de bactérias metanogênicas. A composição das microalgas foi obtida a partir das relações: carboidrato/CO<sub>2</sub> (C/CO<sub>2</sub>), proteína/carboidrato (P/C) e lipídio/carboidrato (L/C). Neste trabalho, a *Dunaliella Salina* foi usada (C/CO<sub>2</sub> = 0,5, P/C = 1,781 e L/C = 0,281) [33]. O fluxograma do processo de Crescimento de Microalgas em Fotobiorreator é mostrado na Figura 23.

**Figura 23 - Fluxograma da Produção de biomassa algal a partir da *Dunaliella Salina* referente a rota 2, cenário1.**



### 5.1.2.2 Reforma a vapor do Metano

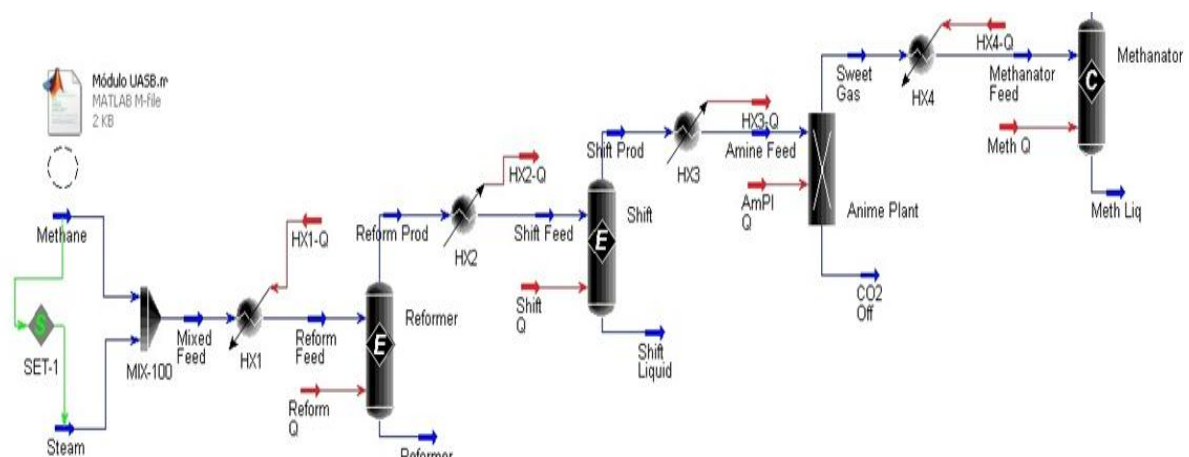
A conversão da corrente de metano purificado em Singás é modelada utilizando dois reatores de equilíbrio e um reator de conversão, tal como indicado na Figura 24. A adição de vapor de água tem o objetivo de manter a temperatura do reator e de assegurar que o excesso de metano a partir da corrente de gás natural seja inteiramente consumido. Nos últimos dois reatores, a reação de deslocamento de equilíbrio ocorre com a redução sucessiva da temperatura <sup>[173]</sup>.

Os parâmetros operacionais das correntes de entrada utilizados foram:

- Temperatura = GN : 20 °C; H<sub>2</sub>O: 280 °C.
- Pressão = 520 kPa
- Vazão mássica do Metano = 921.7 kg/h.
- Vazão mássica do Vapor do Reator de Reforma (246,11 °C, 520 kPa); com 4249 kg/h.

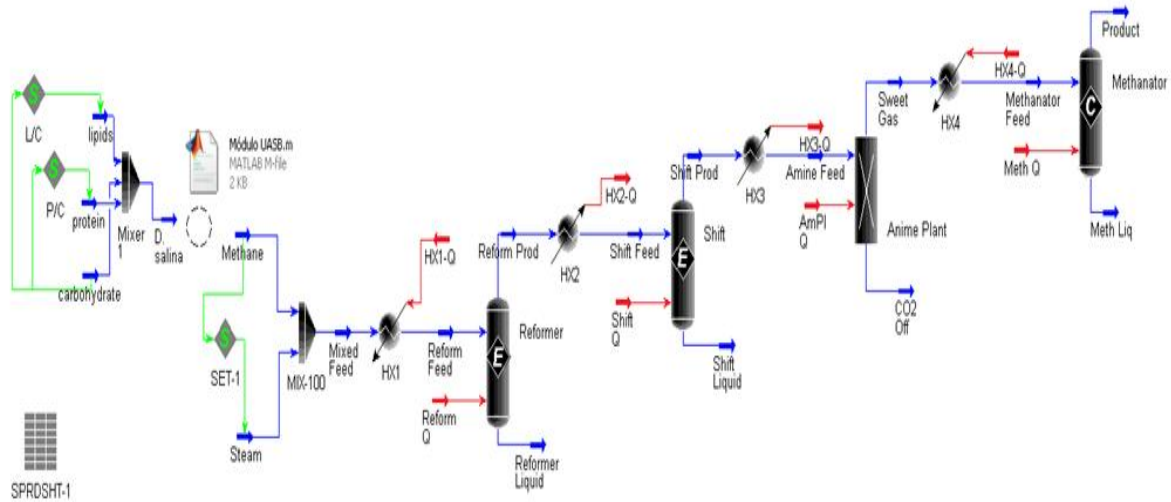
A simulação do processo de SMR foi então realizada a partir do flowsheet mostrado na Figura 24.

**Figura 24 – Fluxograma da produção de metano combinada com a reforma a vapor de metano.**



A Figura 25 mostra o fluxograma do sistema combinado de cultivo de microalgas e reforma a vapor do metano.

**Figura 25 – Fluxograma do processo combinado de cultivo de microalgas e reforma a vapor do metano.**



A rota 2 cenário 2 foi descrita no AspenHysys colocando em série três flowsheets: *Cultivo de Microalgas em Fotobiorreator*, *Fermentação Anaeróbica e Craqueamento Termocatalítico* do metano (Paper *Biohydrogen via Microalgae Through Thermocatalytic Methane Cracking Process – Modelling and Simulation* a ser submetido para publicação no *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulations*.)

### 5.1.2.3 Cultivo de microalgas em fotobiorreator

O cultivo de microalgas foi realizado em fotobiorreator, onde o inóculo da microalga *Dunaliella salina* ( $40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) foi introduzido e cultivado em condições de exposição à luz branca contínua em um meio com concentração de 2M de NaCl. A coleta da biomassa algal foi realizada quando a densidade celular de biomassa atingiu 4g/L (em peso seco) <sup>[104][32]</sup>. A simulação da biomassa algal foi implementada no AspenHysys em um *flowsheet* utilizando quatro misturadores (1, 2, 3 e 4).

O misturador 4 faz a composição de uma corrente de CO<sub>2</sub>, proveniente do gás de combustão da planta termoeétrica, com uma corrente de CO<sub>2</sub> reciclado do reator UASB de fermentação anaeróbica. Este fluxo de CO<sub>2</sub> capturado alimenta o fotobiorreator onde a reação de fotossíntese é realizada, liberando oxigênio.



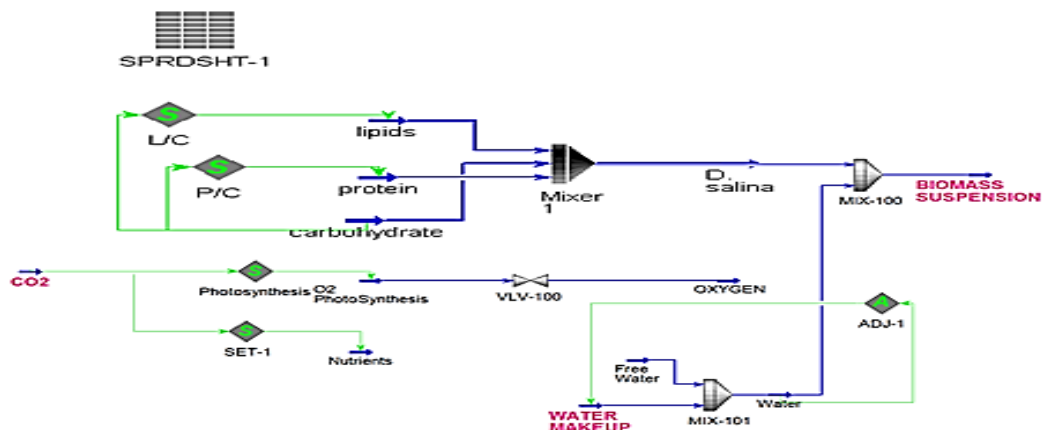
Na simulação da planta pelo *AspenHysys*, uma operação *SET* é usada para manter a relação experimental média de 1g de biomassa/1,83g de CO<sub>2</sub> (em peso seco) absorvido, simulando desse modo a formação das correntes componentes da biomassa seca. Para simular a composição da *Dunaliella salina* na fase de saturação da curva de crescimento, foram usadas as relações obtidas da análise química da composição da microalga coletada no fotobiorreator, quais sejam, carboidrato/CO<sub>2</sub> (C/CO<sub>2</sub>), proteína/carboidrato (P/C) e lipídio/carboidrato (L/C), que forneceram os seguintes valores experimentais: C/CO<sub>2</sub> = 0,5; P/C = 1,781 e L/C = 0,281. Estas três correntes (lipídios, proteínas e carboidratos), constituem desse modo, as correntes de alimentação do misturador 1, onde a composição química da *Dunaliella salina* é reproduzida, como descrito em um trabalho anterior [32].

A biomassa algal resultante é, então, diluída no misturador 2, obtendo-se, assim uma suspensão de biomassa com uma concentração de células igual a 4g/l, valor referente a fase estacionária da curva de crescimento da *Dunaliella Salina* no fotobiorreator da Escola de Química da UFRJ. Para executar esta operação, uma corrente de água de diluição foi introduzida no misturador 3, juntamente com a corrente de água reciclada a partir da unidade de filtração da suspensão de microalgas.

Uma corrente de biomassa úmida, com um conteúdo adequado para fermentação anaeróbica de cerca de 6% em sólidos voláteis, foi assim obtida na etapa de filtração e utilizada como corrente de alimentação do reator UASB [174].

O *flowsheet* referente ao processo de cultivo de microalgas é apresentado na Figura 26, abaixo.

**Figura 26 - Fluxograma da Produção de Biomassa algal a partir da *Dunaliella Salina*.**



#### 5.1.2.4 Fermentação anaeróbica da biomassa

Os dados de fermentação anaeróbica utilizados neste trabalho foram obtidos da curva cinética de produção do biogás a partir da biomassa algal da *Dunaliella salina*, em um trabalho publicado por Mussgnug <sup>[104]</sup>, cujos resultados experimentais são apresentados na Figura 27.

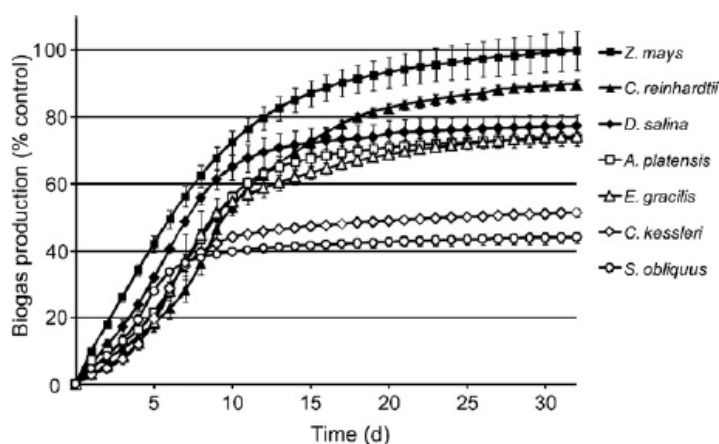
Em seu trabalho, o autor selecionou espécies de microalgas que são comuns em zonas de clima moderado e apresentam elevadas taxas de crescimento. Foram selecionadas cinco espécies de microalgas eucarióticas; quatro espécies de algas verdes (*G. reinhardtii*, *Dunaliella salina* e *Scenedesmus obliquus* da classe Clorofilácia, *Chlorella kessleri* da classe Trebouxiophyceae) e uma espécie Euglenóide (*Euglena gracilis*, da classe Euglenoidea), bem como a cianobactéria procariótica *Arthrospira platensis* (classe Cianofícia). As microalgas *Dunaliella Salina* e *Arthrospira platensis* são espécies de água do mar, enquanto que todas as outras espécies testadas são de microalgas de água doce.

A quantidade de biogás produzido no fermentador foi comparada com o padrão de substrato de silagem de milho (*Zea mays*) adotado como controle. Os principais componentes obtidos no biogás foram metano e dióxido de carbono. O teor em metano com relação aos outros gases produzidos no fermentador determina a qualidade do biogás e depende do tipo de substrato e das condições de fermentação <sup>[174]</sup>. Todas as microalgas testadas apresentaram teores específicos de metano mais elevados (variando de 61% a 67%) quando comparados com o valor obtido a partir do substrato padrão de silagem de milho (54%). Os dados relativos às estirpes de microalgas utilizadas no trabalho de Mussgnug e as características do biogás produzido por fermentação são apresentadas na Tabela 14.

Os resultados obtidos indicam o potencial do substrato de microalgas para a obtenção de biogás de qualidade superior em comparação com os substratos utilizados tradicionalmente. O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é comumente encontrado em pequenas quantidades no biogás produzido a partir de substratos orgânicos. Devido à sua natureza tóxica e corrosiva, a ausência ou a presença em quantidades muito baixas de  $H_2S$  são características desejáveis do biogás. O biogás produzido a partir do substrato de microalgas se enquadrou dentro dessas características não apresentando níveis detectáveis de  $H_2S$ , o que pode ser explicado como

consequência da menor quantidade de aminoácidos sulfurados presentes na composição das microalgas, em comparação com os substratos tradicionalmente utilizados. Os resultados mostraram também que o potencial para produção de biogás de microalgas através da fermentação anaeróbica é uma característica específica da estirpe e não está diretamente relacionada com a classificação do organismo.

**Figura 27 - Dados experimentais da fermentação anaeróbica de microalgas.**



Fonte: Mussnug, J. H.; Bielefeld University, Center for Biotechnology, Bielefeld, NRW, Germany, 2010.

**Tabela 14 - Características do biogás produzido por fermentação anaeróbica.**

Espécies Procarióticas ou Eucarióticas	Água doce (F-Fresh) ou Salina (S-Salt)	Produção de biogás (ml/g SV <sup>-1</sup> )	Teor em CH <sub>4</sub>	Rendimento em metano (% do controle)
<i>Arthrospira platensis</i> (P)	S	481 ± 13,8	61%	83%
<i>Chlorella kessleri</i> (E)	F	335 ± 7,8	65%	62%
<i>Dunaliella Salina</i> (E)	S	505 ± 24,8	64%	93%
<i>Euglena gracilis</i> (E)	F	485 ± 3	67%	93%
<i>Scenedesmus obliquus</i> (E)	F	287 ± 10,1	62%	51%
<i>Zea mays</i>	F	653 ± 37,7	54%	100%

Fonte: Mussnug, J. H.; Bielefeld University, Center for Biotechnology, Bielefeld, NRW, Germany, 2010.

O modelo matemático que descreve o processo de fermentação anaeróbica foi representado por uma função de Boltzmann modificada, mostrada na equação (24) abaixo:

$$y = A_2 + \frac{(A_1 - A_3)}{1 + e^{\frac{q(x-x_0)}{pdx}}} \quad (\text{Eq. 24})$$

Nesta equação, a variável  $x$  representa o tempo de fermentação e a variável  $y$ , a produção de biogás. Os parâmetros  $A_1$  e  $A_2$  são os valores de  $y$  correspondentes às assíntotas horizontais da curva experimental (Figura 28);  $x_0$ , o valor de  $x$  referente ao ponto de inflexão e  $dx$ , o intervalo de discretização da variável  $x$  ( $A_1 = 79,2$ ;  $A_2 = 0$ ;  $x_0 = 4,6$  e  $dx = 0,9625$ ).

Os parâmetros do modelo ( $p = 3,7$  e  $q = 1,4$ ) foram obtidos a partir dos dados experimentais, através de um procedimento de mínimos quadrados não linear implementado pelo módulo desenvolvido no Matlab *PIComb.m*. Este módulo faz uso do “*tool box*” *Hysyslib* do Matlab. O *Hysyslib* é um *software* criado e disponibilizado para a comunidade acadêmica por Olaf Berglihn <sup>[175]</sup> da *Free Software Foundation* (FSF). O *Hysyslib* permite o uso de Matlab como uma ferramenta de automação do *Servidor Hysys* através do controlador *ActiveX/COM*.

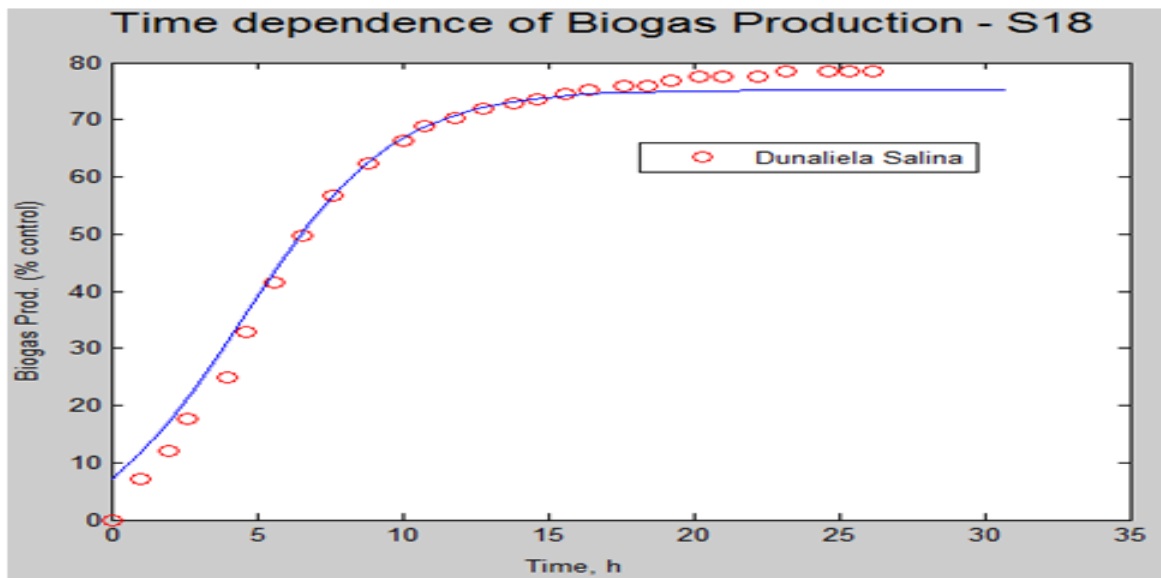
O “*script*” desenvolvido no Matlab converte a corrente de entrada da biomassa algal obtida no fotobiorreator em uma corrente de saída do reator UASB (biogás). A implementação desse módulo no Matlab foi obtida por meio do modelo matemático já descrito e fornece para *cmeteq* igual a 0,7520 referente ao estado estacionário da produção de biogás, na forma de um coeficiente de produção de metano relativo ao substrato-controle de silagem de milho. A vazão mássica de biogás (*qmbg*) resultante da corrente de saída do UASB foi então calculada pelo módulo do Matlab de acordo com a seguinte expressão:

$$qmbg = \left( \frac{qmbmh}{f_4} \right) \times sol \times bgcntrl \times cmeteq \times rhobg \times 10^{-3} \quad (\text{Eq. 25})$$

onde *qmbmh* é a vazão mássica da suspensão de microalgas (kg/h) na saída do filtro, *sol* é a fração de sólidos voláteis (VS) presentes na suspensão (~ 6%), *bgcntrl* é o volume (ml), produzido pelo substrato-controle de silagem de milho (Tabela 14), *cmeteq* é a produção de metano em relação ao controle (ml/g SV), *rhobg* (kg/m<sup>3</sup>) a

densidade do biogás a 25 °C e 1 atm de pressão e  $f4$  é o fator de conversão entre os valores de saída das funções *hyvalue* e *hyset* da biblioteca *Hysyslib* do Matlab. As variáveis *cmeteq*, *qmbg*, *rhobg*, *qmbmh*, *sol* e *bgcntrl* fazem parte do *script* *PIComb.m* que é apresentado no Apêndice 5. Os dados experimentais (curva cheia) e simulados (círculos) da fermentação anaeróbica são apresentados na Figura 28.

**Figura 28 - Dados experimentais e previstos através do ajuste de curvas pelos mínimos quadrados.**



#### 5.1.2.5 Processo de craqueamento termocatalítico do metano

Com o objetivo de simular a reação de decomposição química do metano descrita pela equação (5) no *AspenHysys*, um reator tubular do tipo PFR – *Plug Flow Reactor*, foi selecionado como reator adequado para conduzir a reação, especificada como reação catalítica heterogênea irreversível.

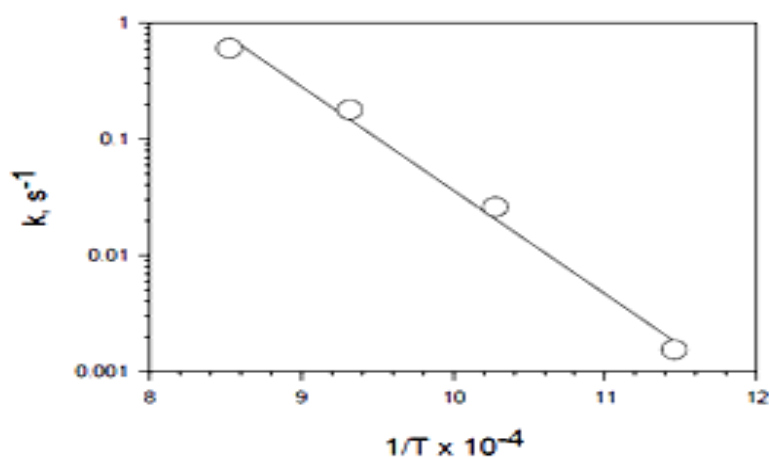
O PFR geralmente consiste de um arranjo de tubos cilíndricos inseridos no reator de formato também cilíndrico. O fluxo de gás é modelado como um sistema pseudo-homogêneo com as partículas do catalizador finamente dispersas no reagente gasoso. Neste sistema considera-se que a condição de fluxo radial é isotrópica (com gradientes de massa e energia desprezíveis) desprezando-se a mistura axial. Os reagentes fluem ao longo do comprimento do reator à medida que são continuamente consumidos, ocorrendo, portanto, uma variação axial na concentração dos reagentes. Como a taxa de reação é função da concentração dos

reagentes, ela também tende a variar axialmente (exceto nas reações de ordem zero).

Para se obter o resultado da simulação no PFR (perfis axiais de composições, temperaturas, etc), o reator é dividido em vários subvolumes. Dentro de cada subvolume, a taxa de reação é considerada como sendo espacialmente uniforme <sup>[176][177][178]</sup>. Para a simulação no *AspenHysys*, define-se em primeiro lugar a lista de componentes para a reação de craqueamento, associando a esta lista o “pacote de fluidos”, obtido a partir da biblioteca de dados termodinâmicos do *AspenHysys*. No caso do sistema estudado, envolvendo reações com hidrocarbonetos o “pacote de fluidos” adequado é o *Peng-Robinson* <sup>[179]</sup> que consiste em uma equação de estado que descreve o equilíbrio líquido-vapor do sistema.

Em seguida é definida a estequiometria da reação, sendo inseridos os coeficientes estequiométricos e os parâmetros cinéticos. Os dados cinéticos implementados no *AspenHysys*, foram calculados a partir dos dados experimentais de Muradov <sup>[129]</sup>. Assim, o fator de frequência (A) e a energia de ativação ( $E_a$ ) da reação de decomposição foram obtidos a partir do gráfico  $k \times (1/T)$ , representando a relação de Arrhenius:  $k = A \times e^{(-E_a/T)}$ , em que  $k$  é a constante de velocidade ( $s^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). Esses dados referem-se à utilização de catalisador de carbono, na forma **aletrópica de grafite do tipo “Carbon Black”**, com uma área superficial específica de  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  e foram obtidos para uma faixa de temperaturas de  $750 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ . O gráfico da dependência  $k \times (1/T)$  é mostrado na Figura 29 e os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 15, abaixo.

**Figura 29 – Gráfico da relação de Arrhenius para a decomposição do metano**



Fonte: Muradov, N.; Florida Solar Energy Center, FL USA, 2000.

**Tabela 15 - Constante de velocidade aparente de reação e energia de ativação para a decomposição do metano utilizando o catalisador “Carbon Black – CB”.**

Catalisador	T, °C	K, s <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , kCal/mol	A, s <sup>-1</sup>
Carbon Black	750	0,035		
BP – 2000	850	0,480	56,3	4,3
SA = 1500m <sup>2</sup> /g	950	2,125		

Fonte: Muradov, N.; Florida Solar Energy Center, FL USA, 2000.

O setor da *Planta Combinada* de craqueamento termocatalítico do metano foi construído instalando-se o reator de *Plug Flow* (PFR) e conectando-se as correntes de alimentação, *PF-Feed* e de saída, *Product*.

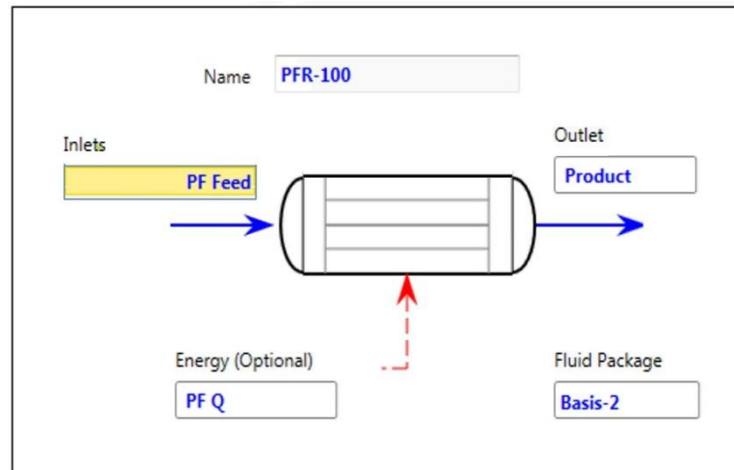
Para definir as dimensões do reator para a simulação no *AspenHysys*, foi adotado como referência um modelo publicado pela Faculdade de Ciências Aplicadas à Indústria, da Universidade Nacional de Cuyo, em Mendoza na Argentina [179]. Este modelo representado na Figura 30 apresenta uma taxa de alimentação de metano igual a 469 kg/h e as suas dimensões são as seguintes: diâmetro do tubo: 1,5 cm; comprimento do reator: 1 m; número de tubos: 500 e volume total = 8,84 x 10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup>.

As dimensões do modelo do *AspenHysys* utilizadas no setor de craqueamento termocatalítico do *flowsheet* foram então obtidas por extrapolação linear, com base nos valores do modelo de referência. O volume do reator ( $V_r$ ) e o número de tubos ( $n_t$ ) foram calculados pelas seguintes relações:  $V_r = V_{ref} \times u$  e  $n_t = n_{ref} \times u$ ; onde  $u = (Q_{met}/Q_{ref})$ ;  $n_{ref}$  é o número de tubos do reator no modelo de referência;  $V_{ref}$  é o volume do reator de referência (m<sup>3</sup>);  $Q_{met}$  é o fluxo de massa do metano na corrente de alimentação (*PF feed*) do reator de craqueamento, obtida a partir da simulação no *AspenHysys* e  $Q_{ref}$  é a vazão mássica de alimentação do metano no modelo de referência.

Com este procedimento, foram obtidas as dimensões para a simulação no *AspenHysys* do reator de *Plug Flow* (PFR): volume do reator = 0,27 m<sup>3</sup> e número de tubos = 1500. O reator de craqueamento catalítico opera a uma temperatura de 850 °C e a pressão atmosférica. A corrente de saída do PFR é resfriada até a temperatura ambiente (25 °C) e, em seguida, alimenta um filtro tipo membrana para

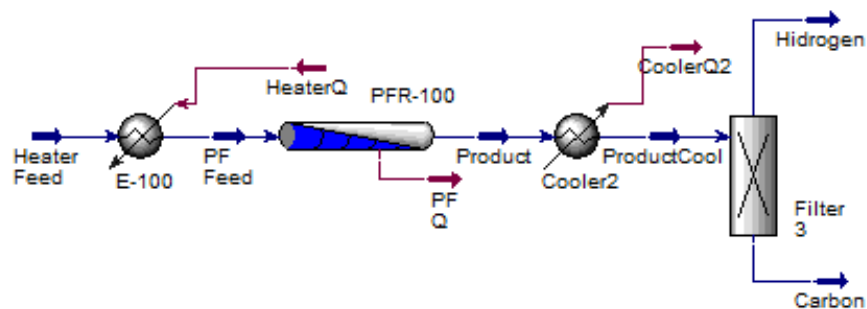
separar os componentes principais da corrente de alimentação: hidrogênio e carbono grafite catalisador (“*Carbon Black*”).

**Figura 30 - Modelo do Reator Plug Flow no Hysys.**



A simulação do processo de craqueamento térmico do metano foi então realizada a partir do *flowsheet* mostrado na figura 31.

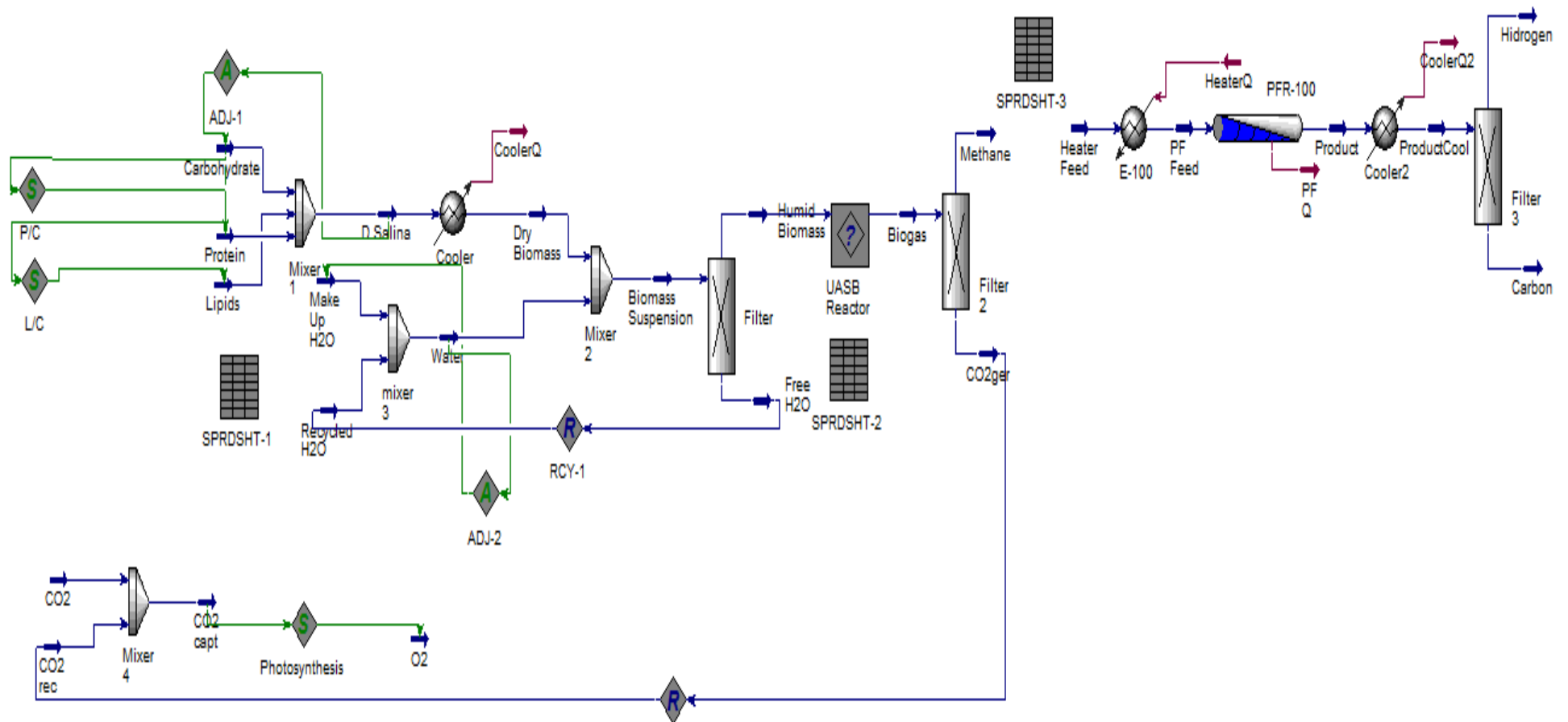
**Figura 31 - Flowsheet do processo de Craqueamento Termocatalítico do metano no reator Plug-Flow.**



A simulação no *AspenHysys* da rota 2 cenário 2, foi obtida compondo os setores de fluxograma do cultivo de microalgas com o setor de fermentação anaeróbica UASB, representada pela operação da “*unidade do usuário*” implementada pelo código *PLComb.m* no MATLAB e com o setor de craqueamento termocatalítico do metano realizado no reator *Plug-Flow*. O processo combinado é indicado no fluxograma apresentado na Figura 32.



Figura 32 – Fluxograma da *Planta Combinada* da rota R2C2 de produção de Biohidrogênio.



## 5.2 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DAS ROTAS PROPOSTAS

Como citado no ítem 4.7 preliminarmente à avaliação econômica das rotas propostas foi feita uma avaliação energética dessas rotas. O uso de metodologias para a avaliação do balanço de energia do sistema permite identificar se o processo estudado é energeticamente favorável, ou seja, se a energia extraída a partir das matérias-primas é maior do que a energia utilizada no sistema de produção.

Metodologias como a *Net Energy Ratio* – NER e a *Net Energy Gain* – NEG são geralmente utilizadas para esse fim <sup>[180][181]</sup>.

A *Net Energy Ratio* é definida como a relação entre a energia total produzida (Eprod.) a partir da biomassa e a energia total consumida no processo (Econs.), de acordo com a equação (26), abaixo:

$$NER = E_{prod.} / E_{cons.} \quad (\text{Eq. 26})$$

Um valor de NER igual ou inferior a 1,0 significa que o processo é energeticamente desfavorável e não poderá, portanto, ser considerado como economicamente viável.

A *Net Energy Gain* é definida de acordo com a equação (27), abaixo:

$$NER = E_{prod.} / E_{cons.} \quad (\text{Eq. 26})$$

Assim o valor de NEG representa o ganho líquido de energia calculado pela diferença entre a energia produzida e a energia consumida pelo processo.

Processos com valores positivos de NEG apresentam uma condição energeticamente favorável, enquanto que valores negativos de NEG indicam uma condição desfavorável.

Facilmente se observa que os valores de NER e NEG medem a mesma quantidade que caracteriza a condição energética do processo e estão relacionados pela equação (28), abaixo:

$$NER = (NEG/E_{cons.}) + 1 \quad (\text{Eq. 28})$$

As metodologias acima desenvolvidas baseiam-se no uso de coeficientes de energia que são representados por valores médios de energia líquida, obtidos de plantas industriais, que compõem bases de dados disponíveis na literatura. Essas metodologias são consideradas tradicionais e utilizam abordagens heurísticas que permitem cálculos que prescindem do uso de computadores <sup>[182]</sup>. Atualmente, porém, metodologias modernas fornecem a possibilidade de realizar análises energéticas e econômicas de processos químicos através da simulação computacional. Assim, o uso de simuladores como o *AspenHysys* permite a análise energética a partir de *flowsheets* do processo, que produzem como resultados os balanços de massa e energia do processo estudado. Desse modo é possível a aquisição de dados energéticos de processos com maior confiabilidade e exatidão <sup>[183]</sup>.

O balanço de energia no *AspenHysys* fornece o valor da energia utilizada em diversas unidades instaladas para favorecer os processos de aquecimento, resfriamento, vaporização e condensação que participam de uma determinada planta química. Esses valores são representados por fluxos de calor nas correntes de entrada e saída de cada equipamento presente na planta, tais como geradores de vapor, caldeiras, sistemas de refrigeração e torres de resfriamento <sup>[184]</sup>.

A avaliação econômica das rotas propostas foi feita a partir das estimativas de custo de capital, custo de operação e receita dos produtos obtidos e do custo total do investimento. A partir dessas estimativas foi realizada a análise de viabilidade econômica da rota selecionada pelo cálculo do tempo de retorno do investimento.

### **5.2.1 Estimativa do custo de capital.**

A estimativa do custo de capital para uma instalação a ser implantada inclui três itens principais: 1) custo de capital fixo direto (*Direct Fixed Capital – DFC*), 2) capital de giro requerido e 3) custo de pré-operação e validação. Os vários itens do DFC foram estimados com base no custo de aquisição total do equipamento (*Purchase Cost – PC*), utilizando fatores multiplicadores. A tabela 16 fornece as faixas e os valores médios para os fatores no cálculo do DFC.

A escolha do fator a ser usado deve ser feita com base na experiência e pode ser facilitada pela consulta a estimativas bem sucedidas publicadas na

literatura. Como procedimento norteador desse processo deve-se selecionar os índices próximos aos limites inferiores para processos cujo produto principal possa ser classificado como *commodities*, ou produtos de baixo valor agregado, enquanto que a faixa superior deve ser associada a produtos de alto valor agregado <sup>[163]</sup>. Neste trabalho foram adotados os valores médios indicados na tabela 16 para os fatores no procedimento de cálculo do DFC.

**Tabela 16 – Valores médios e Intervalo de valores dos fatores recomendados para a estimativa do custo fixo direto de capital.**

<b>Item de custo</b>	<b>Multiplicador médio</b>	<b>Custo(\$/ano)</b>
<b>CUSTO DIRETO TOTAL DA PLANTA (TPDC)</b>		
1.Custo de aquisição de equipamentos (PC)		
2.Instalações	0,50 x PC	0,2 – 1,5
3.Tubulações	0,40 x PC	0,3 – 0,6
4.Instrumentação	0,35 x PC	0,2 – 0,6
5. Isolamento térmico	0,03 x PC	0,01 – 0,05
6.Instalações Elétricas	0,15 x PC	0,1 – 0,2
7.Áreas Internas	0,45 x PC	0,1 – 2,0
8.Áreas externas	0,15 x PC	0,05 – 0,2
9. Instalações auxiliares	0,50 x PC	0,2 – 1,0
<b>CUSTO INDIRETO TOTAL DA PLANTA ( TPIC)</b>		
10.Engenharia	0,25 x TPDC	0,2 – 0,3
<b>CUSTO TOTAL DA PLANTA (TPC)</b>		
12.Contrato da obra	TPDC + TPIC	
	0,05 x TPC	0,03 – 0,08
13. Seguros	0,10 x TPC	0,07 – 0,15
<b>CUSTO DIRETO DE CAPITAL (DFC)</b>	<b>TPC + 12 + 13</b>	

O custo dos equipamentos utilizados na planta foi obtido a partir de valores publicados pelos fornecedores na literatura especializada ou diretamente através de preços divulgados pelos fabricantes na Internet e encontram-se listados no apêndice 2.

A correção de custos de equipamentos similares aos requeridos, mas com diferentes dimensões foi feita a partir da regra de Williams <sup>[157]</sup> que pode ser expressa através da equação (29) abaixo:

$$\frac{P_n}{P_0} = \left(\frac{Q_n}{Q_0}\right)^n \quad (\text{Eq. 29})$$

Onde  $P_n$  é o preço unitário do equipamento desejado,  $P_0$  é o preço unitário do equipamento disponível,  $Q_n$  é a capacidade do equipamento desejado,  $Q_0$  é a capacidade do equipamento disponível e  $n$  é o índice de correção de preços,  $n = 0,6$ .

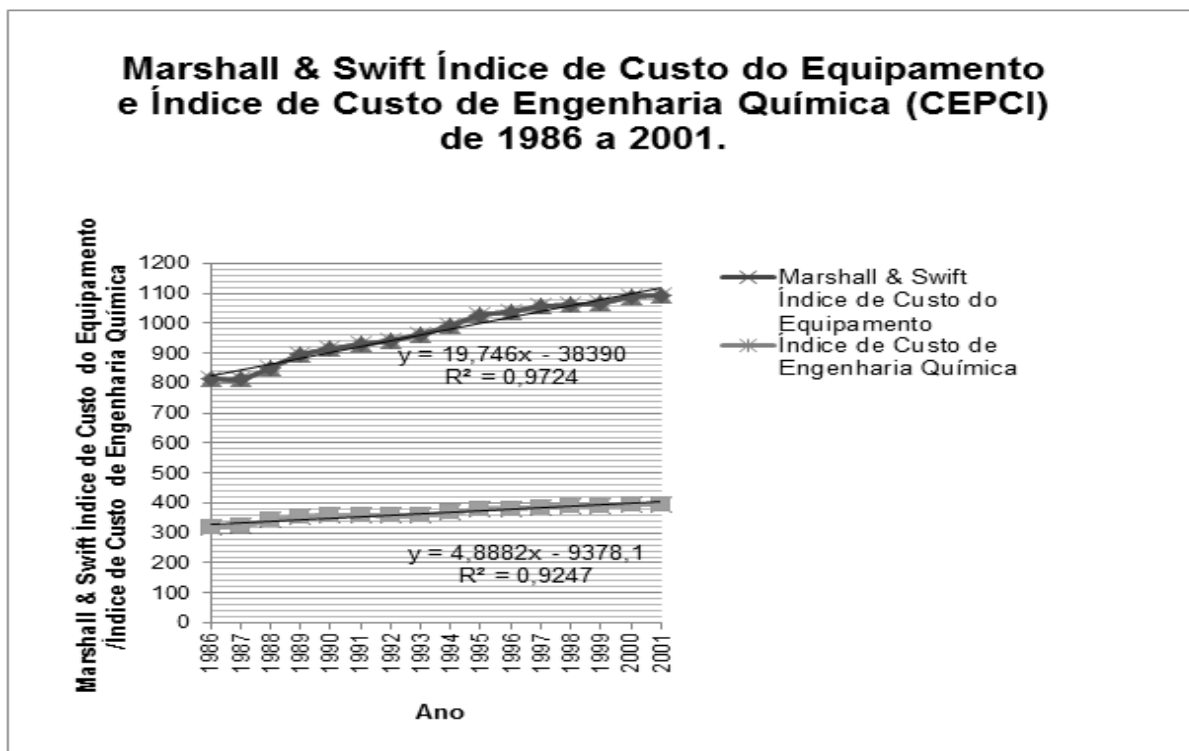
A correção dos custos de equipamento devido a valores disponíveis defasados no tempo, seja devido à inflação ou a fatores inerentes ao mercado, foi feita a partir das tabelas de índice de preço, adotadas como padrão para essa finalidade, tais como os índices de preço da *Marshall & Swift* ou da *Chemical Engineering Plant Cost (CE INDEX)*, que estão disponíveis na Internet.

Nesse trabalho, valores atualizados de preços de equipamentos foram calculados a partir das equações de regressão obtidas com os valores encontrados na Internet.

A figura 33 a seguir apresenta esses índices. Dos valores calculados dos índices atualizado ( $I_a$ ) e desatualizado ( $I_d$ ), foi obtido o valor do custo atualizado do equipamento ( $C_a$ ) a partir do valor disponível desatualizado ( $C_d$ ), pela equação (30), abaixo:

$$C_a = \left(\frac{I_a}{I_d}\right) \times C_d \quad (\text{Eq. 30})$$

Figura 33 – Índice de custo da M&S e da CEPCI para equipamentos.



Fonte: Beltrame *et al*, Universidade de Algarve, 2006

A estimativa de custo de trocadores de calor pôde ser realizada através da correlação empírica proposta por Guthrie <sup>[184]</sup>. Essa correlação baseia-se na área de troca de calor  $A$  (ft<sup>2</sup>) e pode ser dada por:

$$P_n (\$) = \left[ \frac{M\&S}{280} \right] \times 101,3 \times A^{0,65} \times (2,29 + F_c) \quad (\text{Eq.31})$$

Onde  $F_c$  é um parâmetro dependente do equipamento e pode ser calculado pela expressão:  $F_c = (F_d + F_p) \times F_M$ , em que  $F_d$  é um parâmetro dependente do tipo de trocador,  $F_p$  da pressão de operação e  $F_M$  do material utilizado e (M&S) é o índice de preços da *Marshall & Swift*.

Para a estimativa do custo de equipamentos referente à planta representando a rota R2C2, foi feito inicialmente um mapeamento entre as unidades de processo que constam do *flowsheet* apresentado na Figura 32 e equipamentos físicos para os quais podem ser estimados valores de custo. Algumas das unidades de processo da rota R2C2 aparecem no *flowsheet* como unidades virtuais, agindo assim, como parte da estratégia utilizada para viabilizar a simulação. Para estes itens, não é possível o mapeamento individual em unidades físicas da planta, tendo

tido feito, então a associação destes, como componentes de um grupo que representa o equipamento real da planta. A Tabela 17 apresentada a seguir, mostra o mapeamento utilizado na simulação entre os equipamentos da planta e as unidades de processo no *flowsheet* da rota R2C2.

Para o cálculo do custo dos equipamentos físicos incluídos na tabela 17 foram realizados o dimensionamento e especificações das unidades, tomando-se como base as vazões mássicas e condições de operação das correntes de entrada e saída, fornecidas pelo *AspenHysys* (item 6.4). Nessa etapa foram utilizados procedimentos empíricos a partir de dados de literatura e dos valores de custo disponíveis na Internet. Os preços de equipamentos e as fontes de informação são apresentadas na listagem de fornecedores, no apêndice 4. Os procedimentos de dimensionamento são apresentados no apêndice 1. Os procedimentos de cálculo de preço de compra equipamentos são apresentados no apêndice 2. Os procedimentos de estimativa de preço de compra de matérias-primas e preço de venda dos produtos são apresentados no apêndice 3.

**Tabela 17 – Mapeamento entre equipamentos e unidades de processo.**

<b>Setor cultivo de microalgas</b>		<b>Setor de fermentação anaeróbia</b>		<b>Setor de craqueamento termocatalítico</b>	
<b>Equipamento</b>	<b>Unidade de processo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Unidade de processo</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Unidade de processo</b>
<b>Fotobiorreator</b>	Mixer 4	Reator UASB	UASB Reactor (unidade de processo do usuário)	Reator de craqueamento termocatalítico	Heater E-100 PFR - 100 (plug flow Reactor)
	S-Photosynthesis Mixer 1				
	Cooler	Filtro de Membrana	Filter 2	Cooler	Cooler 2
	Mixer 3 Mixer 2				
<b>Filtro Rotativo a vácuo</b>	Filter	Compressor Centrífugo	RCY-2	Separador Ciclone	Filter 3
<b>Bomba Centrif.</b>	RCY-1				



### 5.2.2 Estimativa do custo de operação.

O custo operacional envolvido no funcionamento de uma planta que implementa um processo biotecnológico, como a proposta pela rota R2C2, inclui o custo de cada um dos seguintes itens: matérias-primas, mão de obra, materiais de consumo, análises químicas, instrumentação e controle do processo, utilidades, manutenção e serviços gerais. A Tabela 18 mostra os vários itens que compõem os custos operacionais e a faixa recomendada de valores percentuais relativos ao custo operacional total.

Com referência aos itens especificados na Tabela 18, o item mão de obra representa o custo com trabalhadores necessários para operar a planta. O item *material de consumo* inclui itens que devem ser periodicamente substituídos pela natureza da operação envolvida ou por desgaste ou acidentes de operação. O item *LabQCQA* diz respeito aos custos com análises químicas, controle e garantia de qualidade. No item *utilidades* estão incluídos os custos com fluidos de refrigeração e aquecimento, bem como com o consumo de eletricidade. O item *EqDep* leva em conta os gastos com a depreciação do capital investido, manutenção, seguros, taxas e custos periféricos como gastos administrativos e prevenção de incêndios. No item *diversos* estão incluídos os gastos com pesquisa e desenvolvimento e validação do processo.

**Tabela 18 – Intervalo de valores percentuais recomendados para a estimativa do custo operacional total.**

Item de custo	Intervalo de valores (% do total)
<b>A. Matérias-Primas</b>	10-80
<b>B. Mão de obra</b>	20-50
<b>C. Material de consumo.</b>	1-50
<b>D. LabQCQA</b>	2-50
<b>E. Utilidades</b>	1-30
<b>F. Tratamento de Efluentes</b>	1-20
<b>G. EqDep</b>	10-70
<b>H. Diversos</b>	0-20

Para a escolha dos valores percentuais dos itens incluídos na Tabela 18, tomou-se como base o custo calculado para o item matéria-prima da rota R2C2 , levando-se em conta os cenários econômicos 1 e 2 citados no item 4.7.2. A Tabela 19 por sua vez se refere aos intervalos de valores percentuais recomendados para a estimativa do custo operacional total, enquanto que a Tabela 20 se refere as cotações para a moeda Americana.

**Tabela 19 – Valores percentuais adotados para a estimativa do custo operacional.**

<b>Item de custo</b>	<b>Intervalo de valores (% do total)</b>
<b>A. Matérias-Primas</b>	28,2
<b>B. Mão de obra</b>	5
<b>C. Material de consumo.</b>	1
<b>D. LabQCQA</b>	2
<b>E. Utilidades</b>	30
<b>F. Tratamento de Efluentes</b>	22,8
<b>G. EqDep</b>	10
<b>H. Diversos</b>	1

O preço unitário das matérias-primas foi obtido a partir de preços divulgados por fornecedores na Internet ou obtidos da literatura e encontram-se listados no apêndice 4. As correções de preços pela inflação foram realizadas a partir de dados de cotação do dólar fornecidos em diferentes períodos de tempo (Tabela 20). Para a obtenção dos valores atualizados adotou-se o procedimento de interpolação linear nas referidas tabelas. O procedimento de cálculo do custo das matérias primas em ambos cenários citados no item 5.2.2 é apresentado no apêndice 3.

**Tabela 20 – Dados de Cotação do dólar**

Ano	Fonte	Mês											
		JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
2000	SRF	1,7997	1,7764	1,7431	1,7833	1,8382	1,8079	1,8106	1,8056	1,8438	1,8764	1,9441	1,9678
2001	SRF	1,9475	1,9812	2,0864	2,1573	2,3384	2,4079	2,5538	2,5005	2,6986	2,7790	2,5299	2,3840
2002	SRF	2,3705	2,4380	2,3542	2,3180	2,5117	2,7181	2,8455	3,1912	3,1506	3,8567	3,6797	3,7342
2003	SRF	3,2983	3,6580	3,3958	3,1154	2,9306	2,8570	2,8554	2,9930	2,8898	2,8268	2,9418	2,9293
2004	SRF	2,8126	2,9085	2,9013	2,9064	3,0982	3,1380	2,0215	3,0235	2,9042	2,8623	2,7991	2,7508
2005	SRF	2,7074	2,5762	2,7621	2,5971	2,4715	2,4455	2,3427	2,3422	2,3012	2,2511	2,1990	2,2957
2006	SRF	2,2747	2,1375	2,1215	2,1426	2,1774	2,2845	2,2130	2,1480	2,1540	2,1419	2,1537	2,1470
	BC	2,2730	2,1610	2,1510	2,1280	2,1770	2,2470	2,1880	2,1560	2,1680	2,1470	2,1570	2,1490
2007	SRF	2,1407	2,0896	2,0909	2,0231	1,9922	1,9097	1,8684	2,0043	1,9031	1,8078	1,7378	1,7959
	BC	2,1380	2,0950	2,0880	2,0310	1,9810	1,9310	1,8820	1,9650	1,8990	1,8000	1,7690	1,7850
2008	SRF	2,0950	1,7541	1,6947	1,6822	1,6601	1,6368	1,5910	1,6389	1,8125	2,1551	2,2800	2,3690
	BC	1,7730	1,7270	1,7070	1,6880	1,6600	1,6180	1,5910	1,6120	1,7990	2,1720	2,2650	2,3940
2009	SRF	2,3803	2,2680	2,3012	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	BC	2,3070	2,3120	2,3130	2,2050	2,0600	1,9570	1,9320	1,8440	1,8190	1,7380	1,7250	1,7490
2010	BC	1,7790	1,8410	1,7850	1,8060	1,8120	1,8060	1,7690	1,7590	1,7180	1,6830	1,7120	1,6930
2011	BC	1,6740	1,6670	1,6580	1,5850	1,6120	1,5860	1,5630	1,5960	1,7490	1,7710	1,7890	1,8360
2012	BC	1,7890	1,7180	1,7950	1,8540	1,9850	2,0490	2,0280	2,0290	2,0280	2,0290	2,0670	2,0770
2013	BC	2,0300	1,9730	1,9820	2,0020	2,0340	2,1720	2,2520	2,3420	2,2700	*	*	*

Fonte: *Secretaria da Receita Federal (SRF); Banco Central do Brasil(BC)*

### 5.2.3 Estimativa da receita obtida com os produtos.

O produto principal da rota R2C2 proposta é o biohidrogênio, produzido a partir do craqueamento do metano proveniente da fermentação de microalgas. O biohidrogênio assim obtido apresenta um alto grau de pureza, o que permite sua utilização em *fuel cells*, para uso como biocombustíveis em veículos automotivos.

Como subproduto obtém-se nessa rota o carbono, que ao se depositar no catalizador utilizado, também a base de carbono, produz um produto de valor comercial que têm como principal mercado a indústria siderúrgica. Um outro subproduto importante é a amônia que é produzida durante a fermentação anaeróbica e pode ser aproveitada para uso como fertilizante.

A metodologia utilizada na estimativa da receita obtida com os produtos envolve o cálculo do preço de venda desses produtos. A receita total (REC) é obtida somando-se as receitas individuais do hidrogênio (HAR – *Hydrogen Annual Revenue*), do carbono (CAR – *Carbon Annual Revenue*) e da amônia (AAR – *Ammonia Annual Revenue*), totalizadas ao longo da vida útil do processo. A receita

obtida com o hidrogênio é função da sua taxa de produção (HAP – *Hydrogen Annual Production*) e do seu preço de venda (HSP – *Hydrogen Selling Price*). Da mesma forma, a receita obtida com o carbono é função da taxa de produção do carbono puro (CAP – *Carbon Annual Production*), da taxa de produção do catalizador desativado (DCAP – *Disactivated Carbon Annual Production*) e do preço de venda da mistura produzida (CSP – *Carbon Selling Price*). A receita obtida com a amônia é função da sua taxa de produção (AAP – *Ammonia Annual Production*) e do seu preço de venda (ASP – *Ammonia Selling Price*).

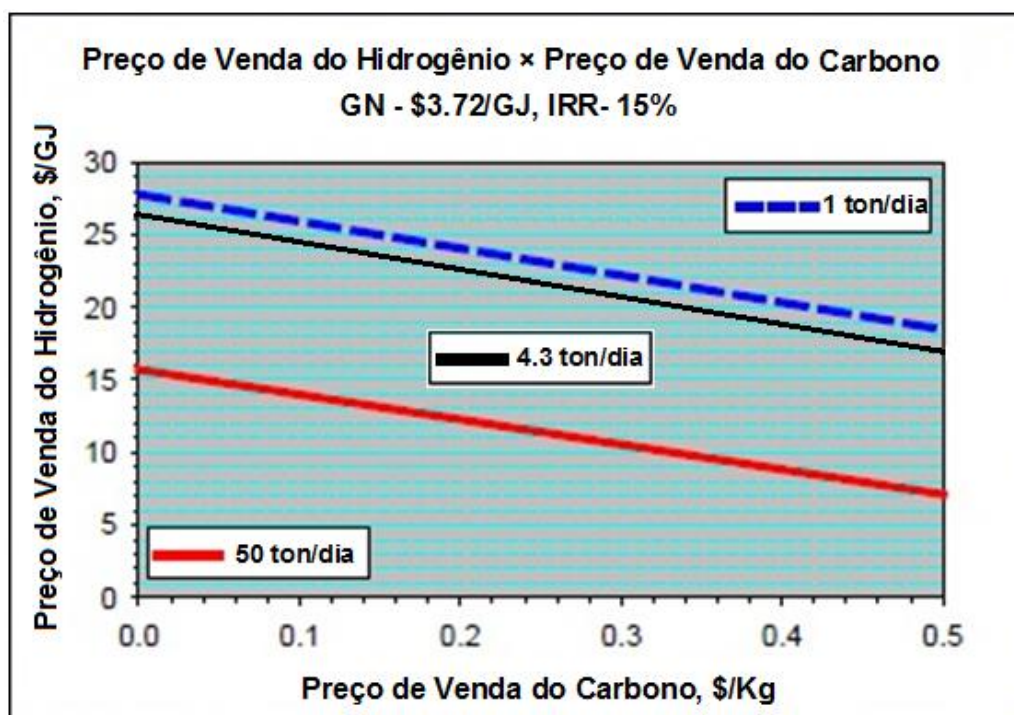
As taxas de produção do hidrogênio e carbono podem ser obtidas diretamente dos balanços de massa gerados pelo *AspenHysys*.

A taxa de produção do catalizador desativado pode ser calculada a partir de dados operacionais do reator de craqueamento. A taxa de produção da amônia pode ser obtida da taxa de produção da *Dunaliella Salina* e da sua taxa de absorção de nitrogênio. Esse valor pode ser calculado a partir de dados referentes ao setor de cultivo. O preço de venda do hidrogênio foi obtido a partir do preço de venda do carbono, utilizando o gráfico CSP x HSP, apresentado na Figura 34 abaixo. A partir do valor obtido em \$/JG, calculou-se a relação  $HSP(\$/GJ)/NGSP(\$/JG)$ , onde NGSP é o preço de venda do gás natural fornecido no gráfico. Obtendo-se o valor de NGSP em \$/kg, pode-se obter o valor de HSP em \$/kg, fazendo-se:  $HSP (\$/kg) = CSP (\$/kg) \times [HSP(\$/GJ)/CSP(\$/JG)]$ . O valor de NGSP foi obtido a partir da Tabela 21, apresentada a seguir, por regressão linear de dados de literatura para o consumo mensal referente a *Planta Combinada*.

À receita total obtida, podem ser acrescentados os créditos de carbono correspondentes à taxa de mitigação de CO<sub>2</sub>.

O valor adotado nesse trabalho é aquele sugerido pelo professor de economia William Nordhaus da Universidade de Yale, EUA, com base no custo social das emissões de carbono, como sendo cerca de US 30 US\$/ton <sup>[185]</sup>. Corrigindo esse valor para créditos de CO<sub>2</sub> e usando a Tabela 20 para levar em conta a inflação obtém-se o valor 139,5 \$/ton CO<sub>2</sub>. Os cálculos envolvidos nesse procedimento podem ser encontrados no apêndice 3. Os preços de venda do hidrogênio e carbono foram obtidos a partir de preços divulgados por fornecedores na Internet ou obtidos da literatura e listados no apêndice 4.

Figura 34 – Preço de Venda do Hidrogênio versus preço de venda do carbono.



Fonte: Muradov, N.; Florida Solar Energy Center, FL USA, 2003.

Tabela 21 – Preço do gás natural (NGSP) x Consumo Mensal

Consumo mensal (m <sup>3</sup> )	Preço (R\$)
$1,5 \times 10^3$	$4,68 \times 10^2$
$5,0 \times 10^4$	$1,56 \times 10^4$
$8,0 \times 10^5$	$2,495 \times 10^5$
$2,7 \times 10^6$	$8,42 \times 10^5$

Fonte: Sistema FIRJAN, maio 2013. competitividade@firjan.org.br.

#### 5.2.4 Estimativa do custo total do investimento.

O custo total do investimento para o processo descrito pela rota selecionada é composto por vários itens tais como equipamentos, construção civil, instalações hidráulicas e capital de giro. O investimento total do processo foi obtido somando-se o custo total da planta com os custos durante as operações de pré- operação da planta e validação do processo.

### 5.2.5 Análise de viabilidade do processo.

Para a análise de viabilidade do processo representado pela rota selecionada foi feita a estimativa do critério de avaliação selecionado como medida do seu desempenho econômico, o período de retorno de investimento (*Pay Back Time* – PBT), segundo a metodologia adotada por Sales <sup>[186]</sup>. Para isso definiu-se o tempo de vida útil da planta (*Life Time* – LFT), considerando-se o setor limitante da instalação, o setor de cultivo de microalgas. Isso foi feito levando-se em conta que geralmente instalações envolvendo processos biotecnológicos têm um período de vida útil menor do que instalações químicas convencionais. Assim tomou-se o valor de 15 anos para esse parâmetro <sup>[157]</sup>.

Os valores de custo total (DT – *Despesas Totais*) e receita (*Rec*) foram inicialmente calculados tomando-se os valores totalizados durante o período de vida útil da planta.

Os itens de custo foram então classificados em custos fixos (DF – *Despesas Fixas*) e custos variáveis (DV – *Despesas Variáveis*). Os custos fixos são aqueles que independem da taxa de produção do produto, enquanto que os custos variáveis dependem daquele valor. Como custos fixos foram incluídos a taxa de depreciação dos equipamentos, despesas administrativas e despesas eventuais tais como o pagamento de seguros. O custo fixo foi então calculado como a diferença entre os custos diretos de capital (DFC) e o custo total da planta (TPC). Os custos variáveis incluem os custos operacionais tais como matéria-prima, insumos, mão de obra e utilidades. O custo total foi então calculado como a soma dos custos fixos e dos custos variáveis. Em seguida foi determinado o lucro bruto (LB) como a diferença entre a receita e o custo total. Do lucro bruto deduziram-se os impostos governamentais, obtendo-se o lucro líquido (LL). Para isso, considerou-se o total de impostos como equivalente a 30% do lucro líquido. Aos custos totais da planta (TPC) foram então acrescentados os custos com o período pré-operação da planta (*Start Up Cost* – STUPC). Para o cálculo desse custo é tomado um período de pré-operação igual a 3 meses, e pode ser estimado a partir da sua fração (STUPF - *Start Up Fraction*) em relação aos custos totais da planta. O capital investido na planta ao longo da sua vida útil (INV) foi obtido somando-se os custos de pré-operação com os custos totais da planta. Finalmente o tempo de retorno do investimento (PBT) foi calculado dividindo-se o capital investido pelo lucro líquido.

Deve-se observar que se a receita (REC) for menor que o custo total (DT), o investimento de capital não pode ser pago ao longo da vida útil da planta, sendo, portanto, o processo considerado economicamente inviável. Caso contrário, o processo pode ser considerado economicamente viável se período de retorno do capital for curto em relação à vida útil do processo. Para processos cuja tecnologia está relativamente consolidada é razoável um valor de PBT em torno de 10% do LFT. Para processos com tecnologias inovadoras ou em fase de pesquisa e desenvolvimento esse valor deve estar em torno de 30% do LFT <sup>[163]</sup>. A Tabela 22 apresenta um resumo do procedimento usado para a análise de viabilidade apresentado acima.

**Tabela 22 – Sumário do procedimento para análise econômica do processo.**

<b>Etapas da avaliação</b>	<b>Procedimento de cálculo</b>	
<b>1. Custos (DT)</b>	DF	DF + DV
	DV	
<b>2. Receita (REC)</b>	HAR	HAP × HSP
	CAR	CAP (CAP + DCAP) × CSP
		DCAP
<b>3. Lucro</b>	LB	REC – DT
	LL	GTX × LB
<b>4. Pré - Operação (STUPC)</b>	TPC × STUPF	
<b>5. Investimento (INV)</b>	STUPC + TPC	
<b>6. Tempo de Retorno (PBT)</b>	INV/LL	

## 6. RESULTADOS.

Para a rota 1, as quantidades de gás de síntese produzido e de CO<sub>2</sub> mitigado foram calculadas a partir dos dados fornecidos pelo *AspenHysys*. Esses parâmetros foram tomados como medida de eficiência técnica das rotas propostas.

Para a rota 1 – Cenário 2, o valor adicional da contribuição da microalga para geração de energia pela tecnologia NGCC foi fornecida diretamente pelo *AspenHysys*.

Para todos os outros casos (rotas 1 e 2), a eficiência do processo previsto pela simulação no *AspenHysys* foi calculada pela equação 32, apresentada abaixo:

$$\eta = 1 - \left| \frac{\text{simulado} - \text{teórico}}{\text{teórico}} \right| \quad (\text{Eq. 32})$$

Onde “teórico” se refere ao valor estequiométrico esperado e “simulado” para o valor obtido pelo simulação no *AspenHysys*.

Para a rota 1 – Cenário 1 e rota 2 – Cenário 1, a medida do rendimento de reforma a vapor foi obtida pelo rendimento de produção de hidrogênio contido no Singás produzido a partir das matérias-primas (metano e vapor d’água).

Para a rota 2 – Cenário 2, foi calculado o rendimento global de conversão da biomassa algal em biohidrogênio, considerando  $\eta_1$  a conversão correspondente ao setor de fermentação anaeróbica e  $\eta_2$  a conversão correspondente ao setor de craqueamento termocatalítico do metano.

O rendimento global de conversão foi então calculado como o produto dos rendimentos de cada etapa, ou seja,  $\eta = \eta_1 \times \eta_2$ .

### 6.1 Rota 1 – Cenário 1

Os parâmetros operacionais das correntes de saída obtidos na simulação foram:

- Gás de Síntese = 11653 kh/h;
- Temperatura = 398,9 °C;
- Pressão = 3447 kPa.



A Tabela 23 apresenta as condições operacionais do processo de reforma a vapor do metano, enquanto que a Tabela 24 mostra a composição das correntes do *flowsheet* de reforma do metano.

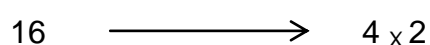
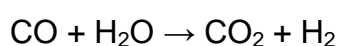
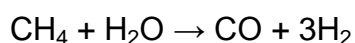
**Tabela 23 – Condições operacionais do processo.**

Nome	Gás Natural	Vapor d'água	Gás de síntese
Fração de Vapor	1,0000	1,0000	1,0000
Temperatura [°C]	371,00	246,00	399,00
Pressão [kPa]	3447,00	3447,00	3447,00
Fluxo Molar [kgmole/hr]	91,00	236,00	737
Fluxo de Massa [kg/hr]	1456	4249	11653
Fluxo de Volume Líquido [barril/dia]	733,8	642,7	3208
Fluxo de Calor [kW]	-1500	-15463	-23255

**Tabela 24 – Composição das correntes de reforma a vapor do metano.**

Nome	Gás Natural	Vapor d'água	Gás de síntese
Comp. Fração Molar [Metano]	1,0000	0,0000	0,0000
Comp. Fração Molar [H <sub>2</sub> O]	0,0000	1,0000	0,3328
Comp. Fração Molar [CO]	0,0000	0,0000	0,0116
Comp. Fração Molar [CO <sub>2</sub> ]	0,0000	0,0000	0,1116
Comp. Fração Molar [Hidrogênio]	0,0000	0,0000	0,4097
Comp. Fração Molar [Nitrogênio]	0,0000	0,0000	0,1344
Comp. Fração Molar [Oxigênio]	0,0000	0,0000	0,0000

A taxa estequiométrica de produção do Singás foi obtida calculando-se a relação (mols de H<sub>2</sub>/mols de Singás) a partir das reações químicas de reforma:



- Hidrog. Teor. = 1455,6 kg/h × (1/2) = 727,8 kg/h.
- Hidrog. Simul. = Gás de Sínt. × (mol Hidrog./ mol Gás de Sínt.) × (PM H<sub>2</sub>/ PM Gás de Sínt.)

- PM Gás de Sínt. =  $18 \times 0,3328 (\text{H}_2\text{O}) + 28 \times 0,0116 (\text{CO}) + 44 \times 0,1116 (\text{CO}_2) + 2 \times 0,4097 (\text{H}_2) + 28 \times 0,1344 (\text{N}_2) = 15,8082$ .
- (mol Hidrog./ mol Gás de Sínt) = 0,4097.
- Hidrog. Simul. =  $11652,79 \text{ kg/h} \times 0,4097 \times (2/15,8082) = 603,2718 \text{ kg/h}$ .

O rendimento do processo de reforma, calculado de acordo com a equação 32, foi então encontrado pela relação entre a vazão mássica obtida pelo *AspenHysys* e o valor teórico.

$$\eta = 1 - |(603,2718 - 727,8)/727,8| = 0,829 \text{ ou } \eta = 82,9\%$$

## 6.2 Rota 1 – Cenário 2

Os parâmetros operacionais das correntes de saída obtidos na simulação foram:

- Vazão mássica do Gás de Síntese= 74210 kh/h;
- Temperatura = 200 – 400 °C;
- Pressão = 2000-3000 kPa.

Os resultados da simulação são apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25 – Resultados da Simulação, considerando-se 100% do gás de síntese direcionado para o combustor.**

Cálculos		
NG(Entrada de Energia, MWh)	2,448e+007	
SG(Entrada de Energia, MW-h)	6,637e+005	
NG(Vazão de massa)	1,080e+005	Kg/h
SG(Vazão de massa)	7,421e+004	Kg/h
Gás de Combustão(Vazão de massa)	1,262 e+006	Kg/h
CO <sub>2</sub> em CG(Fração de massa)	0,1755	
Carbono na biomassa(Fração de massa)	0,5451	
Potencial de biomassa (t/d)	2661	
NG Valor de aquecimento inferior	8,159 e+005	Kj/kgmole
SG Valor de aquecimento inferior	3,219 e+004	Kj/kgmole

Turbina a gás	2,206 e+005	Kw
Turbina a vapor	8,379 e+004	Kw
SG Compressor	5,927 e+004	Kw
Bomba de Reciclo (ciclo a vapor)	1353	Kw
Geração de turbina a gás adicional (%)	27,53	
Entrada de energia adicional com SG (%)	3,796	
Água produzida (Vazão, t/h)	127,5	
Calor produzido (MW)	669,4	

### 6.3 Rota 2 – Cenário 1

Os parâmetros operacionais das correntes de saída obtidos na simulação foram:

- Vazão Mássica do Hidrogênio = 1898 kh/h;
- Temperatura = 280 °C;
- Pressão = 241 Kpa.

A impressão dos resultados gerados pelo *AspenHysys* é apresentada abaixo.

A Tabela 26 apresenta as condições gerais relacionadas com o sistema de cultivo de microalgas, enquanto que a Tabela 27 mostra as condições operacionais das correntes do *flowsheet* de reforma do metano.

**Tabela 26 – Dados simulados sobre as condições de cultivo de microalgas.**

Nome	Carboidrato	Proteína	Lipídios	D. Salina
Vapor/ Fração Fase	0	0	0	0
Temperatura (°C)	25°	25°	25°	25°
Pressão (KPa)	101,3	101,3	101,3	101,3
Fluxo Molar(Kgmol/h)	5,421	11,31	1,865	18,59
Fluxo de massa (Kg/h)	1855	3305	521,4	5681
Fluxo Volumétrico do liq. ideal padrao (m³/h)	1,225	2,802	0,5825	4,610
Entalpia molar (KJ/kg mol)	-2,31 e+06	-1,678 e+05	-7,694 e+05	-1,772 e+06
Entropia molar (KJ/kg mol)	293,6	116,3	194,2	206,0

°C)				
Fluxo de calor (KJ/h)	-1,25e+07	-1,67e+07	-7,69e+06	-1,72e+07
Fluxo de liq. vol. na condição padrão (m³/h)	1,225	1,704	0,5874	3,474

**Tabela 27 – Dados simulados da reforma do metano.**

Nome	Metano	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Vapor/ Fração Fase	1	1	1
Temperatura (°C)	20°	138°	280°
Pressão (KPa)	520	297	241
Fluxo Molar (Kgmole/h)	57,45	36,61	237,7
Fluxo de massa (Kg/h)	921,7	1611	1898
Fluxo Volumétrico do liq. ideal padrão (m³/h)	3,078	1,952	6,613
Entalpia molar (KJ/kg mol)	-7,52 e+04	-3,89 e+05	-6,99 e+04
Entropia molar (KJ/kg mol °C)	169,1	176,2	162,9
Fluxo de calor (KJ/h)	-4,32e+06	-1,42e+07	-1,66E+07
Fluxo de liq. vol. na condição padrão (m³/h)	-	1,704	-

A taxa estequiométrica de produção do Singás foi obtida pela mesma metodologia usada na Rota 1 – Cenário 1. Da mesma forma, o rendimento do processo de reforma foi encontrado pela relação entre a vazão mássica obtida pelo *AspenHysys* e o valor teórico calculado segundo a equação 32.

Seguindo a mesma sequência de cálculos apresentados na Rota 1 – Cenário 1, tem-se:

- Hidrog Teór =  $921,7 \text{ kg/h} \times (1 / 2) = 460,85 \text{ kg/h}$ .
- Hidrog. Simul. = Gás de Sínt.  $\times$  (mol Hidrog./ mol Gás de Sínt.)  $\times$  (PM H<sub>2</sub>/ PM Gás de Sínt.)
- Gás de Sínt. =  $16 \times 0,0877 \text{ (CH}_4\text{)} + 18 \times 0,2963 \text{ (H}_2\text{O)} + 0.0 \text{ (CO)} + 0.0 \text{ (CO}_2\text{)} + 2 \times 0,6160 \text{ (H}_2\text{)} + 0.0 \text{ (N}_2\text{)} = 7,9686$
- (mol Hydrogen/ mol Syntesis Gas) = 0,6160;
- Hydrogen Simul. =  $1898,28 \text{ kg/h} \times 0,6160 \times (2 / 7,9692) = 293,49 \text{ kg/h}$ .

O rendimento do processo é então:

$$\eta = 1 - |(293,49 - 460,85) / 293,49| = 0,637 \text{ ou } \eta = 63,7 \%$$

## 6.4 Rota 2 – Cenário 2

Os parâmetros operacionais das correntes de saída obtidos na simulação foram:

- Vazão Mássica do Produto ( $H_2 + C$ ) = 1427 kg/h.
- Temperatura = 850 °C.
- Vazão Mássica do Hidrogênio = 358,7 kg/h.
- Temperatura = 25 °C.
- Pressão = 101,3 Kpa.

A impressão dos resultados gerados pelo *AspenHysys* é apresentada abaixo. A Tabela 28 apresenta as condições gerais relacionados com o sistema de cultivo de microalgas, enquanto que a Tabela 29 mostra as condições operacionais das correntes do flowsheet do craqueamento termocatalítico do metano.

**Tabela 28 – Dados simulados sobre as condições de cultivo de microalgas.**

Nome	Lipídios	Proteína	Carboidrato	D. Salina
Fração de Vapor	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Temperatura (°C)	2,50E+01	2,50E+01	2,50E+01	4,53E+01
Pressão (kPa)	101E+00	101E+00	101E+00	101E+00
Fluxo Molar (Kgmole/h)	1,87E+00	1,13E+01	5,42E+00	1,86E+01
Fluxo volumétrico do líquido (m <sup>3</sup> /h)	5,83E-01	2,80E+00	1,22E+00	4,61E+00
Fluxo de Calor (Kcal/h)	-1,43E+06	-1,89E+07	-1,25E+06	-3,29E+07

**Tabela 29– Dados simulados do craqueamento termocatalítico do metano.**

Nome	Metano	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> capt	CO <sub>2</sub> Rec	CO <sub>2</sub> emit	H <sub>2</sub>
Fração de Vapor	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Temperatura (°C)	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Pressão (Bar)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Fluxo Molar (Kgmole/h)	89,03	287,2	305,4	18,20	0,0	177,9

<b>Fluxo de Massa (Kg/h)</b>	1428	1,264E+4	1,344E+4	800	0,0	358,7
<b>Fluxo volumétrico do líquido (m³/h)</b>	4,770	15,31	16,29	0,9704	30,630	5,134
<b>Fluxo de Calor (GJ/h)</b>	-27943	-474	-504	-30	-948	-8,1e-06

Onde a coluna CO<sub>2</sub> (emit) refere-se ao CO<sub>2</sub> que é liberado para a atmosfera pela *Planta Combinada* e suas vazões mássica e molar podem ser calculadas pela diferença entre as vazões mássicas/molares de entrada e saída do CO<sub>2</sub> no *flowsheet* da Figura 25 (correntes CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>(rec) e CO<sub>2</sub>(capt)) pela seguinte equação: CO<sub>2</sub>(emit) = [CO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>(rec)] – CO<sub>2</sub>(capt).

A Tabela 30 a seguir apresenta a comparação entre os processos de produção de hidrogênio a partir do metano, correspondentes as rotas R2C1(convencional) e R2C2 (alternativa).

Como já citado anteriormente, a eficiência do processo previsto através da simulação pelo *AspenHysys* foi calculada tendo como base a equação 32 e a conversão de biomassa algal em hidrogênio, como o produto  $\eta = \eta_1 \times \eta_2$ , onde  $\eta_1$  representa a eficiência da etapa de fermentação anaeróbica e  $\eta_2$  a eficiência da etapa de craqueamento termocatalítico do metano.

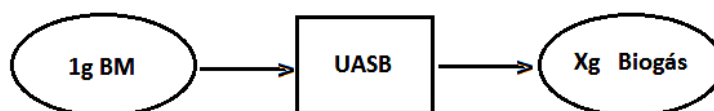
**Tabela 30 – Comparação de dados simulados relacionando as plantas MTCC e SMR.**

Nome	Planta Combinada - MTCC			Planta Combinada –SMR		
	Biogás	Carbono Grafite	Produto Resfriado	Metano	Metano Líquido	Produto
Fração de Vapor	1,00E+0	0,00E+00	6,667E-01	1,0E+0	0,0E+0	1,0E+0
Temperatura (°C)	2,50E+1	2,50E+01	2,50E+01	2,00E+1	2,8E+2	2,8E+2
Pressão (kPa)	101,3E+0	101,3E+02	101,3E+02	520E+0	241E+0	241E+0
Fluxo Molar (kgMol/h)	1,073E+2	8,896E+01	2,669E+02	5,75E+1	0,00E+0	2,38E+2

Fluxo de Massa (Kg/h)	2,232E+7	1,068E+03	1,427E+03	9,22E+2	0,00E+0	1,90E+3
Fluxo volumétrico do líquido (m <sup>3</sup> /h)	5,744E+0	6,507E-01	5,785E+00	3,08E+0	0,00E+0	6,61E+0
Fluxo de Calor (GJ/h)	-58	1,6e-03	1.5e-03	-4,3	0,00E+0	-6,9e-02
Principais produtos	Planta Combinada - MTCC		Planta Combinada –SMR			
Nome	Fração Molar		Fração Molar			
Metano	0		8,77E-02			
Hidrogênio	0,67		6,16E-01			
Monóxido de Carbono	0		0			
Água	0		0,269			
Dióxido de Carbono	0		0			
Carbono Grafite (Subproduto)	0,33		0			

O balanço de massa *simulado* da fermentação anaeróbica foi obtido a partir dos dados de Mussnug <sup>[104]</sup> na forma representada pelo fluxograma da Figura 35 abaixo:

**Figura 35 – Diagrama de blocos representando o balanço de massa da etapa de fermentação anaeróbica.**



O valor da variável X no fluxograma acima representa a produção de biogás (biogprd) e pode ser obtido pela equação abaixo:

$$X \text{ (biogprd)} = \text{bgmax} \times (\text{cmeteq}/\text{cmetmax}) \times \text{rhobg} \quad (\text{Eq. 38})$$

Onde biogprd representa o valor calculado da produção de biogás (g/g BM); bgmax, o valor experimental máximo da produção de biogás (ml/g BM); cmeteq o valor estimado de estado estacionário relativo ao substrato controle; cmetmax, o valor experimental máximo relativo ao substrato controle e rhobg, a densidade do biogás a 1atm e 25 °C. As variáveis biogprd, bgmax, cmeteq, cmetmax e rhobg correspondem a parâmetros do script *PIComb.m*. Da Tabela 14 obteve-se o valor de bgmax = 505 ml/g BM; da Figura 28, o valor de cmetmax = 79,2, enquanto que os valores de cmeteq = 75,2 e rhobg =  $8,5 \times 10^{-4}$  g/ml, foram calculados pelo módulo “*PIComb.m*”. Substituindo-se esses valores na equação (38), tem-se biogprd =  $505 \times (75,2/79,2) \times 8,5 \times 10^{-4} = 4,07 \times 10^{-1}$  g de biogás por g de biomassa.

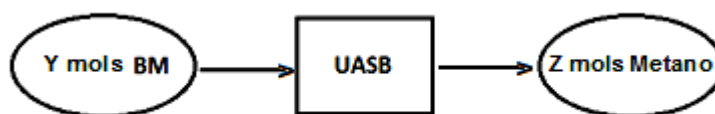
A quantidade de metano produzida (metprd) pode então ser calculada pela equação:

$$\text{metprd} = \text{biogprd} \times \text{fmm} \quad (\text{Eq.39})$$

onde fmm representa a fração mássica do metano obtida dos dados experimentais apresentados na tabela 14. Substituindo os valores das variáveis biogprd e fmm na equação 39, tem-se:  $\text{metprd} = 0,407 \times 0,64 = 0,26 \text{ g}$ .

Utilizando-se os dados acima e o valor do peso molecular da *Dunaliella Salina* obtido pelo *AspenHysys*, através da relação já citada (fluxo de massa/fluxo molar) = 305,4 g/mol, pode-se converter o balanço de massa representado na Figura 35, em balanço de número de mols representado na Figura 36 abaixo:

**Figura 36 – Diagrama de blocos representando o balanço de número de mols da etapa de fermentação anaeróbica**



Os valores das variáveis Y e Z podem então ser calculados pelas relações:

$$Y = (1 \text{ g}) / M_{DS} \text{ e } Z = \text{metprd} / M_{CH_4} \quad (\text{Eq. 40})$$

Substituindo-se os valores das variáveis  $M_{DS}$ , metprd e  $M_{CH_4}$  na equação (40) acima, tem-se:  $Y = 1/305,4 = 0,00327$  mols de BM e  $Z = 0,26/16 = 0,01625$  mols de  $CH_4$ .

O balanço *simulado* do número de mols da etapa de craqueamento termocatalítico pode ser representado como no fluxograma da Figura 37, abaixo:

**Figura 37 – Diagrama de blocos representando o balanço de número de mols da etapa de craqueamento termocatalítico (TCC).**



O valor da variável W pode ser calculada pela relação:



$$W = 2 \times \eta_2 \times Z \quad (\text{Eq. 41})$$

onde  $\eta_2$  representa a eficiência de conversão do metano em hidrogênio na etapa de TCC e o fator 2 refere-se ao coeficiente estequiométrico da reação (5) de decomposição do metano. A eficiência de conversão do metano,  $\eta_2$  pode ser calculada pela seguinte relação <sup>[187]</sup>:

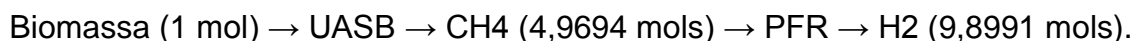
$$\eta_2 = (\text{fluxo molar de H}_2 \text{ produzido}) / 2 \times (\text{fluxo molar de CH}_4 \text{ consumido}) \quad (\text{Eq. 42})$$

Substituindo-se os valores do fluxo molar de H<sub>2</sub> da corrente *Hidrogênio* e do fluxo molar de CH<sub>4</sub> da corrente *Metano* na equação (42), têm-se:  $\eta_2 = (177,9 \text{ kgmol/h}) / 2 \times (89,3) = 0,9961$ . Colocando-se os valores calculados para  $\eta_2$  e Z na equação 41, tem-se:  $W = 2 \times 0,9961 \times 0,01625 = 0,03237$  mols de H<sub>2</sub>.

O Balanço *simulado* do número de mols para a *Planta Combinada* de produção de biohidrogênio a partir da *Dunaliella Salina* pela rota R2C2 pode ser escrito como:



Recalculando-se os valores acima para 1mol de Biomassa, têm-se para o balanço de massa *simulado*, o seguinte fluxograma:



Os valores teóricos dos termos correspondentes ao fluxograma acima foram obtidos da relação teórica de produção de CH<sub>4</sub> por mol de biomassa algal (TMP), fornecida a partir da relação estequiométrica da reação (5) de decomposição do metano.

O rendimento teórico do metano para o processo de fermentação anaeróbica foi calculado pelo procedimento adaptado de Symons e Buswell <sup>[188]</sup>:



onde a fórmula mínima C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub> representa a fórmula molecular da biomassa algal. Os valores de a, b, c, d (a = 10, b = 18, c = 5, d = 2) para *Dunaliella Salina* foram obtidos por um procedimento baseado na reação de fotossíntese,

apresentado por Huang-Rorrer <sup>[189]</sup> e é o resultado do valor médio calculado a partir da fórmula molecular, obtida da literatura para diferentes microrganismos similares <sup>[157]</sup>. Desse modo, a produção teórica de metano foi calculada pela equação (43), como a seguir:

Produção de metano =  $[(4 \times 10) + 18 - (2 \times 5) - (3 \times 2)] / 8 = 5,25$  moles de CH<sub>4</sub>

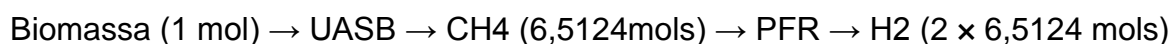
O peso molecular da biomassa algal (BMMW) foi então calculado como:

$$\text{BMMW} = (12,011 \times 10) + (18 \times 1,008) + (15,99 \times 5) + (2 \times 14,007) = 246,2 \text{ g / mol.}$$

Considerando-se o peso molecular (MW) da biomassa algal fornecido pelo *AspenHysys* obtido da relação (fluxo de massa/fluxo molar) = 305,4 g/ mol, a produção teórica de metano (TMP), pode ser calculada como segue:

$$\text{TMP} = (5,25 \times 305,4) / 246,2 = 6,5124 \text{ moles CH}_4$$

O balanço de massa *teórico* pode então ser escrito como:



A partir dos balanços de massa apresentado acima, o rendimento da etapa de fermentação anaeróbica ( $\eta_1$ ) pode ser calculado pela equação (32), como segue:

$$\eta_1 = 1 - |(9,8991 - 13,0248) / 13,0248| = 0,76$$

O valor simulado correspondente ao rendimento da etapa de craqueamento termocatalítico,  $\eta_2$  (simul), já foi calculado a partir da equação (32) como sendo  $\eta_2$  (simul) = 0,9961. O valor teórico correspondente ao rendimento desta etapa do processo pode ser obtido pelo mesmo procedimento a partir novamente da equação (32) e considerando-se os dados fornecidos no balanço de massa *teórico*: número de mols de H<sub>2</sub> produzido = 2 × 6,5124 e o número de mols de CH<sub>4</sub> consumido = 6,5124. Desse modo a aplicação da equação (42) fornece o cálculo do rendimento teórico,  $\eta_2$  (teór), da etapa de craqueamento termocatalítico através da expressão:  $\eta_2$  (teór) = (2 × 6.5124) / (2 × 6.5124) = 1. Assim o rendimento da etapa

de craqueamento termocatalítico pode ser recalculado pela equação geral utilizada neste trabalho (equação 32), obtendo-se então o valor:

$$\eta_2 = 1 - |(0,9961 - 1) / (1)| = 0,9961.$$

Portanto, o rendimento total de conversão da biomassa em hidrogênio pode ser expressa como o produto  $\eta = \eta_1 \times \eta_2$ .

$$\eta = 0,76 \times 0,9961 = 0,757 \text{ ou } \eta = 75,7 \text{ \%}.$$

### 6.5 Avaliação Energética da rota R2C2

Para a avaliação energética da rota R2C2, foi adotado o procedimento descrito no ítem 5.2, com base na simulação da *Planta Combinada* no *AspenHysys*.

Depois de obtida a convergência do *flowsheet* foi possível se obter diretamente, através da função *worksheet* do *AspenHysys*, os fluxos de calor  $q_i$  correspondente a corrente  $i$  do *flowsheet*, calculados segundo a equação (44), abaixo:

$$q_i = F_i \times \Delta H_i \quad (\text{Eq. 44})$$

onde  $F_i$  representa o fluxo molar e  $\Delta H_i$  a entalpia molar da corrente  $i$ .

Deste modo, o fluxo total de calor envolvido no processo foi calculado a partir da equação (45), abaixo:

$$Q_{\text{Total}} = \sum F_i \times \Delta H_i \quad (\text{Eq. 45})$$

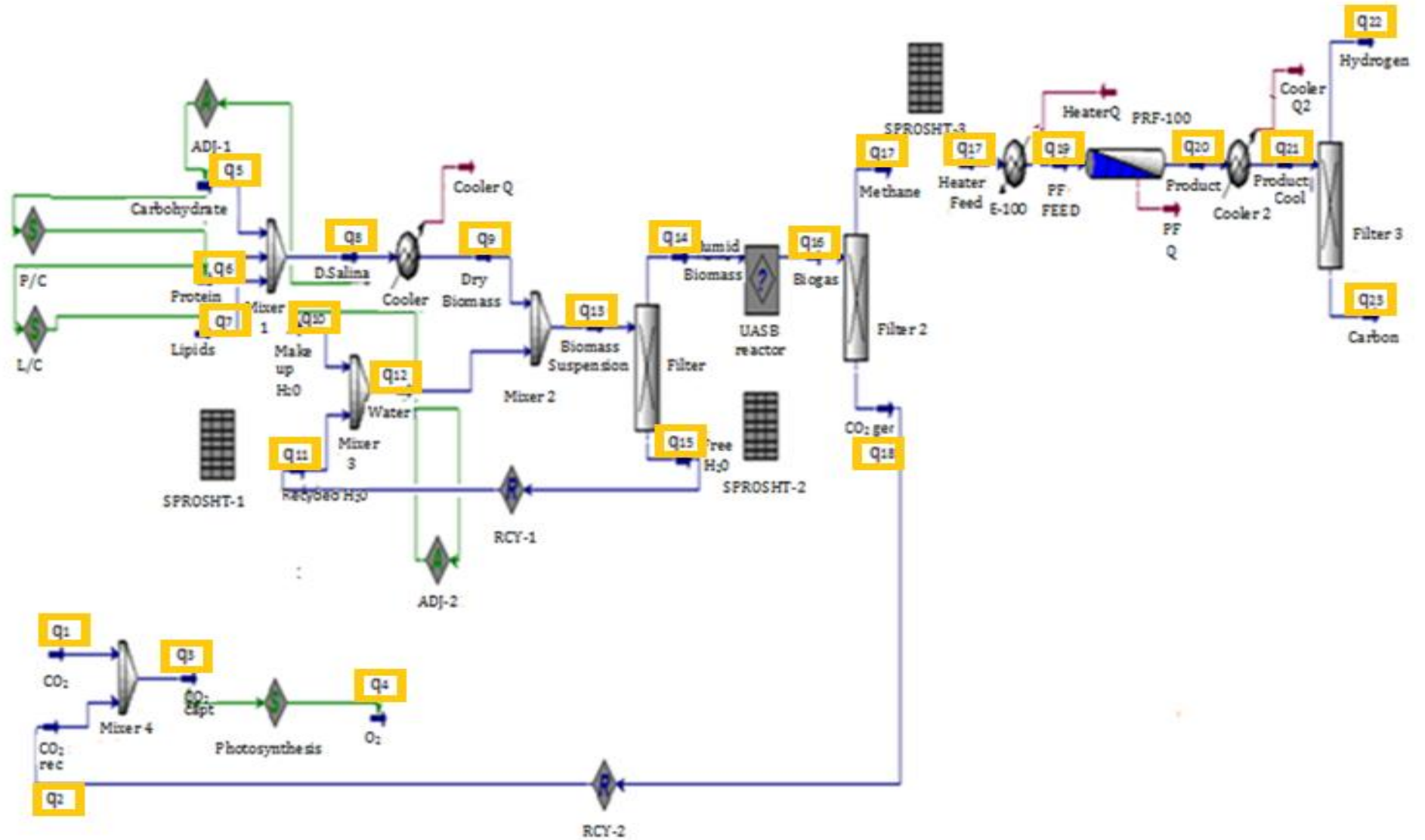
Enquanto que a convenção de sinais da termodinâmica é a de que um valor negativo indica que energia está sendo removida da corrente, no *AspenHysys* a convenção para esse caso é a de sinal oposto. Desse modo, é possível definir o desbalanço relativo de energia do processo (*Energy Relative Imbalance - %RIB*)<sup>[136]</sup>, através da equação (46), abaixo:

$$\% \text{ RIB} = (Q_{\text{out}} - Q_{\text{in}}) / Q_{\text{in}} \quad (\text{Eq. 46})$$

Onde  $Q_{out}$  representa o fluxo total de calor das correntes de saída e  $Q_{in}$  o fluxo total de calor das correntes de entrada do *flowsheet*, obtidos pelo cálculo do somatório dos fluxos de  $q_i$  das respectivas correntes como indicado na equação 45. O *flowsheet* da rota R2C2 contendo a representação dos fluxos de calor das correntes envolvidas é mostrado na Figura 38 a seguir. Dos valores apresentados na Tabela 26, mostrada na sequência, pode ser calculada a diferença entre os fluxos totais de calor das correntes de saída e de entrada do *flowsheet* apresentado na Figura 38, pela equação abaixo.

$$(Q_{out} - Q_{in}) = [(-7,0852) - (-9,1512)] \times 10^7 \text{ kJ/h} = 2,066 \times 10^7 \text{ kJ/h.}$$

Figura 38 - Flowsheet da rota R2C2 indicando as correntes de fluxo de calor



Os valores de  $Q_{in}$  e  $Q_{out}$  correspondentes a cada corrente do processo são mostrados na Tabela 31 abaixo:

**Tabela 31 – Fluxos de calor para a rota R2C2**

<b>q</b>	<b>Entrada (KJ/h)</b>	<b>Unidade de Processo</b>	<b>q</b>	<b>Saída (KJ/h)</b>
<b>q1</b>	-1,131e+08	Mixer 4	<b>q3</b>	-1,203 e+08
<b>q2</b>	-7,167 e+06		<b>q4</b>	-3,218 e+03
<b>q3</b>	-1,203 e+08	S-Photosynthesis	<b>q5</b>	-1,316 e+07
<b>q5</b>	-1,316 e+07	Mixer-1	<b>q6</b>	-1,993 e+07
<b>q6</b>	-1,993 e+07		<b>q7</b>	-1,506 e+06
<b>q7</b>	-1,506 e+06		<b>q8</b>	-3,459 e+07
<b>q8</b>	-3,459 e+07	Cooler	<b>q9</b>	-3,478 e+07
<b>q9</b>	-3,478 e+07	Mixer-2	<b>q10</b>	-1,252 e+09
<b>q10</b>	-1,252 e+09		<b>q11</b>	-2,152 e+10
<b>q11</b>	-2,152 e+10	Mixer-3	<b>q12</b>	-2,277 e+10
<b>q12</b>	-2,277 e+10	Filter	<b>q13</b>	2,280 e+10
<b>q13</b>	2,280 e+10		<b>q14</b>	-1,401 e+09
<b>q14</b>	-1,401 e+09	RCY-1	<b>q15</b>	-2,14 e+09
<b>q15</b>	-2,140 e+10		<b>q16</b>	-1,386 e+07
<b>q16</b>	-1,386 e+07	UASB		

---

<b>q16</b>	-1,386 e+07	Filter-2	<b>q17</b>	-6,669 e+06
			<b>q18</b>	-7,189 e+06
<b>q18</b>	-7,189 e+06	RCY-2	<b>q2</b>	-7,167 e+06
<b>q17</b>	-6,664 e+06	Heater E-100	<b>q19</b>	-2,437 e+06
<b>q19</b>	-2,437 e+06	PFR	<b>q20</b>	5,612 e+06
<b>q20</b>	5,612 e+06	Cooler-2	<b>q21</b>	3,533 e+02
<b>q21</b>	3,533 e+02	Filter-3	<b>q22</b>	-1,938 e+01
			<b>q23</b>	3,727 e+02
	-91.512.075.646,70			-70.852.382.511,38

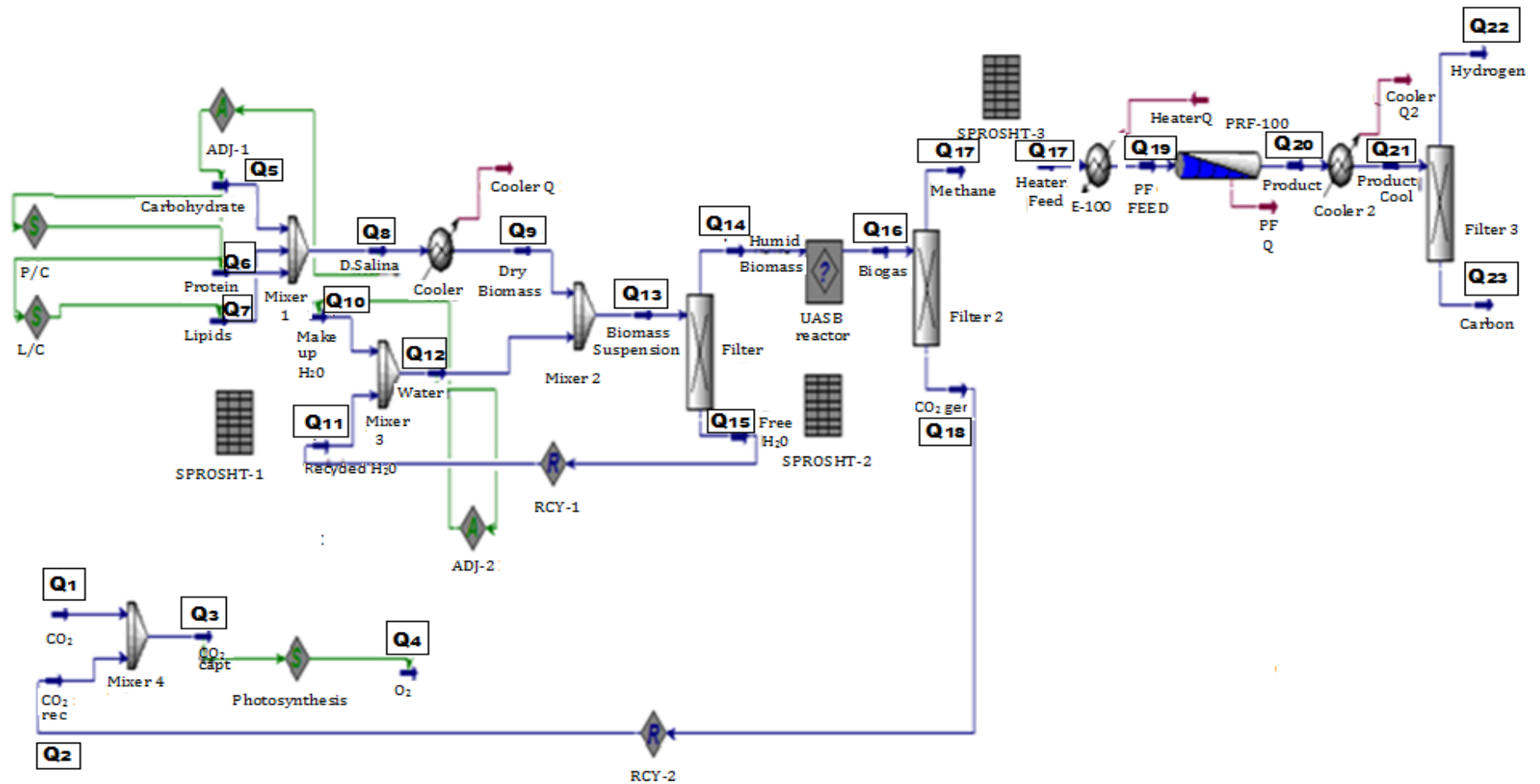
---

## 6.6 Avaliação Econômica da rota R2C2

A análise econômica da rota R2C2, foi realizada usando o procedimento descrito no item 5.2, com base na simulação da *Planta Combinada* no *AspenHysys*. Os cálculos de cada item que compõe a análise econômica foram efetuados com a ajuda de um módulo desenvolvido no programa *PIComb.m* no Matlab que é apresentado no apêndice 5.

A relação de unidades de processos utilizados na simulação da planta com suas respectivas vazões mássicas (kg/h) de entrada e saída foi obtida diretamente do flowsheet gerado pelo *AspenHysys*, mostrado na Figura 39, e é apresentada na Tabela 32, apresentada abaixo.

Figura 39 - Flowsheet da rota R2C2 indicando as correntes de fluxo de massa.





**Tabela 32 – Fluxos de massa nas corrente de entrada e saída da rota R2C2.**

<b>Q</b>	<b>Entrada (Kg/h)</b>	<b>Unidade de Processo</b>	<b>Q</b>	<b>Saída (Kg/h)</b>
<b>Q1</b>	1,2640E+03	Mixer 4	<b>Q3</b>	1,3440E+04
<b>Q2</b>	800,9			
<b>Q3</b>	1,3444E+04	S-Photosynthesis	<b>Q4</b>	1,3440E+04
<b>Q5</b>	1649	Mixer 1	<b>Q8</b>	5964
<b>Q6</b>	3469			
<b>Q7</b>	547,3			
<b>Q8</b>	5964	Cooler	<b>Q9</b>	5964
<b>Q9</b>	5964	Mixer 2	<b>Q13</b>	1,4410E+06
<b>Q12</b>	1,4350E+06000			
<b>Q10</b>	7,889E+04	Mixer 3	<b>Q12</b>	1,4350E+06
<b>Q11</b>	1,3560E+06			
<b>Q13</b>	1,4410E+06	Filter	<b>Q14</b>	9,2060E+03
			<b>Q15</b>	1,3490E+06
<b>Q15</b>	1,3490E+06	RCY-1	<b>Q11</b>	1,3560E+06
<b>Q14</b>	9,2060E+04	UASB	<b>Q16</b>	2232
<b>Q16</b>	2232	Filter-2	<b>Q17</b>	1428
			<b>Q18</b>	803,4
<b>Q18</b>	803,4	RCY-2	<b>Q2</b>	800,9
<b>Q17</b>	1428	Heater E-100	<b>Q19</b>	1427
<b>Q19</b>	1427	PFR	<b>Q20</b>	1427
<b>Q20</b>	1427	Cooler 2	<b>Q21</b>	1427
<b>Q21</b>	1427	Filter-3	<b>Q22</b>	358,7
			<b>Q23</b>	1068
	<b>5,6399E+06</b>			<b>5,6400E+06</b>

O custo dos equipamentos foi determinado a partir dos procedimentos indicados no ítem 5.2.1. A Tabela 33 mostra os custos de equipamentos relativos a cada unidade de processo no *flowsheet* da rota R2C2.

**Tabela 33 – Custos de equipamentos relativos as unidades de processo no flowsheet da rota R2C2.**

1	Mixer 4	150\$
2	S-Photosynthesis	429510\$
3	Mixer 1	1\$
4	Cooler	11591\$
5	Mixer 2	300\$
6	Mixer 3	280\$
7	Filter	55000\$
8	RCY-1	818\$
9	UASB	30358\$
10	Filter-2	2659\$
11	RCY-2	3392\$
12	Heater E-100	1914\$
13	PFR	102984\$
14	Cooler 2	2299\$
15	Filter 3	1188\$
	Total	642444\$

O custo de matérias primas foi determinado a partir dos procedimentos indicados no item 5.2.2. A Tabela 34 mostra os custos de matérias primas relativos aos cenários econômicos 1 e 2 da rota R2C2.

**Tabela 34 – Custos de matérias-primas da rota R2C2 nos cenários econômicos 1 e 2.**

Custo da Matéria-Prima (\$/ano)	Cenário 1	Cenário 2
1. Cloreto de Sódio	$1,9880 \times 10^4$	$9,0380 \times 10^3$
2. Água	$2,5020 \times 10^3$	$1,1350 \times 10^3$
3. Nitrato de Sódio	$2,9632 \times 10^6$	$2,9632 \times 10^6$
4. Catalizador	$8,0172 \times 10^5$	$8,0172 \times 10^5$
TOTAL	$3,7873 \times 10^6$	$3,7751 \times 10^6$

A análise de viabilidade econômica da rota R2C2 segundo os cenários econômicos 1 e 2 citados no item 4.7.2 foi realizada segundo os procedimentos descritos no item 5.2.5. Foram inicialmente, estimados os custos de capital e de operação da planta.

Os custos fixos de capital foram estimados segundo os procedimentos indicados no ítem 5.2.1. A Tabela 35 mostra os resultados da estimativa de custos de capital para o processo correspondente a rota proposta R2C2.

**Tabela 35 – Custos custos fixos de capital da rota R2C2.**

Item de custo	Multiplicador médio	Custo(\$/ano)
<b>1. Custo de aquisição de equipamentos (PC)</b>		$6,4244 \times 10^5$
<b>2. Instalação</b>	0,50 x PC	$3,2122 \times 10^5$
<b>3. Tubulações</b>	0,40 x PC	$2,5698 \times 10^5$
<b>4. Instrumentação</b>	0,35 x PC	$2,2486 \times 10^5$
<b>5. Isolamento térmico</b>	0,03 x PC	$1,9273 \times 10^4$
<b>6. Instalações Elétricas</b>	0,15 x PC	$9,6367 \times 10^4$
<b>7. Áreas Internas</b>	0,45 x PC	$2,8910 \times 10^5$
<b>8. Áreas externas</b>	0,15 x PC	$9,6367 \times 10^4$
<b>9. Instalações auxiliares</b>	0,50 x PC	$3,2122 \times 10^5$
<b>CUSTO DIRETO TOTAL DA PLANTA (TPDC)</b>		$1,6254 \times 10^6$
<b>10. Engenharia</b>	0,25 x TPDC	$4,0635 \times 10^5$
<b>11. Construção civil</b>	0,35 x TPDC	$5,6888 \times 10^5$
<b>CUSTO INDIRETO TOTAL DA PLANTA (TPIC)</b>	TPDC + TPIC	$9,7523 \times 10^5$
<b>CUSTO TOTAL DA PLANTA (TPC)</b>		$2,6006 \times 10^6$
<b>12. Contrato da obra</b>	0,05 x TPC	$7,8018 \times 10^4$
<b>13. Seguros</b>	0,10 x TPC	$1,8204 \times 10^5$
<b>CUSTO DIRETO DE CAPITAL (DFC)</b>	TPC + 12 + 13	$2,8607 \times 10^6$

Os custos operacionais foram estimados segundo os procedimentos indicados no ítem 5.2.2. A Tabela 36 mostra os resultados da estimativa de custos operacionais para os cenários econômicos 1 e 2 do processo correspondente a rota proposta R2C2.

**Tabela 36 – Custos operacionais da rota R2C2**

Ítem de Custo (\$/ano)	Cenário 1	Cenário 2
------------------------	-----------	-----------

<b>A. Matérias-Primas</b>	3,7873×10 <sup>6</sup>	3,7751×10 <sup>6</sup>
<b>B. Mão de obra</b>	6,7151×10 <sup>5</sup>	6,6934×10 <sup>5</sup>
<b>C. Material de consumo.</b>	1,3430×10 <sup>5</sup>	1,3387×10 <sup>5</sup>
<b>D. LabQCQA</b>	2,6860×10 <sup>5</sup>	2,6774×10 <sup>5</sup>
<b>E. Utilidades</b>	4,0290×10 <sup>6</sup>	4,0161×10 <sup>5</sup>
<b>F. EqDep</b>	3,0621×10 <sup>6</sup>	3,0522×10 <sup>6</sup>
<b>G. Tratamento de Efluentes</b>	1,3430×10 <sup>6</sup>	1,3387×10 <sup>6</sup>
<b>H. Diversos</b>	1,3430×10 <sup>5</sup>	1,3387×10 <sup>5</sup>

A análise de investimento foi então realizada pelos cálculos indicados no procedimento descrito na tabela 22, para cada um dos cenários propostos (cenário 1, cenário 2 e cenário 3. Os resultados estão resumidos na tabela 37.

**Tabela 37 – Análise de investimento da rota R2C2.**

	<b>Cenário 1:</b>	<b>Cenário 2:</b>	<b>Cenário 3:</b>
<b>Matéria-prima</b>	3,7873×10 <sup>6</sup>	3,7751×10 <sup>6</sup>	3,7751×10 <sup>6</sup>
<b>Custos fixos</b>	3,9009×10 <sup>6</sup>	3,9009×10 <sup>6</sup>	3,9009×10 <sup>6</sup>
<b>Custos Variáveis</b>	2,0145×10 <sup>8</sup>	2,0080×10 <sup>6</sup>	2,0080×10 <sup>8</sup>
<b>Custo Total</b>	2,0535×10 <sup>8</sup>	2,0470×10 <sup>8</sup>	2,0470×10 <sup>8</sup>
<b>Receita</b>	1,1074×10 <sup>8</sup>	1,1074×10 <sup>8</sup>	2,0560×10 <sup>8</sup>
	<b>Receita&lt;Despesa</b>	<b>Receita&lt;Despesa</b>	<b>Receita&gt;Despesa</b>
<b>Lucro bruto</b>	–	–	8,9846×10 <sup>5</sup>
<b>Lucro Líquido</b>	–	–	6,2892×10 <sup>5</sup>
<b>Custo de Pré-Operação</b>	–	–	2,6006×10 <sup>5</sup>
<b>Investimento</b>	–	–	2,8607×10 <sup>6</sup>
<b>Tempo de retorno(anos)</b>	–	–	4,5485

## 7. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O hidrogênio está sendo apontado por pesquisas recentes, na área de produção de biocombustíveis, como o mais promissor substituto dos combustíveis fósseis em uma perspectiva de médio a longo prazo.

O processo convencional de produção de hidrogênio a partir do gás natural via reforma a vapor do metano (SMR), resulta na emissão de grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, que produzem efeitos ecológicos adversos. Como resultado, a produção de cada metro cúbico de hidrogênio é acompanhada pela emissão de 0,5 metros cúbicos de CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> pode ser removido dos gases de combustão por vários métodos como, por exemplo, adsorção por peneiras moleculares, separação criogênica, separação por membrana, etc. Esses métodos são, no entanto, todos energeticamente intensivos.

O problema de evitar que grandes volumes de CO<sub>2</sub>, sejam liberados para a atmosfera pelas unidades industriais é um problema que não têm ainda uma solução definitiva. Algumas soluções propostas para unidades intensamente geradoras de CO<sub>2</sub> como as usinas termoelétricas incluem a injeção do CO<sub>2</sub> em reservatórios subterrâneos naturais, em poços exauridos de petróleo ou no fundo do oceano. Existe, no entanto a preocupação sobre os possíveis efeitos a longo prazo sobre a biosfera, produzidos pelo acúmulo de CO<sub>2</sub> em níveis muito elevados de concentração nestes locais de deposição.

O modelo de *Ecologia Industrial* sugere a integração entre os processos produtivos como forma de minimizar o impacto ambiental das emissões de CO<sub>2</sub>. O uso de fontes renováveis como matéria-prima preponderante nas unidades produtivas tem sido gradativamente adotado dentro desse contexto na forma de biosistemas integrados ou biorrefinarias. Com isso se obtém a possibilidade de obtenção de uma gama de produtos de interesse comercial com características diversificadas desde aqueles que apresentam um baixo valor agregado, mas um grande potencial de mercado, em um extremo, até aqueles que possuem um mercado reduzido, mas um grande valor agregado no extremo oposto. Nesse contexto é possível a análise da viabilidade desses processos integrados, levando-se em conta os três pilares básicos da sustentabilidade: impactos ambientais, economicidade e eficiência técnica.

Neste trabalho foi possível analisar algumas das muitas alternativas incluídas no cenário descrito acima, com o objetivo de prever a eficácia de implementação de rotas tecnológicas alternativas para o sequestro das emissões de CO<sub>2</sub> geradas por usinas termoelétricas. A análise das rotas selecionadas foi conduzida com o auxílio da ferramenta de simulação de plantas químicas *ApenHysys*.

A rota 1 analisou dois cenários relacionados a tecnologia NGCC de termoelétricas a gás natural.

O cenário 1 estudou a utilização direta do gás natural para a produção do gás de síntese pelo processo convencional de reforma a vapor. Essa análise serviu como “ponto de partida” para a escolha de outras rotas, já que o gás de síntese é uma das matérias primas mais utilizada na produção do hidrogênio. Apesar dos rendimentos obtidos pela simulação da rota R1C1 (em torno de 80%) ter sido considerado satisfatório, as grandes quantidades de CO<sub>2</sub> associadas ao processo de reforma a vapor, tornam essa rota desinteressante diante dos objetivos propostos.

O cenário 2 analisou a contribuição da biomassa algal, através do processo de gaseificação, para a geração de gás de síntese, a ser utilizado no contexto da tecnologia NGCC, para aumentar a eficiência de geração de energia. Da Tabela 25 observa-se claramente que a geração de energia adicional (3,8%) é pequena. Esse resultado conduz a conclusão de que a produção do singás deve ser aplicada diretamente para a produção de produtos químicos ao invés de seu uso como combustível auxiliar na turbina de combustão.

Em relação a rota1 pode-se concluir, que o cenário 1 apontou para um possível ganho econômico no processo de geração de energia pela substituição parcial do gás natural pelo Singás como insumo da usina termoelétrica, enquanto o segundo cenário mostrou que o ganho econômico pela contribuição da biomassa algal é relativamente pequeno. Apesar disso, o cenário 2 mostra que é possível uma contribuição relevante ao meio ambiente, através dos benefícios potenciais de reciclagem de CO<sub>2</sub> da termoelétrica para a produção de microalgas.

A rota 2 analisou a utilização de microalgas como matéria prima renovável para a produção de hidrogênio, através do processo de fermentação anaeróbica para geração de biogás.

O cenário 1 estudou a conversão do biogás obtido da biomassa algal para a produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor. Os resultados mostraram rendimentos de processo insatisfatórios (em torno de 64%) e grandes quantidades de CO<sub>2</sub> produzidos.

O cenário 2 analisa a conversão do metano obtido do biogás em biohidrogênio. Os resultados apontaram índices promissores para essa rota: rendimentos satisfatórios do processo (em torno de 76%), nenhuma emissão de CO<sub>2</sub>

além da geração de um subproduto de grande interesse comercial, o carbono, que pode ser utilizado como redutor em usinas siderúrgicas.

A análise energética da rota R2C2 forneceu, para a diferença entre fluxos de calor nas correntes de entrada e saída do processo, o valor  $(Q_{out} - Q_{in}) = 2,066 \times 10^7$  kJ. Isso indica que  $(Q_{out} - Q_{in}) > 0$  ou que  $Q_{out} > Q_{in}$ , isto é, o fluxo total de calor das correntes de saída ( $Q_{out}$ ) é maior do que o fluxo total de calor das correntes de entrada ( $Q_{in}$ ). Esta condição indica que a rota R2C2 analisada apresenta um balanço energético favorável. O valor de  $\%RIB$  calculado ( $\%RIB = 22,58\%$ ), indica o potencial de ganho energético que a rota apresenta.

A avaliação econômica preliminar realizada para essa rota foi feita levando-se em conta três diferentes cenários do ponto de vista econômico. No primeiro cenário não se leva em conta a reciclagem dos efluentes do reator UASB, ricos em nutrientes para o cultivo de microalgas. No cenário 2 é levado em consideração essa reciclagem. O cenário 3 acrescenta os créditos pelo sequestro de carbono à receita proveniente da venda dos produtos.

Os dois primeiros cenários mostraram-se economicamente desfavoráveis, porém o terceiro cenário demonstrou a possibilidade de viabilidade econômica do processo, com um tempo de retorno do capital investido em torno de cinco anos.

Além dos aspectos promissores já citados, pode-se de um modo geral, estabelecer algumas vantagens da rota proposta, como processo de produção de hidrogênio para regiões geograficamente favoráveis como o Nordeste:

- a) O cultivo de microalgas é fortemente favorecido para regiões com alto índice de insolação.
- b) Existe a possibilidade do uso, no cultivo de microalgas, de recursos de baixo valor comercial (terras semi-áridas e água salobra).
- c) O processo apresenta a vantagem do cultivo de microalgas associado ao tratamento de efluentes, gerando biomassa de forma barata e propiciando o reuso da água.
- d) O processo é ecologicamente adequado, com a utilização das emissões de  $CO_2$  de termoelétricas para o cultivo de microalgas.
- e) Existe a possibilidade do uso de energia solar para obtenção das elevadas temperaturas exigidas pelo craqueamento catalítico.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se também concluir que a simulação computacional de plantas de produção se constitui em uma ferramenta importante para obtenção dos dados que irão nortear a implantação de plantas em escala industrial. A simulação permite a elaboração de projetos conceituais mais eficientes, principalmente para rotas em fase de pesquisa e desenvolvimento, como a da produção de biohidrogênio, para atender a demanda energética em um futuro próximo.

Finalmente pode-se concluir do trabalho realizado que a produção de biohidrogênio a partir de fontes renováveis, segundo a rota R2C2 proposta, pode ser viabilizada pela utilização das microalgas como mecanismo de biofixação das emissões de CO<sub>2</sub> de termoelétricas.

No momento dois grandes projetos foram propostos pela equipe do Prof. Carioca (PADETEC-UFC), com base na temática relacionada com o tema da tese, que são de extrema importância como vetores de desenvolvimento da região nordeste.

O primeiro projeto, já aprovado com a Coelce e financiada pela ENEL green power da Itália tem a cooperação das universidades de Roma e Bolonha. Esse projeto tem como objetivo a geração de energia a partir de efluentes. O projeto prevê a produção de biohidrogênio para *fuel cells* com a utilização das células eletroquímicas microbianas em desenvolvimento na Universidade de Bolonha. Também é contemplado neste projeto o uso de carbono para fins industriais em siderurgia ou para a produção formas alotrópicas de maior valor econômico como o grafeno.

O segundo projeto com a Chesf, em fase de aprovação, prevê o uso de reservatórios da Chesf na região nordeste para produção peixes e microalgas como matéria-prima de processos de geração de energia e bioprodutos dentro do conceito de biorrefinarias.

Ambos os projetos incluem como etapa preliminar aos estudos em escala piloto, a avaliação técnica e econômica dos processos com base nos estudos desenvolvidos no trabalho de tese presentemente desenvolvido.



## REFERÊNCIAS

- [1] **IPCC.** Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the **Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [2] KADAM, K. L. Environmental implications of power generation via coal-microalgae cofiring. **Energy**, v. 27, n. 10, p. 905–922, Oct 2002.
- [3] HERZOG, H.; DRAKE, E.; TESTER, J. **A research needs assessment for the capture, utilization and disposal of carbon dioxide from fossil fuel-fired power plants.** US Department of Energy, DOE Report, MIT Energy, Laboratory, Cambridge, MA, USA 1993.
- [4] **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, Agência Nacional de Energia Elétrica, 1.a Edição 2002.
- [5] PIRES, M. J. R. **Caracterização e modelamento das emissões atmosféricas da Termelétrica Jacuí I.** PPGEMM,UFRGS, Porto Alegre 1990.
- [6] SILVA FILHO, D. A. *et al.* **Brazil and climate change: vulnerability, impacts and adaptation.** Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, DF 2010.
- [7] United Nations Population Division. Long range world population projections, **World Population Prospects: Revision from 1950-2050 to 1950-2150**, UN, 1998.
- [8] WIGLEY, T. M. L.; RICHELIS, R.; EDMONDS, J. A. Economic and environmental choices in the stabilization of atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations. **Nature**, v. 379, p. 240-243, Jan 1996.

- [9] BRADLEY, R. A. S. **Energy and Climate Policy**, Global Change Office of Policy & International Affairs, DOE report, U. S. Department of Energy, Washington DC, USA, 2003.
- [10] ADAMS, D.; DAVISON, J. **IEA Greenhouse Gas R&D Report Programme**, Stoke Orchard, Cheltenham, Glos, UK 2007;
- [11] FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA R. D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology , The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9-20, Jan 2008.
- [12] KADAM, K. L.; SHEEHAN, J. J. Microalgal technology for remediation of CO<sub>2</sub> from power plant flue gas: A technoeconomic perspective. **World Resource Review**, v. 8, n. 4, p. 493-504, 1996.
- [13] BENEMANN, J. R. CO<sub>2</sub> mitigation with microalgae systems. **Energy Conversion and Management**, v. 38, Supplement of the Proceedings of the Third International Conference on Carbon Dioxide Removal, p. 475-479, 1997.
- [14] BEN-AMOTZ, A.; Jinjiihashvily, G. Production of Marine Unicellular algae on Power plant wastes: from the black coal to green bio-fuel, **Proceedings of 1st Brazilian Workshop on Green Chemistry Awareness, Responsibility and Action**. Fortaleza, Ceará, Novembro de 2007.
- [15] KADAM, K. L. Power plant flue gas as a source of CO<sub>2</sub> for microalgae cultivation: Economic impact of different process options. **Energy Conversion and Management**, v. 38, Supplement of the Proceedings of the Third International Conference on Carbon Dioxide Removal, p. 505-510, 1997.
- [16] KADAM, K. L. **Microalgae Production from Power Plant Flue Gas: Environmental Implications on a Life Cycle Basis**. NREL Report. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA, June 2001.

- [17] CHISTI, Y.; YAN, J. Energy from algae: Current status and future trends algal biofuels. **Applied Energy**, v. 88, n.10, p. 3277-3279, Oct 2011.
- [18] CARIOCA, J. O. B.; FORTES-XAVIER, A. C.; LEAL, M. R. L. V. Mariculture as a new challenging resource. **Proceedings of the International Marine Biotechnology Conference**. Eilat, Israel, March 2007.
- [19] CARIOCA, J. O. B. CO<sub>2</sub> – Problemas & Perspectivas: Uma visão das ações tecnológicas para a mitigação dos impactos ambientais e conseqüentemente das mudanças climáticas. **Anais do Workshop sobre Química Verde** do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, CGEE, Brasília, DF, Dezembro 2009.
- [20] BAJURA, R. A. Technological Options to Address Global Climate Change, **First National Conference on Carbon Sequestration, NETL**, National Energie Technology Laboratory, May 2001.
- [21] MONTEIRO J. G. M. **Um estudo sobre alternativas de seqüestro de carbono: modelos, métricas e otimalidade**. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, Rio de Janeiro 2009.
- [22] AKAI, M.; KAGAJO, T.; INOUE, M. Performance evaluation of fossil power plant with CO<sub>2</sub> recovery and sequestering system. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6-9, p. 801-804, Sept 1995.
- [23] RAMEZAN, M.; SKONE, T. J.; NSAKALA, N.; LILJEDAHL, G. N. **Carbon dioxide capture from existing coal-fired power plants**. DOE NETL Final Report, U. S. Department of Energy, National Energies Technology Laboratory, November 2007.
- [24] RUSHING, S. A. CO<sub>2</sub> recovery projects aim for stand-alone viability. **Power Engineering**, v. 104, n. 10, p. 109-112, Jan 2000.

- [25] CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126-131, Mar 2008.
- [26] BENEMANN, J. R. **Microalgae biofuels**: A brief introduction. Benemann Associates and MicroBio Engineering, Walnut Creek, CA, USA; January 1, 2009;
- [27] MONTEIRO, J. G. M.; ARAÚJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L. Sustainability metrics for eco-technologies assessment. Part I: Preliminary screening. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 11, n. 2, p. 209-214, June 2009.
- [28] MONTEIRO, J. G. M.; ARAÚJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L. Sustainability metrics for eco-technologies assessment. Part II. Life cycle analysis. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 11, p. 459-472, 2009.
- [29] ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; TOMMASI, I. Developing innovative synthetic technologies of industrial relevance based on carbon dioxide as raw material. **Energy Fuels**, v.15, n. 2, p. 269-273, 2001.
- [30] OLIVEIRA FILHO, A. R.; MEDEIROS, J. L.; ARAUJO, O. Q. F.; Otimização de rota tecnológica para seqüestro de CO<sub>2</sub>. **Revista Petro & Química**, v. 297, p. 86-91, jul 2007.
- [31] SHEEHAN, J.; DUNAHAY, T.; BENEMAN, J.; ROESSLER, P. **A look back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program**: Biodiesel from Algae. DOE Report, U.S.Department of Energy, Office of Fuels Development, 1998.
- [32] ARAÚJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L.; MACAMBIRA, F. S; CARIOCA, J. O. B. Biofixação de CO<sub>2</sub> por microalgas emitido por termoelétricas a gás natural: análise energética de rota de reuso de CO<sub>2</sub>. **Anais do 1º Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub> na Indústria de Petróleo**, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, 18-20 abril 2011.

- [33] ARAÚJO, O. Q. F.; CARIOCA, J. O. B.; MACAMBIRA, F. S; MEDEIROS, J. L. Energy evaluation of technological routes for recycle of CO<sub>2</sub> emissions from natural gas power plants. **Proceedings of the International Microalgae and Biofuels Workshop**, Fortaleza, Ceará, August 02-05 2010.
- [34] KUMAR, A.; ERGAS, S.; YUAN, X.; SAHU, A.; ZHANG, Q.; DEWULF, J.; MALCATA, F. X.; LANGENHOVE, H. Enhanced CO<sub>2</sub> fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions. **Trends I n Biotechnology**, v. 28, n. 7, p. 371-380, July 2010.
- [35] LICKS, L. A. S. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química, visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil**. Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUC, RGS, Porto Alegre, Março, 2008.
- [36] ONO, E.; CUELLO, J. L. **Selection of optimal microalgae species for CO<sub>2</sub> sequestration**. Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Department of Environmental Quality, University of Arizona, USA, 1995.
- [37] SECKBACH, J.; GROSS, H.; NATHAN, M. B. Growth and photosynthesis of *Cyanidium caldarium* cultured under pure CO<sub>2</sub>. **Israel Journal of Botany**, v. 20, n. 2, p. 84-90, 1971.
- [38] HANAGATA, N.; TAKEUCHI, T.; FUKUJU, Y.; BARNES, D. J.; KARUBE, I. Tolerance of microalgae to high CO<sub>2</sub> and high temperature. **Phytochemistry**, v. 31, n. 10, p. 3345-3348, Oct 1992.
- [39] KODAMA, M.; IKEMOTO, H.; MIYACHI, S. A new species of highly CO<sub>2</sub> tolerant fast growing marine microalga suitable for high density culture. **Journal of Marine Biotechnology**, v. 1, p. 21-25, 1993.
- [40] MIYAIRI, S. CO<sub>2</sub> assimilation in a thermophilic Cyanobacterium. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6-9, p. 763-766, June-Sept 1995.

- [41] NAKANO, Y.; MIYATAKE, K.; OKUNO, H.; HAMAZAKI, K.; TAKENAKA, S.; HONAMI, N.; KIYOTA, M.; AIGA, I.; KONDO, J. Growth of photosynthetic algae *Euglena* in high CO<sub>2</sub> conditions and its photosynthetic characteristics. **Acta Horticulturae**, v. 440, p. 49-54, 1996.
- [42] NAGASE, H.; EGUCHI, K.; YOSHIHARA, K.; HIRATA, K.; MIYAMOTO, K. Improvement of microalgal NO<sub>x</sub> removal in bubble column and airlift reactors. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 86, n. 4, p. 421-423, 1998.
- [43] YOSHIHARA, K. I.; NAGASE, H.; EGUCHI, K.; HIRATA, K.; MIYAMOTO, K. Biological elimination of nitric oxide and carbon dioxide from flue gas by marine microalga NOA-113 cultivation in a long tubular photobioreactor. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 82, n. 4, p. 351-354, 1996.
- [44] MIURA, Y.; YAMADA, W.; HIRATA, K.; MIYAMOTO, K.; KIYOHARA, M. Stimulation of hydrogen production in algal cells grown under high CO<sub>2</sub> concentration and low temperature. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 39/40, p. 753-761, 1993.
- [45] MATSUMOTO, H.; SHIOJI, N.; HAMASAKI, A.; IKUTA, Y.; FUKUDA, Y.; SATO, M.; ENDO, N.; TSUKAMOTO, T. Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis using actual flue gas discharged from a boiler. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 51/52, p. 681-692, 1995.
- [46] BROWN, L. M.; ZEILER, K. G. Aquatic biomass and carbon dioxide trapping. **Energy Conversion and Management**, v. 34, p. 1005-1013, 1993.
- [47] ALCÁINE, A. A. **Biodiesel from microalgae**. Universitat Politècnica de Catalunya, 2010.
- [48] OLIVEIRA, M. R.; CARIOCA, J. O. B., MACAMBIRA, F. S. Development of a methodology for net energy analysis in biorefineries, regarding microalgae cultivation to improve energy yields in industrial wastes. **Revista**

**Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal**, v. 3, n. 1, p. 59-79, 2012.

- [49] KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. **Biorefineries - Industrial processes and products**: Status quo and future directions. v. 1 Wiley, VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [50] SUBHADRA, B.; GRINSON-GEORGE, Algal biorefinery-based industry: an approach to address fuel and food insecurity for a carbon-smart world. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n.1, p. 2-13, Jan 2011.
- [51] PANNIRSELVAM, P. V.; CANSIAN, M. M.; CARDOSO, M.; COSTA, A. H. F.; GUIMARÃES, R. F.; KEMPEGOWDA, R. S. Optimization of integrated clean production of pyrogas, biogas, methanol, bioelectricity, fertilizer and feed from agro wastes with reduced emission. **Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Workshop on Advances in Cleaner Production**, May 18-20 2011.
- [52] INDALA, S. **Development and integration of new processes consuming carbon dioxide in multi-plant chemical production complexes**. Graduate Faculty of the Louisiana State University, USA, May, 2004.
- [53] CARIOCA, J. O. B.; MORAES, C. Brazilian network on green chemistry: Awareness, Responsibility and Action. **Proceedings of the 1.<sup>st</sup> Brazilian Workshop on Green Chemistry**, Fortaleza, Ceará, November 18 to 21th, 2007.
- [54] CARIOCA, J. O. B.; FURTADO, M.; MACAMBIRA, S.; GALDINO, E.; VALE, C. Microalgae in the context of MPX's P&D Program. **Proceedings of the International Microalgae and Biofuels Workshop**, Fortaleza, Ceará, August 02-05 2010.

- [55] CARIOCA, J. O. B.; HILUY FILHO, J. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACAMBIRA, F. S. The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 6, p. 1043-1050, Dec 2009.
- [56] BENEMANN, J. R.; WEISSMAN, J. C.; KOOPMAN, B. L.; OSWALD, W. J. Energy production by microbial photosynthesis. **Nature**, v. 268, n. 5615, p. 19-23, July 1977.
- [57] MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 2169-2173, 2007.
- [58] CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294-306, 2007.
- [59] **MERA Pharmaceuticals**. [www.merapharma.com](http://www.merapharma.com).
- [60] BORGES, F. C. **Proposta de um modelo conceitual de biorrefinaria com estrutura descentralizada**. Departamento de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- [61] LAVENS, P.; SORGELOOS, P. (eds.) Manual on the production and use of live food for aquaculture **FAO Fisheries Technical Paper**. n. 361 p. 295. Rome, Italy, 1996.
- [62] ERIKSEN, N. T. The technology of microalgal culturing. **Biotechnology Letters**, v. 30, p.1525-1536, 2008.
- [63] KARG, J. IGCC experiment and further developments to meet CCS market needs. **Meeting of Siemens AG Energy Sector Fossil Power Generation Division**, Coal-Gen Europe - Katowice, Poland, September 1-4, 2009.
- [64] GEOSITS, R. F.; SCHMOE, L. A. IGCC - the challenges of integration; Bechtel Corporation, **ASME Turbo Expo** 2005.



- [65] GUPTA, K. K.; REHMAN, A.; SARVIYA, R. M. Bio-fuels for the gas turbine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p. 2946-2955, 2010.
- [66] HUANG, Y.; REZVANI, S.; McILVEEN-WRIGHT, D.; MINCHENER, A.; HEWITT, N. Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture and storage in coal fired oxygen fed entrained flow IGCC power plants. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 916-925, 2008.
- [67] WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, p. 189-297, 1996.
- [68] VASCONCELOS, S. M.; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Desenvolvimento do processo de reforma seca dos componentes do gás natural para gás de síntese. **Anais do 4.<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, PDPETRO** Campinas-SP, 21-24 de outubro de 2007.
- [69] **Integrated Gasification Combined Cycle**. en.wikipedia.org
- [70] BEYCHOK, M. R. Coal gasification and the Phenosolvan process. American Chemical Society. **Proceedings of the 168<sup>th</sup> National Meeting**, Atlantic City, USA, September 1974.
- [71] BEYCHOK, M. R. **Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels**. U.S. EPA report, EPA-660/2-75-011, USA, May 1975.
- [72] OEXMANN, J.; KATHER, A. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture in coal-fired power plants: comparison integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA. **Energy Procedia**, v.1, p. 799-806, 2009

- [73] SINGH, D.; CROISET, E.; DOUGLAS, P. L.; DOUGLAS, M. A. Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle combustion. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 3073-3091, 2003..
- [74] EVANS, G. **Biowaste and biological waste treatment**, James & James Science Publishers Ltd, 35-37 London, UK, 2001.
- [75] APPLETON, J. M. *et al* **Microorganism and Man**, World Data Center, Mircen UNESCO/UNEP.
- [76] HUSAIN, A., Ontario Hydro Technologies, Toronto, Canada, Mathematical Models of the Kinetics of Anaerobic Digestion: a selected review. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5/6, p. 561-571, 1998.
- [77] SCHMITT, F.; WESCHENFELDER, S.; VIDI, T. M. **Tratamento anaeróbio de efluentes**. Engenharia Bioquímica, UFSC, Florianópolis, junho de 2006.
- [78] BISWAS, J.; CHOWDHURY, R.; BHATTACHARYA, P. Mathematical modeling for the prediction of biogas generation characteristics of an anaerobic digester based on food/vegetable residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 80-86, 2007.
- [79] GUNASEELAN, V. N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n. 1/2, p. 833-114, 1997.
- [80] DIAMANTIS, V.; AIVASIDIS, A. Kinetic analysis and simulation of UASB anaerobic treatment of a synthetic fruit wastewater. **Global NEST Journal**, v. 12, n. 2, p 175-180, 2010.
- [81] KALYUZHNYI, S. V.; VYACHESLAV, Æ.; FEDOROVICH, V. Dispersed plug flow model for upflow anaerobic sludge bed reactors with focus on granular sludge dynamics. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 33, p. 221-237, 2006.

- [82] KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V. Integrated mathematical model ofn UASB reactor for competition between sulphate reduction and methanogenesis. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6-7, p. 201-208, 1997.
- [83] KIELY, G.; TAYFUR, G.; DOLAN, C.; TANJI, K. Physical and mathematical modeling of anaerobic digestion of organic wastes. **Water Research**, v. 31, n. 3, p. 534-540, 1997.
- [84] DEMIREL, B.; SCHERER, P.; YENIGUN, O.; ONAY, T. Production of methane and hydrogen from biomass through conventional and high-rate anaerobic digestion processes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 116-146, 2010.
- [85] TABATABAEI, M.; RAHIM, R. A.; WRIGHT, A. -D. G.; SHIRAI, Y.; ABDULLAH, N.; SULAIMAN, A. ; SAKAI, K. ; HASSAN, M. A. Importance of the methanogenic Archaea populations in anaerobic wastewater treatments. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 8, p. 1214-1225, 2010.
- [86] SONG, Y. C.; KWON, S. J.; WOO, J. H. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge. **Water Research**, v. 38, n. 7, p. 1653-1662, 2004.
- [87] MARTIN, W. Training Material on Anaerobic Wastewater Treatment Version 3, Ecosan Expert Training Course **Capacity Building for Ecological Sanitation**, Bhutan, December 16th, 2008.
- [88] BRUNSTERMANN, R. **Entwicklung eines zweistufigen anaeroben Verfahrens zur kontinuierlichen Wasserstoff und abwässern**, Duisburg Essen Universität, Deutschland, Juli 2010.

- [89] TING, C.H.; LEE, D. J. Production of hydrogen and methane from wastewater sludge using anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 677-682, 2007.
- [90] GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; SIALVE, B.; BERNET, N.; STEYER, J. P. Impact of microalgae characteristics on their conversion to biofuel. Part II: Focus on biomethane production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, p. 205-218, 2012.
- [91] YANG, Z.; GUO, R.; XU, X.; FAN, X.; LUO, S. Hydrogen and methane production from lipid-extracted microalgal biomass residues. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 3465-3470, 2011.
- [92] BENEMANN, J. R. Hydrogen production by microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 12, p. 291-300, 2000.
- [93] GOLUEKE, C.G.; OSWALD W.J. ; GOTAAS H.B. Anaerobic digestion of algae, **Applied Microbiology**, v. 5, n. 1, p. 47–55, 1957.
- [94] GOLUEKE, C.G.; OSWALD, W.J. Biological conversion of light energy to the chemical energy of methane. **Applied Microbiology**, v. 7, n. 4, p. 219–227, 1959.
- [95] FOREE, E.G.; MCCARTY, P.M. Anaerobic decomposition of algae. **Environmental Science and Technology**, v. 4, n. 10, p. 842–849, 1970.
- [96] RAS, M.; LARDON, L; SIALVE, B; BERNET, N ; STEYER, J.P. Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, v.102, n. 1, p. 200–206, 2011.
- [97] ZAMALLOA, C.; VULSTEKE, E.; ALBRECHT, J.; VERSTRAETE, W. The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1149-1158, 2011.

- [98] CAMERON, E. T. **Anaerobic digestion of microalgae: modeling and identification for optimization and control**, Chem. Eng. B.A.Sc. Thesis, McMaster University, Ontario, Canada, 2010.
- [99] CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294–306, 2007.
- [100] CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126–131, 2008
- [101] HUNTLEY, M.; REDALJE, D.G. CO<sub>2</sub> mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: A new appraisal. **Mitigation and Adaptation for Global Change**, v. 12, p. 573–608, 2007.
- [102] ILLMAN, A.M. ; SCRAGG, A.H.; SHALES, S.W. Increase in chlorella strains calorific values when grown in low nitrogen medium. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 27, p. 631–635, 2000.
- [103] CONVERTI, A.; OLIVEIRA, R.P.S.; TORRES, B.R.; LODI, A.; ZILLI, M. Biogas production and valorization by means of a two-step biological process. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5771–5776, 2009.
- [104] MUSSGUG, J. H.; KLASSEN, V.; SCHLÜTER, A.; KRUSE, O. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. **Journal of Biotechnology**, v. 150, p. 51-56, 2010.
- [105] MAIRET, F.; BERNARD, O.; CAMERON, E.; RAS, M.; LARDON, L.; STEYER, J. P.; CHACHUAT, B. Three-reaction model for the anaerobic digestion of microalgae. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 2, p. 415-425, Feb 2012.
- [106] YOKOYAMA, S. *et al.* **The Asian Biomass Handbook**, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries Project, The University of Tokyo, Japan, 2008.

- [107] TAVARES, W. M. *et al.* **Energias renováveis**: riqueza sustentável ao alcance da Sociedade, Série cadernos de altos estudos; n. 10, Câmara dos Deputados, Brasília, 2012.
- [108] CARIOCA, J. O. B.; ARAÚJO, O.; MACAMBIRA, F. S.; LIMA, E. D.; SIQUEIRA, A. Environmental impacts on biofuels: biohydrogen perspective as a global biofuel. **Proceedings of the 5<sup>th</sup> European BioRemediation Conference**, European Federation of Biotechnology, Section of Environmental Biotechnology, Chania, Greece, July 4th-7th, 2011.
- [109] PRADO, A. C.; SOMMER, E. M.; BONAMIGO, P. R. **Produção Biológica de Hidrogênio P1**, Monografia de graduação em Engenharia Bioquímica, UFSC, 2006.
- [110] KROPOSKI, B.; LEVENE, J.; HARRISON, K. **Electrolysis: Information and Opportunities for Electric Power Utilities**, NREL Technical Report, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, September 2006.
- [111] CARIOCA, J. O. B. Biofuels overview: Problems, challenges and perspectives. **Biotechnology Journal**, v. 5, p. 260-273, 2010.
- [112] MURADOV, N. ; SMITH F.; RAISSI, A. T. Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases, **international journal of hydrogen energy**, v. 33, p. 2023 – 2035, 2008.
- [113] MOLBURG, J. C.; DOCTOR, R. D., Hydrogen from Steam Methane Reforming with CO<sub>2</sub> capture, **Annals of the 20.th International Pittsburg Coal Conference**, Pittsburg, PA, USA, 2002.
- [114] TREACY, D.; ROSS, J. R. H. The potential of the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> as a method of CO<sub>2</sub> mitigation. A thermodynamic study. **American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 127, 2004.

- [115] STEINBERG, M. AND CHENG, H.C., Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 14, n. 11, p. 797-820, 1989.
- [116] SOUZA, A. E. Á. M.; MACIEL, L. J. L.; KNOECHELMANN, A.; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Avaliação comparativa dos processos de reforma do metano a vapor e autotérmica para produção de gás de síntese. **Anais do 4.º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, PDPETRO** Campinas-SP, 21-24 de outubro de 2007.
- [117] SANTOS, J. A. P. **Reforma do metano-dióxido de carbono em reator de leito fluidizado com catalisador de níquel**. Engenharia Química, UFPE; Recife, PE; Março 2009.
- [118] SANTOS, J.A.P. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono, aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**. Engenharia Química, UFPE, Outubro, 2004.
- [119] ALEXANDRE, A. F. F. **Projeto de recuperação de CO<sub>2</sub> a partir das unidades de Steam Methane Reforming da refinaria de Sines**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química; Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, Outubro 2011.
- [120] GAUDENARCK, B. Hydrogen production from fossil fuels. **Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions**; Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, p. 75-89, 1998
- [121] FULCHERI, L.; SCHWOB, Y. From methane to hydrogen, carbon black and water; **Int J. Hydrogen Energy** v. 20. n. 3, p. 197- 202, 1995.
- [122] KONIECZNY, A.; MONDAL, K.; WILTOWSKI, T.; DYDO, P. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 264-272, 2008.

- [123] MURADOV, N. **Production of hydrogen by thermocatalytic cracking of natural gas**. DOE Annual Report. Advanced Utility Concepts Division Department of Energy, Washington, DC, USA, October 1995.
- [124] LEVIN, D. B.; PITT, L.; LOVE, M., Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 173-185, 2004.
- [125] WULLENKORD, M.; FUNKEN, K. H.; SATTLER, C.; PITZ-PAAL, R. Hydrogen production by thermal cracking of methane investigation of reaction conditions. **Energy & Environment**, v. 78-3, Institute of Energy Research in Fuel Cells, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2010.
- [126] ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G. G.; Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon: Part I. Nyckel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, p. 61-70, 2000.
- [127] ZHANG, T.; AMIRIDIS, M. D. Hydrogen Production via the Direct Cracking of Methane over Silica-supported nickel catalysts, **Applied Catalysis A: General** v.167 p.161-172, 1998.
- [128] ABBAS, H. F.; WAN DAUD, W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review, **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 35, p. 1160-1190, 2010.
- [129] MURADOV, N. Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen from hydrocarbons fuels; **Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review**; **NREL**, National Renewable Energy Laboratory; Florida Solar Energy Center, Cocoa, FL, USA;



- [130] BALAT, H.; KIRTAY, E. Hydrogen from biomass e present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7416–7426, 2010.
- [131] HALLENBECK, P. C.; BENEMANN, J. R. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1185-1193, 2002.
- [132] DAS, D.; NAMITA, K.; VEZIROĞLU, T. N. Recent developments in biological hydrogen production processes. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 14, n. 2, p. 57-67, 2008.
- [133] SEN, U.; SHAKDWIPEE, M.; BANERJEE, R. Status of biological hydrogen production. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 67, p. 980-993, Nov 2008.
- [134] KAMARUDDIN, M.; HAMID, A. **HYSYS: An introduction to Chemical Engineering Simulation**; skudai, 2007.
- [135] RODRÍGUEZ, S. L.; GRANDA, A. B. V. **Simulación y optimización avanzadas en la industria química y de procesos: HYSYS**. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Oviedo, España, 2005.
- [136] HANYAK JR, M. E. **Chemical process simulation and the AspenTech HYSYS Software Version 2006**; Bison Engineering and Evaluation Firm, Chemical Engineering Department, Bucknell University, Lewisburg, PA, USA, 2007.
- [137] FOGLER, H. S.; GURMEN, N. M. **Aspen Plus Workshop for Reaction Engineering and Design**; Department of Chemical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, MI; 2002.

- [138] ALALAYAH, W. M.; KALIL, M. S., KADHUM, A. A. H.; JAHIM, J.; ZAHARIM, A.; ALAUJ, N. M.; EL-SHAFIE, A. Applications of the Box-Wilson design model for biohydrogen production using *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 (ATCC 13564). **Pakistan journal of biological sciences: PJBS**, v. 13, n. 14, p. 674–82, Jul. 2010.
- [139] ELNASHAIE, S. S. E. M.; GARHYAN, P.; **Conservation Equations and Modeling of Chemical and Biochemical Processes**; Auburn University, Alabama, U.S.A; Marcel Dekker, 2003.
- [140] LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed., John Wiley & Sons, 1999.
- [141] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing**; Harvard Smithsonian Center for Astrophysics; Department of Physics, Cornell University; Cambridge University Press, 1992.
- [142] YANG, W. Y.; CAO, W.; CHUNG, T. S.; MORRIS, J. **Applied Numerical Methods Using Matlab**; Chung-Ang University, Korea, Pennsylvania State University, USA; John Wiley & Sons, 2005.
- [143] ROUF, S. A.; DOUGLAS, P. L.; MOO-YOUNG, M.; SCHARER, J. M. Computer simulation for large scale bioprocess design. **Biochemical Engineering Journal**, v. 8, n. 3, p. 229-234, Oct 2001.
- [144] ARAÚJO, O. Q. F.; GOBBI, C. N.; CHALOUB, R. M.; COELHO, M. A. Z. Assessment of the impact of salinity and irradiance on the combined carbon dioxide sequestration and carotenoids production by *Dunaliella Salina*: A mathematical model. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 2, p. 425-435, 2009.
- [145] LEVERT, J. M.; XIA, J. Modeling the growth curve for *Spirulina (Arthrospira) maxima*, a versatile microalgae for producing uniformly labeled compounds

- with stable isotopes. **Journal of Applied Phycology**, v. 13, n. 4, p. 359-367, Aug 2001.
- [146] ENES, I.; SARAIVA, P. Optimization of operation strategies in  $\beta$ -carotene microalgae bioreactors. **Computers and Chemical Engineering**, v. 20, Suppl. 1, p. 509-514, 1996.
- [147] EILERS, P. H. C.; PEETERS, J. C. H. A model for the relationship between light intensity and the rate of photosynthesis in phytoplankton. **Ecological Modeling**, v. 42, n. 3-4, p. 199-215, Sept 1988.
- [148] WU, X.; MERCHUK, J. C. Simulation of algae growth in a bench scale internal loop airlift reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 14, p. 2899-2912, July 2004.
- [149] LUO, H. P.; KEMOUN, A.; AL-DAHMAN, M. H.; SEVILLA, J. M. F.; SANCHEZ, J. L. G.; CAMACHO, F. G.; GRIMA, E. M. Analysis of photobioreactors for culturing high-value microalgae and cyanobacteria via an advanced diagnostic technique: CARPT. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 12, p. 2519-2527, June 2003.
- [150] WU, X.; MERCHUK, J. C. Simulation of algae growth in a bench-scale bubble column reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 80, n. 2, p. 156-168, Oct 2002.
- [151] WU, X.; MERCHUK, J. C. A model integrating fluid dynamics in photosynthesis and photoinhibition processes. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 11, p. 3527-3538, June 2001.
- [152] LUO, H. P.; AL-DAHMAN, M. H. Analyzing and modeling of photobioreactors by combining first principles of physiology and hydrodynamics. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 85, n. 4, p. 382-393, Feb 2004.

- [153] TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design Principles: Practice and Economics of Plant and Process Design**. Elsevier, 2008.
- [154] DESIDERI, U.; PAOLUCCI, A. Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants. **Energy Conversion and Management**, v. 40, n. 18, p. 1899-1915, Dec 1999.
- [155] DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes**. International edition. McGraw-Hill, 1988.
- [156] SILLA, H. **Chemical Process Engineering: Design and Economics**; Stevens Institute of Technology Hoboken. New Jersey, USA; Marcel Dekker, 2003.
- [157] BELTRAME, B.; CRUZ, C. C. R.; AGAPITO, E.; JANEIRA, F.; ALEGRIA, M. A. **Produção de 9-cis-beta-caroteno a partir da microalga *Dunaliella Salina***. 2006. Licenciatura de Engenharia Biotecnológica, Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Universidade do Algarve, Portugal, 2006.
- [158] [www.lak-energiebilanzen.de/seiten/energiebilanzenMethodik.cfm](http://www.lak-energiebilanzen.de/seiten/energiebilanzenMethodik.cfm).
- [159] BÖNING, J. A. Methoden betrieblicher Ökobilanzierung, ISBN 3-89518-014-9, p. 26, 1994.
- [160] PRADHAN A. *ET AL*. The energy balance of soybean oil biodiesel production: a review of past studies. **Transactions of the ASABE**, v. 51, n. 1, p. 185-194, 2008.
- [161] MA, J. Techno-Economic Analysis and Engineering Design Consideration of Algal Biofuel in Southern Nevada, **Final Report of Project of Nevada Renewable Energy Consortium**, Nevada, USA, 2011.
- [162] KRAYCHETE, G. **Economia Popular: Viabilidade e Alternativas**, CESE-CEADe, Salvador-Bahia, 1997.

- [163] HARRISON, R. G.; TODD, P. ; RUDGE, S. R. ; PETRIDES, D. P. **Bioseparations Science and Engineering**, Oxford University Press, N. Y., New York, 2003.
- [164] AQUINO, A. S. Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO<sub>2</sub>: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético, **Monografia de Graduação**, UFRJ/EQ, 2008.
- [165] **HYSYS Tutorials & Applications – Gas Sweetening with DEA**, AspenHysys, AspenTech, USA.
- [166] ALIE, C. **CO<sub>2</sub> capture with MEA: Integrating the absorption process and steam cycle of an existing coal-fired power plant**. 2004. 156 f. Master Thesis (Applied Science in Chemical Engineering) - University of Waterloo, Ontario, Canada, 2004.
- [167] **HYSYS Tutorials & Applications – Synthesis Gas Production**, AspenHysys, AspenTech, USA.
- [168] IYER, M. V.; NORCIO, L. P.; KUGLER, E. L.; DADYBURJOR, D. B. Kinetic modeling for methane reforming with carbon dioxide over a mixed-metal carbide catalyst. **Industry Engineering and Chemistry Research**, v. 42, p. 2712-2721, 2003.
- [169] CARRARA, A.; PERDICHIZZI, A.; BARIGOZZI, G. Simulation of a hydrogen production steam reforming industrial plant for energetic performance prediction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3499-3508, 2010.
- [170] PÉREZ-FORTES, M.; BOJARSKI, A.; NADAL, S. F.; KOPANOS, G.M.; NOUGUÉS, J.M.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Enhanced modeling and integrated simulation of gasification and purification gas units targeted to clean power production. **Proceedings of the 18<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering-ESCAPE**, Elsevier; 2008.

- [171] ROBLES, J. M. **Simulation of a gas power plant Aspen HYSYS**, AspenTech, USA.
- [172] NIETO, C.; ARENAS, E.; ARRIETA, A.; ZAPATA, Z.; LONDOÑO, C.; VALDÉS, C.; CHEJNE, F. Simulation of IGCC technologies: Influence of operational conditions. **Revista Energética**, n. 40, Diciembre 2008.
- [173] LIU, J. A. **Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming**. Science in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Worcester Polytechnic Institute, UK, Jan 2006.
- [174] YANG, Z.; GUO, R.; XU, X.; FAN, X.; LUO, S. Fermentative hydrogen production from lipid-extracted microalgal biomass residues. **Applied Energy**, v. 88, p. 3468-3472, 2011.
- [175] BASUALDO, M. *et al.* MPEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems, **Green energy and technology**. Springer-Verlag, London, 2012.
- [176] HERMANN, CH.; QUICKER, P.; DITTMAYER, R., Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. **J. Membr. Sci.**, v. 136, n.1-2, 161-172, 1997.
- [177] AMIN, A. M. L. **Modeling and Experimental Study of Methane Catalytic Cracking as a Hydrogen Production Technology**, PhD Thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2011
- [178] KHANDEPARKER, A. S. **Study of Different Operating Parameters of FCC unit with AspenHysys**, B. Tech. in Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, India, 2012.
- [179] GONZALEZ, C.F.; VITAL, M.G. Curso Electivo: **Simulación de procesos en Aspen HYSYS**. Laboratorio de Simulación de Procesos Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, UNCuyo, 2010.

- [180] OLIVEIRA, M.R.; BESERRA, J.O.; MACAMBIRA, S. Development of a methodology for net energy analysis in biorefineries, regarding microalgae cultivation to improve energy yields in industrial wastes; **Rev Latinoam Biotecnol Amb Algal** v. 3, n. 1, p. 59-79, 2012.
- [181] MURPHY, D.J.; HALL, C.A.S. Year in review EROI or energy return on energy invested. **Annals of the New York Academy of Sciences**, n. 1185, p. 102–118, 2010.
- [182] SEIDER, W.D.; SEADER, J.D.; LEWIN, D.R. **Product and Process Design Principles**, Wiley International Edition, 2.nd Edition, 2003.
- [183] SALAZAR, J. L. A. **Aspen HYSYS Tutorials and Applications**, Curso Básico de Simulación de Processos com AspenHysys 2006.
- [184] SANT'ANNA, A. A. Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Off-Shore. **Monografia de Final de Curso**, Engenharia Química, UFRJ, Escola de Química, 2005.
- [185] NORDHAUS, W. **A Question of Balance: Weighing the Options on Global Warming Policies**, Yale University Press, 2008.
- [186] SALES, R. Hidrogenação do Cardanol, **Monografia de Especialização em Química Industrial**, UFC, 1989.
- [187] ZEIN, S. H. S. Z.; MOHAMED, A. R. The effect of catalyst support on the decomposition of methane to hydrogen and carbon. **IJUM Engineering Journal**, v. 5, n. 1, 2004.
- [188] SYMONS, G.E.; BUSWELL, A.M. The methane fermentation of carbohydrates. **J. Am. Chem. Soc.**, v.55, p. 2028-2036, 1933.

- [189] HUANG, Y.; RORRER, G. L. Dynamics of Oxygen Evolution and Biomass Production during Cultivation of *Agardhiella subulata* Microplantlets in a Bubble-Column Photobioreactor under Medium Perfusion. **Biotechnology Progress**, v. 18, n. 1, p. 62–71, 2002.
- [190] Bhide, B. D., Voskericyan, A., Stern, S. A.. Hybrid Process for the Removal of Acid Gases from Natural Gas. **Journal of Membrane Science**, v.140, p. 27-49, 1998.



## APÊNDICE 1: DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

As unidades componentes da planta representada pela rota R2C2 tiveram suas dimensões avaliadas por procedimentos aproximados cujo objetivo era obter uma estimativa aproximada do custo do equipamento utilizado. Deixou-se, desse modo, de lado os métodos rigorosos de dimensionamento de equipamento usualmente utilizados no projeto de plantas químicas.

### Fotobiorreator

O fotobiorreator é considerado pelo AspenHysys como sendo composto pelas unidades de processo: Mixer 4, S\_photobioreactor, Mixer 1, Cooler, Mixer 3 e Mixer 2. A seguir é apresentado a descrição e o procedimento de dimensionamento de cada uma dessas unidades.

#### 1. Mixer 4

A função dessa unidade é promover a mistura do  $\text{CO}_2$  proveniente da termoelétrica (corrente  $\text{CO}_2$ ) com o  $\text{CO}_2$  reciclado, proveniente do setor de fermentação anaeróbica (corrente  $\text{CO}_2\text{rec}$ ). O mixer 4 foi concebido com um feixe de tubos cilíndricos de PVC, instalados no interior de um casco externo cilíndrico. Cada tubo possui orifícios ao longo do seu comprimento e conexões entre os orifícios que permitem a completa mistura da corrente gasosa de alimentação ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}_2\text{rec}$ ).

O dimensionamento do mixer 4 foi obtido considerando-se como dado de entrada a vazão volumétrica de  $\text{CO}_2$  ( $Q_{\text{CO}_2}$ ) e como dado de saída, o número de tubos de dimensões padronizadas. As dimensões-padrão dos tubos selecionados foram: comprimento igual a 1,5 m, diâmetro interno igual a  $8,2 \times 10^{-2}$  m, espessura da parede igual a  $1,397 \times 10^{-2}$  m. A Vazão volumétrica de entrada no mixer 4 foi obtida a partir da vazão mássica das duas correntes de entrada ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}_2\text{rec}$ ), mostradas na tabela 32. Assim a vazão volumétrica na entrada do mixer 4 é

$$Q_{\text{CO}_2}^v = \frac{Q_{\text{CO}_2}^m + Q_{\text{CO}_2\text{rec}}^m}{\rho_{\text{CO}_2}} \text{ ou seja } Q_{\text{CO}_2}^v = \left( \frac{1,264 \times 10^4 + 8,01 \times 10^2}{1,8} \right) \rightarrow Q_{\text{CO}_2}^v = 7,47 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$$

A vazão máxima ( $Q_{\text{max}}$ ) dos tubos padronizados, obtida a partir do valor dado pelo fornecedor, é de  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ . O número de tubos necessários para compor o

$$\text{mixer pode ser calculado como } n = \frac{Q_{\text{CO}_2}^v}{Q_{\text{max}}} = \frac{7,47 \times 10^3}{5} \cong 1500$$

## 2. Mixer 1

A função dessa unidade é promover a mistura das “correntes fictícias” geradas no fotobiorreator: carboidratos, proteínas e lipídios. O mixer 1 foi concebido como uma unidade formada por tubos de PVC com a dimensão-padrão (item anterior), contendo internamente três tubos interconectados com volumes iguais a 1/3 de cada tubo externo. Como dado de entrada, foi considerado a vazão volumétrica da corrente *D. Salina* na saída do mixer 1, e como dado de saída o número de tubos. A vazão volumétrica da *Dunaliella Salina* na entrada do mixer 1,  $Q_{DS}^v$  foi obtida diretamente da tabela 32, a partir da densidade da *Dunaliella Salina* obtida nas condições de cultivo descritas na Tabela 26. Assim:

$$Q_{ds}^v = Q_{ds}^m / \rho = \frac{5,964 \times 10^3 \text{ kg/h}}{1,231 \times 10^3 \text{ kg/m}^3} = 4,845 \text{ m}^3/\text{h}$$

O número de tubos é então calculado como  $n = \frac{Q_{ds}^v}{Q_{max}} = \frac{4,845 \text{ m}^3/\text{h}}{5 \text{ m}^3/\text{h}} \rightarrow n \cong 1$  tubo.

## 3. Mixer 3

A função dessa unidade é promover a mistura das correntes de água de reposição (*MakeUpH<sub>2</sub>O*) e de água reciclada, proveniente da unidade de separação da biomassa (Filter). O mixer 3 segue a mesma concepção dos outros mixers (1 e 4). Novamente, o parâmetro de entrada para o dimensionamento desta unidade é a vazão de água a ser acrescentada à biomassa seca para se obter a suspensão de biomassa na concentração de células requeridas, e o parâmetro de saída é o número de tubos de dimensão-padrão. A vazão volumétrica da água ( $Q_{water}^v$ ) na saída do mixer 3 foi obtida diretamente da tabela 32, a partir da densidade da água salina utilizada no fotobiorreator (tomada como sendo a mesma da água do mar), nas condições de cultivo utilizadas ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ atm}$ ).

$$Q_{water}^v = \frac{\left(\frac{1,435 \times 10^6 \text{ kg}}{\text{h}}\right)}{\left(\frac{1,03 \times 10^3 \text{ kg}}{\text{m}^3}\right)} \rightarrow Q_{water}^v = 1,393 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$$

Assim, o número de tubos pode ser calculado como:

$$n = \frac{Q_{water}^v}{Q_{max}} = \frac{1,393 * 10^3 \text{ m}^3/\text{h}}{5 \text{ m}^3/\text{h}} \cong 280 \text{ tubos}$$

#### 4. Mixer 2

A função dessa unidade é promover a mistura da corrente de água (*Water*) com a corrente de biomassa proveniente da saída do Cooler (*dry biomass*). Seguindo a mesma concepção e procedimento usado no dimensionamento dos mixers anteriores pode-se calcular o número de tubos-padrão a partir da vazão de alimentação  $Q_{BMS}^v$  obtida diretamente a partir da tabela 32 e da densidade da suspensão de biomassa nas condições requeridas:

$$Q_{BMS}^v = \frac{Q_{BMS}^m}{\rho_{BMS}} = \frac{\left(1,441 \times 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{h}}\right)}{\left(998,61 \text{ kg/m}^3\right)} = 1,443 \times 10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Assim o número de tubos pode ser calculado como:

$$n \text{ tubos} = \frac{Q_{BMS}^v}{Q_{max}} = \frac{\left(1,443 \times 10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right)}{\left(5 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right)} \rightarrow n \text{ tubos} \cong 300 \text{ tubos}$$

#### 5. S-photosynthesis

Essa unidade representa o fotobiorreator em si, sendo as outras unidades (Mixers 1, 2, 3 e 4 coolers), acessórios que compõem o equipamento virtual representado no flowsheet. A operação set converte o CO<sub>2</sub> capturado em uma corrente que represente a microalga *D. Salina*.

Para dimensionamento dessa unidade, foi tomado como referência à unidade física representada pelo fotobiorreator da escola de química da UFRJ, que apresenta uma capacidade de produção de  $Q_0 = 245 \text{ kg/ano}$  para a microalga *Isochrysis Galbana* (taxa de crescimento  $\mu_{IG} = 0,041 \text{ h}^{-1}$ ). A capacidade de produção do fotobiorreator foi corrigida considerando o maior valor para a taxa de crescimento da *Dunaliella Salina* ( $\mu_{ds} = 0,1082 \text{ h}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>. Assim obteve-se a taxa de

produção corrigida igual a  $Q_0 = Q_0 \times \left(\frac{\mu_{ds}}{\mu_{ig}}\right)$  ou seja  $Q_0 = 245 \times \frac{0,1082}{0,041} = 631,2 \text{ kg/ano}$

ou  $Q_0 = 0,6312 \text{ ton/ano}$

Para a *Planta Combinada* operando a rota R2C2, obtém-se a vazão da corrente de saída do fotobiorreator diretamente da tabela 32:  $Q_n = 5964 \text{ kg/h}$

considerando 300 dias de operação/ano  $Q_n = \left(5964 \frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times \left(12 \frac{\text{h}}{\text{dia}}\right) \times \left(300 \frac{\text{dia}}{\text{ano}}\right)$  ou  $Q_n = 2,147 \times 10^4 \text{ ton/ano}$

## 6. Cooler

Essa unidade representa o sistema de refrigeração do fotobiorreator, utilizado para manter o cultivo de microalgas na temperatura de operação (25°C). O dimensionamento da unidade para fins de levantamento de custos foi feito com base na área de troca de calor do cooler, calculado pela equação

$$A = \frac{Q}{U\Delta T} \quad (\text{A1})$$

onde Q é o fluxo de calor transferido (KJ/h), U é o coeficiente global de transferência de calor e  $\Delta T$  a diferença de temperatura entre correntes de entrada e saída do cooler,  $\Delta T = (45,28 - 25,00 = 20,28 \text{ }^\circ\text{C})$ , o coeficiente global de transferência de calor U foi obtido pela equação:

$$\frac{1}{U} = \frac{2}{FF} + \frac{1}{U_m} \quad (\text{A2})$$

onde FF é um fator que representa o efeito de incrustações nos tubos do trocador de calor e depende do fluido a ser resfriado.

O fluxo de calor Q foi determinado pela diferença entre os fluxos de calor das correntes de entrada (*D. Salina*) e de saída (*Dry Biomass*) do cooler, obtidas diretamente da tabela 31.

Assim tem-se:

$$Q = \Delta q = (q_8 - q_9) = [(-3,4590) - (-3,4780)] \times 10^6 \text{ KJ/h ou } Q = 1,9 \times 10^5 \text{ KJ/h}$$

Para a água do mar tem-se  $FF = 1,5 \frac{\text{KJ}}{\text{s} \cdot \text{C} \cdot \text{m}^2}$ .

$U_m$  representa o termo dependente do tipo de trocador. O valor de  $U_m$  foi obtido diretamente do catálogo do fabricante para trocadores do tipo placa :  $U_m =$

5,807 KJ/s°Cm<sup>2</sup> ou  $U_m = 2,0905 \times 10^4$  KJ/h °C m<sup>2</sup>. Tem-se assim o valor para a área de troca de calor dada por:  $A = \frac{1,9 \times 10^5 \text{ kJ/h}}{\left(\frac{2,392 \times 10^3 \text{ kJ}}{\text{h.C.m}^2}\right) \times (20,28^\circ\text{C})}$  ou  $A = 3,92 \text{ m}^2 \sim 42,16 \text{ ft}^2$ .

### **Filtro Rotativo à vácuo (FRV)**

A função dessa unidade é separar a pasta de microalgas da suspensão de microalgas formada no fotobiorreator.

O dimensionamento do FRV foi feito com base na unidade correspondente da planta de cultivo de microalgas da universidade de Algarve em Portugal. O dimensionamento baseia-se no cálculo da área de filtração e o tipo de filtro (16np) obtido a partir dos valores fornecidos pelo fabricante .

### **Bomba centrífuga (RCY-1)**

A função dessa unidade é transportar a corrente de saída do filtro rotativo a vácuo (*FreeH<sub>2</sub>O*) para a entrada do mixer 3, onde juntamente com a corrente de água de reposição (*MakeUpH<sub>2</sub>O*) vão compor a vazão da corrente de água (*Water*) que mantém a densidade de células desejada (4 g/l) na suspensão de biomassa.

O dimensionamento dessa unidade foi feito com base na vazão volumétrica da corrente de saída da bomba, obtida diretamente da tabela 32, da vazão máxima permitida e da densidade da água na corrente de alimentação da bomba, apresentada na lista de parâmetros físicos. Assim obtem-se para a vazão volumétrica o valor:  $Q_{FreeH_2O}^v = \frac{Q_{FreeH_2O}^m}{\rho_{FreeH_2O}} \times f \rightarrow Q_{FreeH_2O}^v = \frac{1,356 \times 10^6 \text{ kg/h}}{997,8 \text{ kg/m}^3} \times 0,5 \rightarrow Q_{FreeH_2O}^v = 679,5 \text{ m}^3$ , onde  $f=0,5$  é o fator de correção para contemplar o tempo real de operação da planta, considerando-se 12h de produção de biomassa/dia.

### **Reator UASB**

A função dessa unidade é converter a corrente de biomassa úmida (*HumidBiomass*) em uma corrente de biogás. Para essa finalidade utilizou-se uma “operação unitária do usuário” (*User Unit Operation*). Essa unidade (*UASBReactor*) simula a operação do reator UASB, utilizando um modelo matemático para a fermentação anaeróbica da microalga, desenvolvido no código *Plcomb.m* do Matlab.

O dimensionamento dessa unidade (*UASBReactor*) foi feito com base na vazão volmétrica da corrente de entrada do reator UASB (*HumidBiomass*) ,

calculada a partir da sua vazão mássica encontrada tabela 32 e da densidade da biomassa úmida na saída do filtro rotativo à vácuo fornecido pelo AspenHysys e apresentada na lista de parâmetros físicos. Assim, obtém-se para a vazão volumétrica o valor:

$$Q_{\text{BMU}}^{\text{V}} = \frac{Q_{\text{BMU}}^{\text{M}}}{\rho_{\text{BMU}}} \times f = \frac{9,206 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{1,01 \times \frac{10^3 \text{kg}}{\text{m}^3}} \times 0,5 = 45,56 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Onde,  $f = 0,5$  e é o fator de correção para o tempo de produção de (12/24) h.

O volume do reator (UASB) foi então calculado tomando-se o tempo de residência para o reator UASB igual a 10h. Assim, tem-se:

$$V_{\text{UASB}} = Q_{\text{BMU}}^{\text{V}} \times 10 \rightarrow$$

$$\rightarrow V_{\text{UASB}} = \left( 45,56 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right) \times 10 \text{ h} \rightarrow V_{\text{UASB}} = 4,556 \times 10^2 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{UASB}} \sim 456 \text{ m}^3$$

### **Filtro de Membrana - FILTER 2**

A função dessa unidade é separar os componentes gasosos da corrente de saída do reator UASB, Metano e  $\text{CO}_2$ . O dimensionamento dessa unidade foi feito com base na vazão volumétrica da corrente de entrada do filtro de membrana (*Biogas*), calculada a partir da sua vazão mássica obtida da tabela 32 e da densidade do biogás gerado no reator UASB, fornecido pelo AspenHysys e apresentada na lista de parâmetros físicos. Assim, obtém-se para a vazão volumétrica o valor:

$$Q_{\text{BG}}^{\text{V}} = \frac{Q_{\text{BG}}^{\text{m}}}{\rho_{\text{BG}}} \times f \rightarrow$$

$$\rightarrow Q_{\text{BG}}^{\text{V}} = \frac{2,232 \times 10^3 \text{ kg/h}}{1,102} \times 0,5 \rightarrow Q_{\text{BG}}^{\text{V}} = 1,0127 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$$

Considerando o tempo de trânsito de 10 horas para o reator UASB, o volume de Biogás gerado pode ser calculado como sendo:

$$V_{\text{BG}} = Q_{\text{BG}}^{\text{V}} \times 10 \text{ h} \rightarrow V_{\text{BG}} = (1,0127 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}) \times 10 \text{ h} = 1,0127 \times 10^4 \text{ m}^3 \rightarrow$$

$$\rightarrow V_{\text{BG}}^{\text{V}} = 3,58 \times 10^5 \text{ ft}^3$$

$$\rightarrow V_{BG}^V = 3,58 \times 10^2 \text{ Mscf}$$

### Compressor Centrífugo (RCY-2)

A função dessa unidade é promover a reciclagem de CO<sub>2</sub> proveniente do setor de fermentação anaeróbico para o setor de cultivo de microalgas. Para isso a unidade de processo RCY-2 foi mapeada como um compressor a gás. A potência do compressor foi calculada a partir dos fluxos de calor na entrada e saída da unidade RCY-2 obtidas diretamente da tabela 31.

$$\Delta q = (q_2 - q_{18}) \rightarrow \Delta q = [(-7,167) - (-7,189)] \times 10^6 \text{ KJ/h}$$

$$\Delta q = 2,2 \times 10^4 \text{ KJ/h} \rightarrow \Delta q = 6,111 \text{ kW}$$

Adicionando-se um fator de segurança de 10% tem-se uma potência aproximada de  $\Delta q = (6,111) + 0,1 (6,111) = 6,72 \cong 7 \text{ kW}$

Para selecionar os dados do fabricante (Kaishan) o compressor adequado foi utilizado um fator de correção  $F = \frac{(PV)_{req}}{(PV)_{med}}$  onde,  $(PV)$  é o produto de pressão de operação pela vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> e os índices *req* e *med* se referem aos valores requeridos e ao valor médio fornecido pelo fabricante. O valor  $(PV)$  foi calculado como

$(PV)_{req} = P_{req} * V_{req}$ , onde,  $P_{req}$  é a pressão de operação na corrente de entrada do compressor ( $P_{req} = 101,3 \text{ kPa}$  ou  $0,1013 \text{ MPa}$ ) e  $V_{req}$  é a vazão volumétrica nessa corrente obtido da vazão mássica fornecida pelo AspenHysys e apresentada para a corrente CO<sub>2</sub>REC com o valor de  $800,9 \text{ kg/h}$ .

Assim, pode-se calcular  $V_{req}$  como  $V_{req} = \frac{Q_m^{CO_2rec}}{\rho_{CO_2}}$ , onde  $\rho_{CO_2}$  é a densidade do CO<sub>2</sub> nas condições de operações obtida da listagem dos parâmetros. Assim, tem-se:

$$V_{req} = \frac{800,9 \text{ KJ/h}}{1,8 \text{ m}^3/\text{kg}} = 444 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \rightarrow V_{req} = 7,42 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$\text{Assim, tem-se } (PV)_{req} = 7,42 \times 0,1013 = 0,782 \frac{\text{MPa m}^3}{\text{min}}$$

Para o parâmetro  $(PV)_{med}$  tem-se  $(PV)_{med} = \frac{(PV)_{max} + (PV)_{min}}{2}$  onde,  $(PV)_{max}$  e  $(PV)_{min}$  são os valores fornecidos pelo fabricante. Assim, tem-se  $(PV)_{med} = \frac{6,84 + 4,8}{2} = 5,82$

Desse modo, o valor do fator de correção é  $F = \frac{(PV)_{req}}{(PV)_{med}} = \frac{0,782}{5,82} = 0,1344$

### Reator de Craqueamento Termocatalítico

O reator termocatalítico é composto no AspenHysys por duas unidades de processo, o *Heater E-100* e o reator de *Plug-Flow PFR-100*. A seguir, é descrito a funcionalidade e o procedimento de dimensionamento dessas unidades.

#### 1. Heater E-100

Essa unidade tem a função de elevar a temperatura do Biogás gerado na unidade de fermentação de 25°C para a temperatura adequada para o craqueamento termocatalítico, que para o catalisador empregado, é de 850°C. O dimensionamento da unidade para fins de levantamento de custos foi feito com base na área de troca de calor do Heater calculada pela equação (A1). O fluxo de calor  $Q$  foi determinado pela diferença entre os fluxos de calor das correntes de saída ( $PFFeed$ ) e de entrada ( $HeaterFeed$ ) da unidade *Heater E-100*, obtidos diretamente da tabela 31. Assim tem-se:

$$Q = \Delta q = (q_{17} - q_{19}) = \frac{[(-2,4370) - (-6,664)] \times 10^6 \text{KJ}}{h} \rightarrow Q = \frac{4,227 \times 10^6 \text{KJ}}{h}$$

O valor da diferença de temperatura  $\Delta T$  foi obtido das temperaturas das correntes *HeaterFeed* e *PFFeed*. Desse modo tem-se  $\Delta T = 850^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} \rightarrow \Delta T = 825^\circ\text{C}$ . O coeficiente global de transmissão de calor  $U$  foi obtido da equação (A2).

No caso de fluidos gasosos no reator, como o metano, o fator de incrustação é desprezado nesta equação de modo que o coeficiente global  $U$  se iguala ao valor do coeficiente  $U_m$  obtido do catálogo do fornecedor. Para o caso de trocadores do tipo placa planas, tem-se  $U_m = \frac{5,807 \text{KJ}}{\text{s.cm}^2}$  ou  $U_m = \frac{2,0905 \times 10^4 \text{KJ}}{\text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C}}$ . Assim a área de troca de calor pode ser obtida a partir da equação A1, como:

$$A = \frac{4,227 \times 10^6 \text{KJ/h}}{2,0905 \times 10^3 \text{KJ/m}^2 \text{h}^\circ\text{C} \times 825^\circ\text{C}} \text{ ou } A = 0,245 \text{m}^2 \text{ ou } A = 2,64 \text{ft}^2$$



## 2. PFR-100

O reator de plug-flow tem a função de produzir a quebra da molécula de metano em seus elementos constituintes carbono e hidrogênio. A reação ocorre na presença de um catalisador finamente disperso no gás formando uma mistura pseudo-homogênea. O reator em escala de laboratório consta basicamente de um único tubo cilíndrico de sílica com revestimento externo de aço inoxidável de pequenas dimensões (1 m de altura e 15 cm de diâmetro) acoplado no interior de um forno elétrico que promove as elevadas temperaturas requeridas. Em escala industrial, o reator é formado por um feixe de tubos cilíndricos, instalados no interior de um casco cilíndrico externo. As temperaturas do processo são providas por trocadores de calor a gás, externos ao reator. Para o dimensionamento no AspenHysys, adotou-se o modelo de referência do reator de *plug-flow* da Universidade Nacional de Cuyo<sup>[179]</sup>. O procedimento já foi descrito no tópico 5.1.2.

### Cooler 2

Essa unidade tem a função de reduzir a temperatura do gás proveniente do reator de craqueamento de 850°C para a temperatura ambiente adequada para a alimentação na unidade de separação dos seus componentes. O procedimento de dimensionamento baseia-se na determinação da área de troca de calor do Cooler 2 pela equação (A1). O fluxo de calor  $Q$  foi determinado pela diferença entre os fluxos de calor das correntes de entrada (*Product*) e saída (*ProductCool*) do Cooler 2, obtidas diretamente da tabela 31. Assim tem-se:

$$Q = \Delta q = q_{20} - q_{21} = \left( \frac{5,1620 \times 10^6 \text{ kJ}}{\text{h}} \right) - \left( \frac{3,5330 \times 10^2 \text{ kJ}}{\text{h}} \right) \rightarrow$$

$$\Delta q = 5,611 \times 10^6 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

A diferença de temperatura é  $\Delta T = 850^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} \rightarrow \Delta T = 825^\circ\text{C}$ .

O coeficiente global de transferência de calor  $U$  foi obtido da equação (A2), obtendo-se, novamente, o valor diretamente do catálogo do fornecedor para trocadores de placas planas :  $U_m = \frac{5,807 \text{ kJ}}{\text{s.m}^2.\text{C}}$  ou  $U_m = \frac{2,0905 \times 10^4 \text{ kJ}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}$ .

A área de troca é obtida pela equação (X) obtendo-se o valor

$$A = \frac{\left(\frac{5,611 \times 10^6 \text{kJ}}{\text{h}}\right)}{\left(\frac{2,0905 \times 10^3 \text{kJ}}{\text{h}^\circ\text{C}}\right) \times (825^\circ\text{C})} \rightarrow A = 0,32534 \text{ m}^2$$

ou ainda,  $A = 3,4944 \text{ft}^2 \rightarrow A \sim 3,5 \text{ft}^2$

### **Separador tipo ciclone - Filter 2**

Essa unidade é mapeada fisicamente em um separador sólido-gás do tipo ciclone. A função dessa unidade é remover da corrente gasosa, proveniente do reator de craqueamento, as partículas sólidas de carbono. O dimensionamento dessa unidade consiste no cálculo da vazão mássica do carbono produzido. Da tabela 32 obtém-se o valor para a corrente *Carbon*. Assim  $Q_C^m = \frac{1,068 \times 10^3 \text{kg}}{\text{h}}$ , que corrigido para a operação da planta em 12 h/dia fornece o valor:

$$Q_C^m = \left(\frac{1,068 \times 10^3 \text{kg}}{\text{h}}\right) \times 0,5 \rightarrow$$

$$\rightarrow Q_C^m = 5,34 \times 10^2 \text{kg/h}$$

## APÊNDICE 2: PREÇO DE AQUISIÇÃO DE EQUIPAMENTOS

### Fotobiorreator

O preço de aquisição do fotobiorreator foi avaliado levando-se em conta o custo de cada uma das unidades que o compõem, segundo o dimensionamento realizado no apêndice 1. Ao custo da unidade de processo S-photosynthesis, foi acrescentado o custo da unidade de controle químico da composição das microalgas realizada pelo método de cromatografia gasosa. Custos de itens que não constam do flowsheet, como sistemas de aeração, alimentação e circulação do fotobiorreator, não foram incluídos. Nesse caso fez-se a consideração que esses valores já estão considerados nos custos dos mixers e na parcela devido à possível reciclagem do oxigênio gerado na fotossíntese.

#### 1. Mixer 4

O custo do Mixer 4 foi obtido a partir do número de tubos-padrão determinado no item 1 do apêndice 1, considerando-se PVC como material de fabricação. Assim para  $n = 150$  (150 tubos) o preço foi obtido a partir do valor fornecido pelo fabricante (apêndice 4):

$$150 \times 1 \$ = 150 \$$$

#### 2. S-Photosynthesis

O custo da unidade básica do fotobiorreator representado pela unidade de processo S-Photosynthesis foi obtido a partir de parâmetros encontrados na literatura<sup>[32],[157]</sup>. Assim, para o fotobiorreator da universidade de Algarve, Portugal, foi obtido o valor de \$105.147 para uma área total de produção igual a 380,5 m<sup>2</sup>, o que equivale ao valor de 2.76x10<sup>6</sup> \$/ha (2006). Aplicando a correção desse valor para o ano de 2010 pelos índices CEPCI obtidos pela equação de regressão da Figura 35 para os anos 2010 e 2006, tem-se o valor:

$$C_2 = (2,76 \times 10^6) \times \left( \frac{447,18}{427,63} \right)$$

ou

$$C_2 = 2,886 \times 10^6 \$/ha \quad (2010)$$

Desse modo pode-se obter uma estimativa de preço do fotobiorreator da UFRJ, considerando as capacidades de produção das duas plantas  $Q_0 = 10 \frac{\text{ton BM}}{\text{ano}}$

(Univ. Algarve) e  $Q_n = 0,6321 \frac{\text{ton BM}}{\text{ano}}$  (UFRJ). Aplicando-se então a regra de Williams tem-se:

$$P_n = 2,886 \times 10^6 \times \left(\frac{0,6321}{10}\right)^{0,6}$$

ou

$$P_n = 5,5 \times 10^5 \text{ \$/ha}$$

Considerando a área ocupada pelo reator da UFRJ igual a  $13,3 \times 10^{-4}$  ha tem-se para o preço do fotobiorreator da UFRJ o seguinte valor:

$$P_n = \left(5,5 \times \frac{10^5 \text{ \$}}{\text{ha}}\right) \times (13,3 \times 10^{-4} \text{ ha})$$

$$P_n = 731,5 \text{ \$} \rightarrow P_n \sim 732 \text{ \$}$$

Tomando-se então a taxa de produção da *Planta Combinada*, obtida diretamente da corrente *D. Salina* na tabela 32, tem-se  $Q_{DS} = 5,964 \times 10^3 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$ . A produção anual de *Dunaliella Salida* na *Planta Combinada* é dada por  $Q_n = 5,964 \times 10^3 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} \times \frac{12\text{h}}{\text{dia}} \times \frac{300 \text{ dias}}{\text{ano}}$  ou  $Q_n = 2,147 \times 10^4 \frac{\text{ton}}{\text{ano}}$ . Tomando-se então os dados referentes ao fotobiorreator da UFRJ como  $Q_0 = 6,321 \times 10^{-1} \frac{\text{ton}}{\text{ano}}$  e  $P_0 = 732 \text{ \$}$ , pode-se obter o valor do preço do fotobiorreator da *Planta Combinada*:

$$P_n = 732,00 \times \left(\frac{2,147 \times 10^4}{6,321 \times 10^{-1}}\right)^{0,6}$$

$$\text{ou } P_n \sim 382950 \text{ \$}$$

Aplicando-se a correção desse valor pelos índices CEPCI obtidos da equação de regressão na Figura 35 para os anos de 2013 e 2010, tem-se o valor atualizado para o preço do fotobiorreator da *Planta Combinada* como:

$$C_2 = 382950 \times \left(\frac{461,85}{447,18}\right) \rightarrow C_2 \sim 395510 \text{ \$}$$

Assim, como foi citado no item 2 do apêndice 2, o valor total da unidade S-photosynthesis é obtido somando-se a esse item a unidade de análise cromatográfica ( $P_{CG}$ ),  $P_{CG} = 34000 \text{ \$}$  (Prof. César Abreu, UFPE-Projeto Coelce).

$$P_n = 395510 \text{ \$} + 34000 \text{ \$}$$

$$P_n = 429510 \text{ \$}$$

### 3. Mixer-2

O preço de aquisição do Mixer-2 foi obtido pelo mesmo procedimento descrito para os Mixers 4 e 1. Assim para  $n = 300$  tubos têm-se:

$$P_n = 300 \times 1 \$ = 300 \$$$

### 4. Mixer-1

O preço de aquisição do Mixer-1 foi obtido a partir do número de tubos padrão determinado no item *Fotobiorreator* do apêndice 1, considerando-se o PVC como material de fabricação. Assim para  $n = 1$  tubo, o preço foi obtido a partir do valor fornecido pelo fabricante (apêndice 4):

$$P_n = 1 \times 1 \$ = 1 \$$$

### 5. Cooler

O preço de aquisição do Cooler foi obtido a partir da empírica de Guthie, citada anteriormente que tem como base a área de troca de calor.

A área de troca de calor do Cooler foi estimada no item 6 do apêndice 1, como:  $A = 42,16 \text{ ft}^2$ . O índice (M&S) para o ano de 2013 foi obtido pela equação de regressão da Figura 35, de onde se obteve o valor (M&S) = 1359. Os valores das constantes nessa equação são:  $F_D = 0,85$  (trocador tipo placas planas),  $F_p = 0$  (pressão de 103.1 kPa) e  $F_m = 1$  (trocadores a aço carbono). Assim tem-se para a estimativa de preço do cooler dada pela equação 31, o valor:

$$P_n(\$) = \left(\frac{1359}{280}\right) \times 101,3 \times (42,16)^{0,65} \times (2,29 + 0,85)$$

$$P_n = 17570 \$$$

Fazendo-se a correção deste valor para considerar o período de operação do fotobiorreator de 12h/dia, tem-se:

$$P_n = 17570 \times (0,5)^{0,6} \rightarrow P_n = 11591 \$$$

### 6. Mixer-3

O preço da aquisição do Mixer-3 foi obtido pelo mesmo procedimento utilizado para os Mixers 4, 1 e 2.

Assim para  $n = 280$  tubos têm-se:

$$P_n = 280 \times 1,00 \$ = 280 \$$$

Então, o preço total do fotobiorreator é obtido, somando-se o preço de suas unidades constituintes:

$$P_{FBR} = 150 \$ + 429510 \$ + 300,00 \$ + 1 \$ + 11594,00 \$ + 1 \$ + 280,00 \$$$

$$P_{FBR} = 441833 \$$$

### **Filtro Rotativo á vácuo (FRV) – Filter**

O preço do filtro rotativo a vácuo na *Planta Combinada* foi obtido utilizando-se como referência a mesma fração percentual do preço dessa unidade em relação ao preço do fotobiorreator que a usada pela planta da Universidade do Algarve, Portugal. Assim:

$$P_n = P_{FBR} \times F$$

onde:

$$F = \left( \frac{P_{FRV}}{P_{FBR}} \right)_{\text{Algarve}}$$

Os valores de  $P_{FRV}$  e  $P_{FBR}$  foram obtidos da literatura <sup>[157]</sup>:

$$P_{FRV} = 13.200,00 \$ \text{ e } P_{FBR} = 105.147,00 \$.$$

$$\text{Assim: } P_n = 441833 \times \left( \frac{13.200}{105.147} \right) \rightarrow P_n = 55467 \$$$

### **Bomba Centrífuga – RCY-1**

O preço de aquisição dessa unidade foi obtido a partir do valor fornecido pelo fabricante (apêndice 4). Para vazão de alimentação  $Q_0 = 3000 \text{ m}^3/\text{h}$ , o preço do fabricante é  $P_0 = 2000 \$$ . A vazão volumétrica de alimentação ( $Q_n$ ) da unidade RCY-1 na *Planta Combinada* pode ser obtida diretamente da vazão mássica  $Q_m$ , encontrada na tabela 32, para a corrente *FreeH<sub>2</sub>O* e da densidade da água de reciclo  $\rho_{H_2O}^{\text{Free}}$ , obtida na lista de parâmetros físicos. Assim, tem-se para a vazão  $Q_n$  o valor:

$$Q_n = \frac{1,349 \times 10^6 \text{ Kg/h}}{9,987 \times 10^2 \text{ Kg. m}^3} \rightarrow Q_n = 1351 \text{ m}^3/\text{h}$$

Considerando-se o período de operação de 12h/dia, tem-se  $Q_n = 1351 \times 0,5 = 675.5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

O preço da unidade na *Planta Combinada* (Pn) pode então ser obtido a partir da relação de Williams:

$$P_n = 2000 \times \left( \frac{675,5}{3000} \right)^{0,6} \rightarrow P_n = 818,00 \text{ \$}$$

### Reator UASB

O preço de unidade de fermentação anaeróbico representada pela “operação unitária do usuário”, UASB Reator, pode ser estimado a partir dos valores obtidos do fornecedor (apêndice 4): volume do Reator ( $Q_0$ ) = 100 m<sup>3</sup>, preço do reator  $P_0$  = 10000 \$. O volume do reator a ser utilizado na *Planta Combinada* foi dimensionado no item 9 do apêndice 1 e tem o valor  $Q_n = 4,56 \times 10^2$  m<sup>3</sup>. O preço dessa unidade é então obtido a partir dos dados do fabricante, usando a relação de Williams:

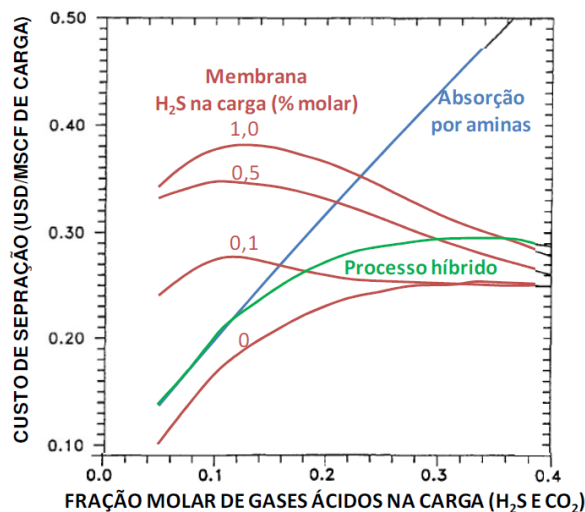
$$P_n = 10000 \times \left( \frac{4,56 \times 10^2}{10^2} \right)^{0,6} \rightarrow P_n = 24853 \text{ \$}$$

À unidade representada pelo reator UASB acrescenta-se o sistema de medida de vazão (SMV):  $P_{SMV} = 5505$  \$ (Prof. César Abreu, UFPE-Projeto Coelce).

O preço total do reator UASB é então :  $P_n = 24853$  \$ +  $5505$  \$ ou  $P_n = 30358$  \$.

### Filtro de Membrana – Filter 2

O preço de aquisição dessa unidade leva em conta a fração molar do CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação (Biogás) do filtro de membrana. A composição do Biogás produzido no reator UASB fornecida pelo *AspenHysys* mostra uma fração molar de CO<sub>2</sub> no biogás ( $f_{CO_2}$ ) igual a 0,1702. Utilizando o gráfico de custo da membrana em função de ( $f_{CO_2}$ ) mostrado na figura abaixo (curva  $f_{H_2S} = 0$ ), obtêm-se o valor de 0,217 \$/MSCF ou 0,217 \$/10<sup>3</sup> ft<sup>3</sup>. Esse valor é então usado como valor de referencia para o cálculo do custo do filtro isto é:  $Q_0 = 10^3$  ft<sup>3</sup>,  $P_0 = 0,217$  \$.



Fonte: Bhide et al.(1998)

O volume de biogás a ser processado em cada membrana é obtido considerando a vazão volumétrica ( $Q_{BG}^V$ ) na corrente de alimentação do filtro (*Biogas*), calculada a partir da vazão mássica e da densidade de biogás dessa corrente ( $Q_{BG}^m$ ). O valor de  $Q_{BG}^m$  pode ser obtido diretamente da tabela 32 e a densidade do biogás da listagem de parâmetros físicos .

Assim:

$$Q_{BG}^V = \frac{2,232 \times 10^3 \text{ Kg/L}}{1,102 \text{ Kg/m}^3} \rightarrow Q_{BG}^V = 2,0254 \times 10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Tomando-se o tempo de residência do reator UASB como 10h tem-se o volume de biogás passando por cada membrana

$$V_{BG} = 2,0254 \times 10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times 10\text{h} \rightarrow V_{BG} = 2,0254 \times 10^4 \text{ m}^3 \rightarrow \\ \rightarrow V_{BG} = 7,1526 \times 10^5 \text{ ft}^3.$$

Corrigindo esse volume para levar em conta a geração de biogás a partir da biomassa produzida no período de 12h/dia, tem-se:

$$V_{BG} = 7,1526 \times 10^5 \times 0,5 \rightarrow Q_n = 3,5763 \times 10^5 \text{ ft}^3.$$

O preço de cada membrana pode então ser calculado por



$$P_n = 0,217 \times \left( \frac{3,5763 \times 10^5}{10^3} \right)^{0,6} \rightarrow$$

$$\rightarrow P_n = 7,39 \$$$

O número de membranas necessárias para processar a produção anual de biogás é então calculado por:

$$n = \frac{\left( \frac{300 \text{ dia}}{\text{ano}} \right) \times \left( \frac{12 \text{ h}}{\text{dia}} \right)}{\left( \frac{10 \text{ h}}{\text{ano}} \right)} \rightarrow n = 360$$

O preço da membrana para tratar a produção anual de biogás é

$$P_n = 360 \times 7,39 \rightarrow$$

$$\rightarrow P_n = 2659 \$$$

### Compressor Centrífugo RCY-2

O preço de aquisição da unidade RCY-2 pode ser estimado a partir dos valores obtidos do fornecedor (apêndice 4). A vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> a ser transportada pelo compressor RCY-2 é obtida a partir da vazão mássica da corrente de alimentação do RCY-2 (CO<sub>2</sub><sup>ger</sup>), obtida da tabela 32 e da densidade do CO<sub>2</sub> nessa corrente encontrada na listagem de parâmetros físicos.

$$Q_{CO_2}^V = \frac{803,4 \text{ Kg/h}}{1,8 \text{ Kg/m}^3} \rightarrow Q_{CO_2}^V = \frac{446,33 \text{ m}^3}{\text{h}}$$

ou,

$$Q_{CO_2}^V = \frac{7,4388 \text{ m}^3}{\text{min}}$$

A potência requerida pode ser obtida da diferença entre os fluxos de calor na entrada (q<sub>2</sub>) e na saída (q<sub>18</sub>) da unidade RCY-2, obtidos da tabela 31. Assim a potência requerida Q<sub>n</sub> é calculada como

$$Q_n = [(-7,167) - (-7,189)] \times 10^6 \text{ KJ/h} \rightarrow$$

$$\rightarrow Q_n = 22 \times \frac{10^3 \text{ kJ}}{\text{h}} \rightarrow Q_n = 6,111 \text{ kW}$$

Para a potência fornecida pelo fabricante Q<sub>o</sub> = 37 kW tem-se um preço P<sub>o</sub> = \$2.000,00

Pode-se então calcular o preço da unidade requerida usando a relação:

$$P_n = 2 \times 10^3 \times \left( \frac{6,111}{37} \right)^{0,6} \rightarrow$$

$$\rightarrow P_n = 679 \$$$

Considerando os dados do fabricante para vazão volumétrica  $Q_n = 5,6 \text{ m}^3/\text{min}$  e pressão de operação  $P_n = 1 \text{ MPa}$ , tem-se o produto  $(PQ)_n = 5,6 \frac{\text{m}^3 \text{MPa}}{\text{min}}$ .

O equipamento requerido RCY-2 tem vazão volumétrica  $Q_o = 7,4389 \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$ , pode-se fazer a correção para operação de 12h/dia da forma  $Q_o = 7,4389 \times 0,5 \rightarrow Q_o = 3,7194 \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$ , de modo que o produto pressão de operação x vazão volumétrica para o produto requerido é calculado como  $(PQ)_o = 0,1031 \times 3,7194$  ou  $(PQ)_o = 0,3835 \frac{\text{m}^3 \text{MPa}}{\text{min}}$ . Assim o preço  $P_o = \$679,00$  pode ser corrigido pela seguinte relação:

$$P_n = 679 \times \left( \frac{5,6}{0,3835} \right)^{0,6} \rightarrow P_n \sim 3392 \$$$

### Reator de Craqueamento Termocatalítico

O reator de craqueamento termocatalítico é constituído das unidades *Heater E-100* e *PFR-100*. À unidade *PFR-100* acrescenta-se o preço dos medidores de vazão, do compressor de  $\text{H}_2$ , e do sistema de armazenamento dos produtos.

#### 1. Unidade de Aquecimento - Heater E-100

O preço da unidade de aquecimento do metano para alimentar o reator de craqueamento é avaliado como descrito no item 1 do tópico *Reator de Craqueamento Termocatalítico* no apêndice 1, pelo valor de área de troca de calor. Nesse caso o valor obtido foi:  $A = 23,09 \text{ ft}^2$ .

Pode-se estimar então o preço da unidade Heater E-100 que no caso de sistemas a baixa pressão e trocadores do tipo “tubo em U” e em aço inoxidável assume a seguinte forma:

$$P_n(\$) = \left[ \frac{M\&S}{280} \right] \times (101,3) \times (3,14) \times A^{0,65}$$

O valor do índice de Marshall & Shift foi obtido da Figura 35 para o ano 2013, obtendo-se:

$$(M\&S) = 1359 \text{ ou } (M\&S) = 1,359 \times 10^3.$$

Assim o preço estimado do Heater é:

$$P_n(\$) = \left( \frac{1,359 \times 10^3}{280} \right) \times (101,3) \times (3,14) \times (2,64)^{0,65} \rightarrow$$

$$\rightarrow P_n(\$) = 2,902 \times 10^3 \rightarrow P_n = 2902,00 \$$$

Para levar em conta a produção pelo período de 12h/dia tem-se:

$(Q_n/Q_0) = 0,5$ , então:

$$P_n(\$) = 2902 \times 0,5^{0,6} \rightarrow P_n = 1914 \$$$

## 2. Reator de Plug Flow – PFR-100

O preço do reator de Plug Flow foi baseado no sistema de craqueamento catalítico da UFPE para um reator de 316,00 litros, tem-se o preço de 7.326,00 \$ (Prof.César Abreu, UFPE-Projeto Coelce). A partir desse dado pode-se estimar o preço do reator unitubular da UFPE, com volume igual à:  $V_r = 3,3929 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  [117]. Usando a relação de Williams:

$$P_n = 7,326 \times 10^3 \times \left( \frac{3,3929 \times 10^{-3}}{3,16 \times 10^{-1}} \right)^{0,6} \rightarrow P_n = 482,40 \$$$

A partir desse valor pode-se determinar o volume de 1 tubo para a *Planta Combinada*, cujas dimensões são 1m de comprimento e 1,5 cm de diâmetro, ou seja, o volume de 1 tubo é igual a  $1,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ . Assim o preço de 1 tubo para a *Planta Combinada* é:

$$P_n = 482,4 \times \left( \frac{1,8 \times 10^{-4}}{3,3929 \times 10^{-3}} \right)^{0,6} \rightarrow P_n = 82,8377 \$$$

O preço do Plug Flow com 1500 tubos da *Planta Combinada* pode ser então estimado como  $P_n = 1500 \times 82,8377 \rightarrow P_n = 124.256,55 \$$ . Considerando a produção de hidrogênio para o período de produção da biomassa de 12h/dia tem-se  $\left( \frac{Q_n}{Q_0} \right) = 0,5$ , ou seja,  $P_n = 124.256,55 \times (0,5)^{0,6} \rightarrow P_n = 81.972 \$$ . A esse valor adiciona-se o preço dos medidores de vazão (Prof.César Abreu, UFPE-Projeto Coelce); ou seja,

$$P_n = 81.972,00 \$ + 5.505,00 \$ \rightarrow P_n = 87.477,00 \$$$

Como citado anteriormente também devem ser acrescentados os preços dos compressores de hidrogênio e do sistema de armazenamento (Prof.César Abreu, UFPE-Projeto Coelce). Sendo assim o preço do reator de craqueamento pode ser avaliado em um valor igual a:

$$P_n = 87.477,00 \$ + 10.000,00 \$ + 5.500,00 \$ \rightarrow P_n = 102977 \$.$$

### Cooler 2 – Unidade de resfriamento.

O preço da unidade de resfriamento dos gases provenientes do reator de craqueamento é avaliado como descrito no tópico *Cooler2* do apêndice 1, pelo valor da área de troca de calor. O valor obtido, nesse caso foi:  $A = 3,5 \text{ ft}^2$ . Pode-se estimar, então o preço da unidade *Cooler2*, pela mesma equação usada no item 1 do tópico *Reator de Craqueamento Termocatalítico*. O índice M&S já obtido nesse item é igual a  $1,3586 \times 10^4$ . Assim o preço estimado do Cooler é:

$$P_n(\$) = \left( \frac{1,359 \times 10^3}{280} \right) \times (101,3) \times (3,14) \times (3,5)^{0,65} \rightarrow P_n(\$) = 3485 \$.$$

Para levar em conta a produção pelo período de 12h/dia tem-se:

$(Q_n/Q_0) = 0,5$ , então:

$$P_n(\$) = 3485 \times 0,5^{0,6} \rightarrow P_n = 2299 \$$$

### Filter 3 – Ciclone.

O preço da unidade de separação gás-sólido da corrente dos produtos foi obtido diretamente dos dados do fornecedor (apêndice 4). Para uma unidade com capacidade de produção de 150 ton/h de sólido tem-se o preço de \$35.000,00.

A partir da corrente processada pelo ciclone, obtém-se a vazão de carbono produzida,  $Q_c^m = 1,068 \times 10^3 \text{ kg/h}$ . Considerando-se a produção a partir da biomassa gerada pelo período de 12h/dia tem-se  $Q_c^m = 5,34 \times 10^2 \text{ kg/h}$  ou  $Q_c^m = 5,34 \times 10^{-1} \text{ ton/h}$ . Usando a equação de Williams, pode-se então estimar o preço de compra da unidade para a *Planta Combinada* como sendo:

$$P_n(\$) = \left( \frac{0,534}{150} \right)^{0,6} \times 3,5 \times 10^4 \rightarrow P_n = 1188 \$.$$

## APÊNDICE 3: PREÇO DE MATÉRIAS PRIMAS E PRODUTOS

### Preço de Matérias-Primas

#### 1. Cenário 1

O preço de aquisição das matérias-primas foi obtido a partir da taxa de consumo e do preço unitário de mercado. A taxa de consumo foi calculada observando-se dois possíveis cenários. O cenário 1 considera o descarte do efluente do reator anaeróbico. O cenário 2 considera a reciclagem do efluente do reator UASB para o setor de cultivo de microalgas. O preço unitário das matérias-primas foi obtido através de catálogos eletrônicos na internet e se encontra na listagem de fornecedores apresentada no apêndice 4. As matérias-primas utilizadas foram: Cloretos de Sódio (NaCl), Nitrato de Sódio (NaNO<sub>3</sub>), Água (H<sub>2</sub>O) e catalisador a base de carbono (Cat). Os valores dos preços das matérias-primas atualizados por esse valor são: NaCl = 1 \$/ton, H<sub>2</sub>O = 0,01 R\$/m<sup>3</sup> ou 0.0044 \$/ton (1\$ = 2,27 R\$), NaNO<sub>3</sub> = 200 \$/ton e Cat = 1020 \$/ton. O cálculo do preço de aquisição de matérias-primas é apresentado a seguir para cada um dos itens citados acima.

#### 1.1. Água

O preço de aquisição de água como matéria-prima do processo representando a rota R2C2 foi obtido considerando o consumo anual de água igual ao volume anual expresso pela vazão mássica de reposição do fotobiorreator relativo à corrente *MakeupH<sub>2</sub>O*, fornecida diretamente da tabela 32,  $Q_{H_2O}^{Make\ up} = 7,889 \times 10^4 \text{ kg/h}$ . Assim o consumo anual de água de reposição pode ser obtido como:

$$Q_n = \left( \frac{7,889 \times 10^4 \text{ kg}}{\text{h}} \right) \times \left( 300 \frac{\text{dia}}{\text{ano}} \right) \times \left( 24 \frac{\text{h}}{\text{dia}} \right) \rightarrow Q_n = \frac{5,6801 \times 10^5 \text{ ton}}{\text{ano}}$$

Considerando o preço unitário da água pode-se obter o preço de aquisição de água como:

$$P_n = \left( 5,6801 \times 10^5 \frac{\text{ton}}{\text{ano}} \right) \times \left( \frac{\$4,4 \times 10^{-3}}{\text{ton}} \right) \rightarrow P_n = 2502 \$/\text{ano}$$

#### 1.2. NaCl

O preço de aquisição de NaCl como matéria-prima foi obtido considerando a salinidade da água necessária (item 1.1) para o cultivo de

microalgas , que é de 3,5% em peso. Assim o consumo anual de NaCl pode ser obtido como:

$$Q_{\text{NaCl}} = (Q_n)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{rec}} \times 0,035 \text{ ou } Q_{\text{NaCl}} = \frac{5,6801 \times 10^5 \text{ ton}}{\text{ano}} \times 0,035 \rightarrow$$

$$\rightarrow Q_{\text{NaCl}} = \frac{1,9880 \times 10^4 \text{ ton}}{\text{ano}}.$$

Considerando o preço unitário do NaCl pode-se obter o preço de aquisição do NaCl como:

$$P_n = \left(1,9880 \times 10^4 \frac{\text{ton}}{\text{ano}}\right) \times \left(\frac{1\$}{\text{ton}}\right) \rightarrow P_n = 1,988 \times 10^4 \text{ \$/ano}$$

### 1.3 NaNO<sub>3</sub>

O preço de aquisição de NaNO<sub>3</sub> como matéria-prima foi obtido considerando que todo NaNO<sub>3</sub> adicionado é consumido pelas microalgas segundo a reação de fotossíntese. Assim o consumo de NaNO<sub>3</sub> é função da taxa de produção de biomassa algal e pode ser obtida do valor da vazão mássica da *Dunaliella Salina* na corrente *D.Salina*. A produção anual de microalga na *Planta Combinada*, conforme o valor calculado no item 2 do tópico fotobiorreator no apêndice 2, é igual a 2,147x10<sup>4</sup>ton/ano. A relação entre a massa de microalga produzida e a massa de NaNO<sub>3</sub> consumida ( $m_{\text{NaNO}_3}$ ) pode ser obtida da equação que representa a fotossíntese <sup>[157]</sup> e é igual a 28,17g de NaNO<sub>3</sub> por 40,82g de microalga. Assim a massa de NaNO<sub>3</sub> consumida é obtida da seguinte forma:

$$m_{\text{NaNO}_3} = \left(\frac{2,147 \times 10^4 \text{ ton}}{\text{ano}}\right) \times \left(\frac{28,17}{40,82}\right) \rightarrow m_{\text{NaNO}_3} = 1,4816 \times 10^4 \text{ ton/ano.}$$

Assim o preço de aquisição do NaNO<sub>3</sub> pode ser obtido como:

$$P_n = \left(\frac{1,4816 \times 10^4 \text{ ton}}{\text{ano}}\right) \times \left(200 \frac{\$}{\text{ton}}\right) \rightarrow P_n = 2,9632 \times 10^6 \text{ \$/ano.}$$

### 1.4 Catalisador

O preço de aquisição do catalisador foi determinado a partir da massa do catalisador para operação anual do reator de craqueamento termocatalítico e do preço unitário desse item. A massa do catalisador é obtida a partir do tempo de desativação do catalisador que por sua vez determina o número de ciclos de alimentação do catalisador no reator de craqueamento. A massa do catalisador é também função da vazão mássica do metano na entrada do reator de craqueamento

e da fração  $f$  (massa do catalisador/vazão mássica do metano utilizada). O tempo de desativação do catalisador tipo Carbon Black utilizado é de 5 horas. Assim o número de ciclos ( $n_{\text{Ciclos}}$ ) requeridos é igual a:

$$n_{\text{Ciclos}} = \frac{\left(300 \frac{\text{dia}}{\text{ano}}\right) \times \left(12 \frac{\text{h}}{\text{dia}}\right)}{\left(5 \frac{\text{h}}{\text{ano}}\right)} \rightarrow n_{\text{Ciclos}} = 720$$

A massa do catalisador por ciclo pode ser obtida pela equação:

$$\left(\frac{Q_{\text{Cat}}^m}{\text{ciclo}}\right) = Q_{\text{met}}^m \times f$$

onde  $Q_{\text{met}}^m$  é a vazão mássica do metano na entrada do reator de craqueamento obtida diretamente da Tabela 30 para corrente *Methane*. Utilizando o valor de  $f$  recomendado por Muradov<sup>[129]</sup> obtém-se a massa do catalisador ( $m_{\text{Cat}}$ ) por ciclo:

$$f = \frac{(2 \times 10^{-3} \text{ kg. cat})}{\left(\frac{1,3083 \times 10^{-3} \text{ kg}}{\text{h}} \text{ de metano}\right)}$$

$$m_{\text{Cat}} = \left(1428 \frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times \left(\frac{12\text{h}}{24\text{h}}\right) \times \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1,3083 \times 10^{-3}}\right) \text{ ou } m_{\text{Cat}} = 1091,5 \text{ kg. cat/ciclo.}$$

Desse modo a massa do catalisador requerida é obtida por  $m_{\text{Cat}} = \left(\frac{1,091,5 \text{ ton}}{\text{ano}}\right) \times 720 = 7,86 \times \frac{10^2 \text{ ton}}{\text{ano}}$ . Usando o preço unitário do catalisador apresentado na listagem de fornecedores (apêndice 4), tem-se o preço de aquisição do catalisador dado por:

$$P_n = \left(\frac{1,02 \times 10^3 \$}{\text{ton}}\right) \times \left(\frac{7,86 \times 10^2 \text{ ton}}{\text{ano}}\right) \rightarrow P_n = \frac{8,0172 \times 10^5 \$}{\text{ano}}$$

## 2. Cenário 2

O preço de aquisição de matérias-primas será reduzido se uma parte das matérias-primas utilizadas no cultivo, que no cenário 1 são desperdiçadas no efluente do UASB, forem recicladas e reutilizadas no fotobiorreator. O preço pode então ser recalculado, deduzindo-se das quantidades de matérias-primas calculadas no item 1, o valor reciclado no processo. As matérias primas que podem ser recicladas são a água e o NaCl. O  $\text{NaNO}_3$  absorvido na formação da biomassa algal durante o cultivo é totalmente convertido em amônia durante a fermentação anaeróbica. Esta, por sua vez, pode ser recuperada do reator UASB, como

subproduto de valor comercial. Para o cálculo das quantidades recicladas, é necessário levar em conta as perdas de matéria-prima retida na manta do reator e descartadas durante a operação de troca de manta. O cálculo da quantidade de líquido retido na manta é feito a partir da vazão de alimentação do reator UASB, da proporção em volume do reator ocupado pela manta e do número de troca de mantas ocorridas por ano. A vazão de alimentação do reator UASB é obtida diretamente da corrente *HumidBiomass* na tabela 32 e tem o valor  $Q_{BU}^m = 9,206 \times 10^4 \text{ kg/l}$ . Tomando-se a operação da planta de 12h/dia, essa vazão é corrigida para  $Q_{BU}^m = 4,603 \times 10^4 \text{ kg/h}$ .

A partir da composição da corrente fornecida pelo AspenHysys, obtém-se o valor da umidade na manta com sendo 93,52% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Considerando o tempo de residência no reator UASB como  $TR = 10\text{h}$ , o volume de líquido no reator pode ser calculado a partir da densidade da biomassa úmida (lista de parâmetros físicos):

$$V_{liq} = \frac{\left(4,603 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times (0,9352 \times 10\text{h})}{\left(1,01 \times \frac{10^3 \text{kg}}{\text{m}^3}\right)} \rightarrow$$

$$\rightarrow V_{liq} = 426,21\text{m}^3$$

O volume do reator UASB é obtido considerando que o líquido ocupa 80% do volume do reator, assim:

$$V_{reator} = V_{liq} + 0,2V_{liq} = (4,2621 + 0,2 \times 4,2121) \times 10^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow V_{reator} \sim 511 \text{ m}^3$$

Considerando que a manta ocupa 30% do volume do reator pode-se calcular a massa da manta ( $m_M$ ), a partir da sua densidade obtida da listagem de parâmetros físicos. Assim:

$$m_M = 0,3 \times (511\text{m}^3) \times 1,02 \times \left(\frac{10^3 \text{kg}}{\text{m}^3}\right) \rightarrow m_M = 1,5637 \times 10^5 \text{kg}.$$

Considerando o teor de sólidos na manta igual a 4% em peso, pode-se obter a massa de sólidos na manta, fazendo-se,

$$m_{SM} = (1,5637 \times 10^5) \times (4 \times 10^{-2}) \rightarrow m_{SM} = 6,2548 \times 10^3 \text{kg}.$$

Portanto a massa de líquido na manta é,

$$m_{liq} = (1,5637 \times 10^5 - 6,2548 \times 10^3) \text{kg} \rightarrow m_{liq} = 1,5011 \times 10^5 \text{kg}.$$



Considerando o percentual de retenção de líquido de alimentação do reator na manta como sendo igual a 30% em peso, tem-se a massa de líquido retido na manta igual a:

$$m_{\text{liq}}^{\text{ret}} = (1,5011 \times 10^5) \times 0,3 \rightarrow m_{\text{liq}}^{\text{ret}} = 4,5033 \times 10^4 \text{Kg.}$$

Considerando-se o número de trocas de manta por ano igual a 4, tem-se que a massa total de líquido perdida na manta por ano é igual a:

$$m_{\text{liq}}^{\text{ret}} = 4 \times (4,5035 \times 10^4 \text{kg}) \rightarrow m_{\text{liq}}^{\text{ret}} = 1,8014 \times 10^5 \text{kg.}$$

Considerando a porcentagem em peso do NaCl no líquido de alimentação do reator UASB, como sendo igual a 3,5% em peso, tem-se que a massa de NaCl retida na manta é:

$$m_{\text{MNaCl}} = 0,035 \times (1,8014 \times 10^5 \text{kg}) \rightarrow m_{\text{MNaCl}} = 6,3048 \times 10^3 \text{Kg/ano.}$$

A partir desses dados, pode-se calcular o preço de aquisição das matérias-primas considerando o cenário 2.

## 2.1 Água.

A massa de H<sub>2</sub>O retida na manta pode, então ser obtida pela diferença:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8014 \times 10^5 - 6,3048 \times 10^3 \rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7384 \times 10^5 \text{kg/ano.}$$

A massa de água de alimentação do reator UASB consumida em 1 ano pode ser obtida a partir do valor de vazão mássica da corrente de alimentação do reator UASB, calculado como  $Q_{\text{Bu}}^m = 4,603 \times 10^4 \text{kg/h}$ . Assim a massa de água na alimentação é:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \left(4,603 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times (0,9352) \times \left(\frac{24\text{h}}{\text{dia}}\right) \times \left(\frac{300\text{dia}}{\text{ano}}\right) \rightarrow$$

$$\rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0994 \times 10^8 \text{kg.}$$

Desse modo, a massa de H<sub>2</sub>O a ser reciclada a partir do reator UASB é obtida pela diferença entre a massa de água na alimentação do reator UASB e a massa retida na manta, ou seja,  $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{rec}} = \left(3,0994 \times 10^8 \frac{\text{ton}}{\text{ano}}\right) - \left(1,7384 \times 10^2 \frac{\text{ton}}{\text{ano}}\right)$  ou  $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{rec}} = \left(3,0977 \times 10^8 \frac{\text{ton}}{\text{ano}}\right)$ . Assim o preço de aquisição da água no cenário 2 pode ser calculado a partir do valor calculado no cenário 1, como:

$$P_n = (5,6801 - 3,0994) \times (10^5 \text{ ton}) \times \left( \frac{0,0044 \$}{\text{ton}} \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow P_n = 1,1355 \times 10^3 \$/\text{ano}. \rightarrow P_n \sim 1135 \$/\text{ano}$$

## 2.2 NaCl

A massa de NaCl a ser reciclada pode ser obtida diretamente da massa de água reciclada e da proporção em peso do NaCl na água de reciclo.

Assim, tem-se:

$$m_{\text{NaCl}}^{\text{rec}} = (3,0977 \times 0,035) \times 10^5 \rightarrow m_{\text{NaCl}}^{\text{rec}} = 1,0842 \times 10^4 \text{ ton/ano.}$$

Assim o preço de aquisição do NaCl no cenário 2 pode ser calculado a partir do valor calculado no cenário 1, como:

$$P_n = (1,9880 - 1,0842) \times (10^4 \text{ ton}) \times (1 \$/\text{ton}) \rightarrow$$

$$\rightarrow P_n = 9038 \$/\text{ano}$$

## Preço de venda dos produtos

A *Planta Combinada*, representando a rota proposta R2C2 produz hidrogênio como produto principal e dois subprodutos de valor comercial: o carbono e a amônia. O carbono é obtido como uma mistura do catalisador desativado e do carbono produzido no craqueamento do metano. A amônia é formada como produto da fermentação anaeróbica. O procedimento para determinação dos preços de venda dos produtos é detalhado abaixo.

O preço de venda do hidrogênio foi obtido a partir do procedimento descrito no ítem 7.2.4.3 para os dados de *Custo de Produção X Capacidade da Planta* da Figura 36, sendo os cálculos realizados pelo código *PIComb.m*. Para isso utilizou-se uma interpolação na reta correspondente à capacidade de produção de hidrogênio da *Planta Combinada* que é igual a 4,304 ton/dia. Os valores foram atualizados para o ano de 2013 com os índices de correção fornecidos pela Tabela 20. O preço de venda do carbono desativado, obtido da mistura do carbono produzido e o catalisador do carbono desativado, além do preço de venda da amônia, foi obtido da listagem de fornecedores. O também foi obtido da listagem de fornecedores.

A receita advinda da venda dos produtos foi obtida da forma descrita abaixo:

## 1. Hidrogênio.

O valor da receita anual devido ao hidrogênio (HAR) foi obtido a partir da capacidade de produção da *Planta Combinada* (4,3 ton H<sub>2</sub>/dia) e do preço de venda do carbono (650 \$/Kg). Da Figura 36 obtêm o valor do preço de venda do hidrogênio em \$/GJ. O valor de HAR pode então ser calculado considerando-se o consumo mensal de gás natural da *Planta Combinada*, que é igual a 7,8587e+005 Kg/mes. O Gasto mensal com o gás natural foi obtido a partir da Tabela 21, por um procedimento de regressão linear, obtendo-se o valor de 9,6283 \$/GJ. Considerando a relação  $\frac{P_{H_2}}{P_{NG}}$  obtida a partir do valor de custo do gás natural (3,72\$/GJ), conseguindo-se o valor do preço mensal do hidrogênio, que corrigido de maio para setembro de 2013, fornece o valor mensal de 2,8023\$. A quantidade de hidrogênio produzido anualmente (HAP) é então calculada na forma:

$$HAP = Q_{H_2}^m \times \left(12 \frac{h}{dia}\right) \times \left(30 \frac{dias}{mes}\right)$$

Onde o valor de  $Q_{H_2}^m$  pode ser encontrado na tabela 32 para a corrente *Hydrogen* (358,7 Kg/h).

Assim a receita anual devida ao hidrogênio (HAR) é calculada como:

$$HAR = HAP \times P_V^{H_2}$$

$$HAR = 3,6186 \times 10^6$$

## 2. Carbono.

O valor da receita anual devida ao carbono (CAR) foi calculado somando-se as receitas devido ao carbono produzido no processo (CAR1) e ao carbono proveniente do catalisador desativado (CAR2). Para isso calculou-se a quantidade anual de carbono produzido (CAP) a partir da taxa de produção do carbono ( $Q_C^m$ ) obtida da corrente *Carbon* na tabela 32. O valor de CAP é dado por:

$$CAP = Q_C^m \times \left(12 \frac{h}{dia}\right) \times \left(300 \frac{dias}{ano}\right)$$

O valor de  $Q_C^m$  é igual a 1068 Kg/h.

Assim a receita anual devido ao carbono produzido no processo é dada por  $CAR_1 = CAP \times P_V^C$ , onde  $P_V^C$  é o preço de venda do carbono, obtido como uma mistura carbono puro + catalisador desativado que é igual a 0,650\$.

A quantidade anual de catalisador desativado (DCAP) é calculada a partir da massa de catalisador empregado ( $m_{\text{cat}}$ ) e do número de ciclos de troca do catalisador ( $n_{\text{ciclos}}$ ).

$$\text{DCAP} = (m_{\text{cat}}) \times (n_{\text{ciclos}}).$$

$$\text{DCAP} = 997416 \text{ \$/ano}$$

A massa de catalisador empregado é calculada pela seguinte relação:

$$m_{\text{cat}} = (Q_{\text{CH}_4}^m) \times (0,5) \times (f)$$

Onde  $Q_{\text{CH}_4}^m$  é a taxa de produção de metano obtida diretamente da corrente *Methane* na tabela 32 que é igual a 1728 Kg/h,  $f$  é a relação sugerida por Muradov <sup>[129]</sup> para a relação (Massa do catalisador / Vazão mássica do metano) e 0,5 é o fator para levar em conta a operação de craqueamento a partir do metano obtido da biomassa gerada no período de 12h/dia. Dessa forma a massa do catalisador é calculada como:

$$m_{\text{cat}} = (Q_{\text{CH}_4}^m) \times (0,5) \times \left( \frac{(2 \times 10^{-3} \text{ kg})}{(1,3083) \times \left(10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{h}}\right)} \right)$$

$$m_{\text{cat}} = 1385,3 \text{ Kg/ano}$$

O número de ciclos é calculado considerando-se o tempo de desativação do catalisador igual a 5 horas e o tempo anual de operação igual a  $\left(300 \text{ dias} \times 12 \frac{\text{h}}{\text{dia}}\right)$  ou 3600 horas. Assim o número de ciclos é obtido como  $n_{\text{ciclos}} = \frac{\text{períodos de operação}}{\text{tempo de 1 ciclo}}$  ou seja,

$$n_{\text{ciclos}} = \frac{3600}{5} = 720$$

Assim a receita anual devido ao catalisador desativado é obtida como:

$$\text{CAR}_2 = \text{DCAP} * P_V^C$$

A receita anual devido ao carbono (CAR) é então dada por:

$$\text{CAR} = \text{CAR}_1 + \text{CAR}_2$$

$$\text{CAR} = 3,1474 \times 10^6 \text{ \$}$$

### 3. Amônia.

O valor da receita anual obtida com a produção de amônia (AAR) é calculada a partir da quantidade anual de *Dunaliella Salina* ( $m_{DS}$ ) produzida, da relação  $F$  ( $\frac{\text{Massa de NaNO}_3}{\text{Massa de Dunaliella Salina}}$ ) e do preço de venda da amônia  $P_{NH_3}^V$ .

A massa de *Dunaliella Salina* produzida por ano é dada por:

$$m_{DS} = (Q_{DS}^m) \times \left(300 \frac{d}{ano}\right) \times \left(12 \frac{h}{dia}\right)$$

Onde  $Q_{DS}^m$  é a taxa de produção de *Dunaliella Salina* da corrente *D.Salina* encontrada na tabela 32 que é igual 5964Kg/h.

A quantidade anual de amônia produzida (AAP) pode ser dada por  $AAP = m_{DS} \times F$ , onde  $F$  representa a relação ( $\frac{\text{Peso molecular da amônia}}{\text{peso molecular do NaNO}_3}$ ), obtendo-se o valor de AAP igual a  $2,9629 \times 10^6 \text{Kg/ano}$ .

A receita anual obtida com a amônia é então dada por:

$$AAR = AAP \times P_{NH_3}^V$$

$$AAR = 6,1629 \times 10^5 \$$$

## APÊNDICE 4: LISTAGEM DE FORNECEDORES

### **Tubo Padrão de PVC**

Guangdong Liansu Technology Industrial Co., Ltd.

Guangdong, China Preço: US \$1/tubo

[http://www.alibaba.com/product-gs/212151102/PVC\\_Drainage\\_Pipe.html](http://www.alibaba.com/product-gs/212151102/PVC_Drainage_Pipe.html)

### **Bomba Centrífuga**

Hebei Tongwo Pump Co., Ltd.

Hebei, China Preço: US \$2000

Características:  $Q_{\max} = 3060\text{m}^3/\text{h}$

[http://www.alibaba.com/productgs/1342123225/Best\\_price\\_centrifugal\\_pumps.html](http://www.alibaba.com/productgs/1342123225/Best_price_centrifugal_pumps.html)

### **Reator UASB (Águas Residuais/Esgoto)**

Shenzhen Puxin Technology Co., Ltd.

Guangdong, China Preço: \$ 10000

Características:  $Q_{\max} = 110\text{m}^3/\text{h}$

<http://www.alibaba.com/product-gs/657944667/>

[Medium\\_sized\\_UASB\\_for\\_biogas\\_generation.html](http://www.alibaba.com/product-gs/657944667/Medium_sized_UASB_for_biogas_generation.html)

### **Compressor centrífugo a gás**

Zhengzhou Kaishan Mechanical & Electrical Equipment Co., Ltd

Henan, China Preço: US \$2000

Características: Potência: 37kW, Vazão Máxima: 5,6m<sup>3</sup>/min, Pressão de Trabalho: 1MPa

<http://www.alibaba.com/product-gs/711947113/>

[Kaishan\\_200kw\\_Screw\\_Air\\_Compressor\\_LG.html](http://www.alibaba.com/product-gs/711947113/Kaishan_200kw_Screw_Air_Compressor_LG.html)

### **Separador Gás-Sólido tipo Ciclone**

Yancheng Chenggong Machinery Manufacturing Co., Ltd.

Jiangsu, China Preço: US \$35000

Características: Capacidade máxima: 165t/h

<http://portuguese.alibaba.com/product-gs/cyclone-separator-solid-iso-approved--940014147.html>

**Catalisador de Carbono Carbon Black**

**Anhui Herrman Impex** Co Ltd.

**Anhui, China** Preço: US \$1020/ton

[http://herrman.en.alibaba.com/product/647639353-219841409/CARBON\\_BLACK.html](http://herrman.en.alibaba.com/product/647639353-219841409/CARBON_BLACK.html)

**Carbono Redutor para Industria Metalúrgica**

Zhengzhou Sino Chemical Co., Ltd.

Henan, China Preço: US \$650/ton

[http://www.alibaba.com/product-gs/876624858/Carbon\\_Black\\_From\\_Tires\\_Waste\\_With.html](http://www.alibaba.com/product-gs/876624858/Carbon_Black_From_Tires_Waste_With.html)

**Sulfato de Amonia Fertilizante**

Luancheng Terife Agricultural Materials Co., Ltd.

Hebei, China Preço: US \$260/ton

<http://portuguese.alibaba.com/product-gs/ammonium-sulphate-fertilizer-720301606.html>

**Nitrato de Sódio Fertilizante**

Qingdao Eastchem Inc.

Shandong, China Preço: US \$200/ton

<http://portuguese.alibaba.com/product-gs/sodium-nitrate-price-1024300658.html>

**Cloreto de Sódio Fertilizante**

Weifang Vot International Business Co., Ltd.

Shandong, China Preço: US \$1/ton

<http://portuguese.alibaba.com/product-gs/sodium-chloride-7647-14-5-gold-supplier-1218154764.html>

**Água – Captação de Água Bruta**

Agência Nacional de Águas (2010)

Preço: R\$ 0,01/m<sup>3</sup>

[http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/cobrancaearrecadacao/BaciaPBS\\_Inicial.as](http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/cobrancaearrecadacao/BaciaPBS_Inicial.as)

px

**Trocador de Calor – Arsopi**

Arsopi, S.A.

<http://www.arsopi.pt/pt/>

**Filtro Rotativo à vácuo – Vernay**

Vernay

<http://www.vernay.com/>

**Compressor Centrífugo – Kaishan**

Kaishan Compressor

<http://www.kaishancompressor.com/>



## APÊNDICE 5: CÓDIGO FONTE “PLCOMB.M”

A seguir é apresentado o script “plcomb.m”, desenvolvido no Matlab para os cálculos de eficiência técnica e viabilidade econômica das rotas propostas.

```

% PComBF
% k=0 roda a conversão anaeróbica do processo SMR
% k=1 calcula a constante cinética de 1.a Ordem
% k=2 roda a sol analítica da ode
% k=3 roda a função ode45
% k=4 roda a função de Boltzman
% k=5 roda o opnuni(MusgnugDS) no HYSYS
% k=6 alimentcao reator de craqueamento no HYSYS
% k=7 análise econômica
global cmeq k1
k=7;
if k==0
    % limpa o workspace do MATLAB
close all
clear all
clc
%#####

%conecta com o HYSYS
hy=feval('actxserver','hysys.application');
set(hy,'visible',1);

%#####

salina=get(hy.ActiveDocument.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','D. salina')
Methane=get(hy.ActiveDocument.Flowsheet.MaterialStreams,'Item','Methane')

salina=get(salina,'MassFlowValue');
salina=salina*0.515*0.9*0.35;
set(Methane,'MassFlowValue',salina)
end
if k==1
%dados do Musgnug - Dunaliella Salina
cmeq = 79.2;
n = 28;
xexp = [0.0, 0.0;
        1.0, 7.2;
        2.0, 12.0;
        2.6, 17.6;
        4.0, 24.8;
        4.6, 32.8;
        5.6, 41.6;
        6.6, 49.6;
        7.6, 56.8;
        8.8, 62.4;
        10.0, 66.4;
        10.8, 68.8;
        11.8, 70.4;
        12.8, 72.0;
        13.8, 72.8;
        14.6, 73.6;
        15.6, 74.4;
        16.4, 75.2;

```

```

    17.6, 76.0;
    18.4, 76.0;
    19.2, 76.8;
    20.2, 77.6;
    21.0, 77.6;
    22.2, 77.6;
    23.2, 78.4;
    24.6, 78.4;
    25.4, 78.4;
    26.2, 78.4];
xexp;
x1 = xexp(:,1);
y1 = xexp(:,2);
%x1;
%y1;
%plot(x1,y1,'or')
z2 = 1 - xexp(:,2)/cmeq;
w = ones(28,1);
z2 = w./z2;
x2 = xexp(:,1);
y2 = log(z2);
coef = polyfit(x2, y2, 1);
k1 = coef(1);
y0 = coef(2);
format short e
k1;
y0;
x2 = xexp(:,1);
y2 = y0 + k1*x2;
x2;
y2;
%plot(x2,y2)
%x3 = xexp(:,1);
%y3 = cmeq*(1 - exp(-log(z2)));
%x3;
%y3;
%plot(x3,y3)
end
if k==2
x1 = xexp(:,1);
y1 = xexp(:,2);
%k1 = 2.1e-003;
sqr =0.0;
for i = 0:m-1
y1calc(i+1,1) = xexp(i+1,1);
y1calc(i+1,2) = cmeq*(1- exp(-k1*y1calc(i+1,1)));
err(i+1) = y1calc(i+1,2) - xexp(i+1,2);
sqr = sqr + err(i+1) * err(i+1);
end
x3 = y1calc(:,1);
y3 = y1calc(:,2);
x3;
y3;
sqr;
%plot(x1,y1, 'or', x3,y3)
end
if k==3
[t,y]= ode45('ODEC1',[0:0.1:30],-1.859e-01)
plot(x1,y1, 'or', t,y)
xlabel('Time, h')

```

```

ylabel('Biogas Prod. (% control)')
title('Time dependence of Biogas Production - S18','FontSize',16)
legend('Dunaliella Salina',0)
%end plot
end
if k==4
% bg control (ml/gDBM)
%a1 = 79.2; a3 = 0; x0 = 4.6; deltax = 26.2; m = 28;
a1 = 79.2; a3 = 0; x0 = 4.6; deltax = 30.8; m = 32;
%p=3.5;
%q=0.85;
%a2 = 5;
p = 3.7;
q = 1.4;
a2 = 4;
dx = deltax/m;
%for q = 0.5:0.05:1.5
%  sqr =0.0;
%for i = 0:m-1
%ybltz(i+1,1) = xexp(i+1,1);
%ybltz(i+1,2) = a2 + (a1 - a2)/(1 + exp(q*(x0 - ybltz(i+1,1))/(p*dx)));
%err(i+1) = ybltz(i+1,2) - xexp(i+1,2);
%sqr = sqr + err(i+1) * err(i+1);
%end
%q
%sqr
%end
%for p = 1.0:0.1:4.0
%  sqr =0.0;
%for i = 0:m-1
%ybltz(i+1,1) = xexp(i+1,1);
%ybltz(i+1,2) = a2 + (a1 - a2)/(1 + exp(q*(x0 - ybltz(i+1,1))/(p*dx)));
%err(i+1) = ybltz(i+1,2) - xexp(i+1,2);
%sqr = sqr + err(i+1) * err(i+1);
%end
%p
%sqr
%end
%for a2 = 1.0:10.0
%sqr =0.0;
%for i = 0:m-1
%ybltz(i+1,1) = xexp(i+1,1);
%ybltz(i+1,2) = -a2 + (a1 - a3)/(1 + exp(q*(x0 - ybltz(i+1,1))/(p*dx)));
%err(i+1) = ybltz(i+1,2) - xexp(i+1,2);
%sqr = sqr + err(i+1) * err(i+1);
%end
%a2
%sqr
%end
sqr =0.0;
%for i = 0:m-1
%ybltz(i+1,1) = xexp(i+1,1);
%ybltz(i+1,2) = -a2 + (a1 - a3)/(1 + exp(q*(x0 - ybltz(i+1,1))/(p*dx)));
%err(i+1) = ybltz(i+1,2) - xexp(i+1,2);
%sqr = sqr + err(i+1) * err(i+1);
%end
for i = 0:m
ybltzcalc(i+1,1) = i*dx;
ybltzcalc(i+1,2) = -a2 + (a1 - a3)/(1 + exp(q*(x0 - i*dx)/(p*dx)));
end

```

```

%x3 = ybltz(:,1);
%y3 = ybltz(:,2);
%x3;
%y3;
%sqr;
%cmeqcalc = y3(m)*1.0e-002;
%cmeqcalc;
x3 = ybltzcalc(:,1);
y3 = ybltzcalc(:,2);
x3;
y3;
cmeqcalc = y3(m)*1.0e-002;
cmeqcalc;
plot(x1,y1, 'or', x3,y3)
end
if k==5
% partida com o solver desativado
% initial mass flow qdsalina 5964kg/h
hysys = hyconnect;
hysolvertoggle(hysys);
sprd = hyspread(hysys, 'SPRDSHT-2');
c = hycell(sprd, {'A1','A2'});
% f4 = 1/3600 (hyvalue/hyset);
%bgcntrl (ml/g dbm)- Musgnug
bgcntrl = 653;
cmeteq = 0.752;
f4 = 2.78e-004;
% %sol na biomassa úmida
sol = 0.0581;
%fmm fração mássica do metano, fmco2 fração mássica do CO2- Musgnug
fmm = 0.64; fmco2 = 0.36;
Mmet = 16.04;
MCO2 = 44;
% P(KPa), T(K), R (KPa/Kmol)
P = 101.3; T = 298; R = 8.314472;
molfm = 1/(1 + (Mmet/MCO2)*((1/fmm) - 1));
molfco2 = 1 - molfm;
molfm;
molfco2;
Mbg = molfm * Mmet + molfco2 * MCO2;
Mbg;
% rho do bg kg/m3
rhobg = (P*Mbg)/(R*T);
rhobg;
qmbmh = hyvalue(c{1});
qmbmh;
% qm ds em kg/h
qm ds = (qmbmh/f4)*sol;
qm ds;
%bgprod em kg/h
bgcntrl;
rhobg;
bgprd = bgcntrl * cmeteq * rhobg * 1.0e-003;
bgprd;
qmbg = bgprd*qm ds;
qmbg;
hyset(c{2},qmbg);
hysolvertoggle(hysys);
end
if k==6

```

```

% partida com o solver desativado
% initial mass flow qdsalina 5964kg/h
hsys = hyconnect;
hysolvertoggle(hsys);
sprd = hyspread(hsys, 'SPRDSHT-3');
c = hycell(sprd, {'A1','A2'});
% f4 = 1/3600 (hyvalue/hyset);
f4 = 2.78e-004;
% molar flow da corrente Heater Feed
qmmet = hyvalue(c{1});
qmmet;
qmhf = qmmet/f4;
qmhf;
hyset(c{2},qmhf);
hysolvertoggle(hsys);
end
if k==7
kcc = 0; %sem creditos de carbono
%kcc = 1; % com creditos de carbono
%capacidade da planta PLCOMB(4.3ton H2/dia)
plcap = 4.304;
%custo da planta PLCOMB = tpc(MUSD-milhões de dólares)
%plcost = 1.155;
f = 0.69;%relação nano3/celulas
ff = 0.2;%relação nh3/nano3
fsetmai = 1.1603;%correção inflação (set2013/mai2003)
cng = 7.8587e+005; %consumo de gas natural (kg/mes)
qmh2m = 1.2913e+005; %produção mensal de h2 (kg/mes)

%tabela NG price (US$ - may 2013)
ng = [1.5e+003, 4.68e+002;
      50e+003, 1.56e+004;
      800e+003, 2.495e+005;
      2.7e+006, 8.42e+005];
ng;
xng1 = ng(:,1);
yng1 = ng(:,2);
xng1;
yng1;
%plot(x1,y1,'or')
coef = polyfit(xng1, yng1, 1);
bng = coef(1);
ang = coef(2);
%format short e
ang;
bng;
pngm = (ang + bng * cng)/2.034;% preço mensal de gn - maio 2013
pngm;
%tabela h2 price projections corrigida(US$ - 2013)
%carbon selling price = 650 $/kg(US$ - 2013)
csp = 0.9365; %carbon selling price = 860 $/kg(US$ - 2003)
%tabela h2 selling price x carbon selling price
xexp = [0.0, 26.50;
        0.1, 25.0;
        0.2, 23.0;
        0.3, 21.0;
        0.4, 19.5;
        0.5, 17.5];
xexp;
x1 = xexp(:,1);

```

```

y1 = xexp(:,2);
x1;
y1;
%plot(x1,y1,'or')
%plot(x1,y1)
coef = polyfit(x1, y1, 1);
b = coef(1);
a = coef(2);
format short e
a;
b;
% custos de equipamentos(US$) (pc - equipment purchase cost)
pc = 642911;
% custos de matéria-prima(US$) (rm - raw material purchase cost)
%rm = 3.7873e+006; % cenário 1: 300d/ano sem reciclo do efl. do reator UASB
rm = 3.7751e+006; % cenário 2: 300d/ano com reciclo do efl. do reator UASB
rm;
cc = 6.3245e+006;% cenário 3: créditos por ton. evitada de CO2 300d/ano

mcat = 1385.3; %massa anual do catalizador de carbono/ciclo
ncycles = 720; %numero de ciclos de carga do catalizador por ano
%produção anual (ap annual production) (kg/year)
%produção anual de dunaliella salina(kg/ano)
qmds = 5.964 * 1.0e+003;%taxa de produção de dunaliella salina(kg/h)
qmdsa = qmds*12*300;%D.salina é produzido a partir de 12h/dia da BMA
qmdsa;
%produção anual de hidrogênio(hap - hydrogen annual production) (kg/ano)
qmh2 = 3.587 * 1.0e+002;%taxa de produção de hidrogênio (kg/h)
hap = qmh2*12*300;%hidrogênio é produzido a partir de 12h/dia da BMA
hap;
%produção anual de carbono (ctap - carbon total annual production) (kg/ano)
qmc = 1.068 * 1.0e+003;%taxa de produção de carbono (kg/h)
cap = qmc*12*300;%carbono é produzido a partir de 12h/dia da BMA
cap;
%produção anual de catalizador desativado (dcap - deactivated cap)
dcap = mcat * ncycles; %carbono desativ. gerado a partir de 12h/dia da BMA
dcap;
ctap = cap + dcap;
ctap;
%produção anual de amônia (nh3p - nh3 annual production) (kg/ano)
qmnano3 = qmdsa * f;
qmnh3 = qmnano3 * ff;
qmnh3;

%preços de venda (US$)
%ph2v = 0.142; %preços de venda estimado do hidrogênio($/kg)
ph2 = a + b * csp; % ($/GJ)
ph2;
fh2ng = ph2/3.72;%relação ph2/png ($/GJ)
fh2ng;
ph2m = pngm * fh2ng;% preço mensal de h2 - maio 2013)
ph2m;
ph2v = ph2m*fsetmai/qmh2m;
ph2v;

pcc = 0.650; %preços de venda do carbono-catalizador desativado($/kg)
pnh3v = 0.208; %preços de venda da amônia($/kg)
lft = 15; % tempo de vida da planta lft - lifetime (anos)
% governamental tax rate - gtx
gtx = 0.3;

```

% start-up and validation rate - stup

stup = 0.1;

% custos fixos de capital(US\$) (dfc - direct fixed cost)

% custos diretos totais da planta(US\$) (tpdc - total plant direct fix.cost)

inst = 0.5 \* pc; % Installation

inst;

pip = 0.4 \* pc; % Process piping

pip;

instr = 0.35 \* pc; % Instrumentation

instr;

insul = 0.03 \* pc; % Insulation

insul;

elec = 0.15 \* pc; % Electrical

elec;

build = 0.45 \* pc; % Buildings

build;

yard = 0.15 \* pc; % Yard Improvement

yard;

aux = 0.5 \* pc; % Auxiliary facilities

aux;

tpdc = inst + pip + instr + insul + elec + build + yard + aux ;

tpdc;

% custos indiretos totais (US\$) (tpic - total plant indirect cost)

eng = 0.25 \* tpdc; % Engineering

eng;

constr = 0.35 \* tpdc; % Construction

constr;

tpic = eng + constr;

tpic;

% custo total da planta (US\$) (tpc - total plant cost)

tpc = tpdc + tpic;

tpc;

% cf (contractor fee) + cont (contingency) (US\$)

%cf = 0.05 \* tpc;

cf = 0.03 \* tpc;

cf;

cont = 0.07 \* tpc;

%cont = 0.1 \* tpc;

cont;

% capital fixo direto (US\$)(dfc - direct fixed capital)

dfc = tpc + cf + cont;

dfc;

% custo operacional anual (oc - annual operating cost) (US\$/year)

op = rm/0.282; % Raw materials

op;

lab = 0.05 \* op; % Labor

lab;

cons = 0.01 \* op; % Consumables

cons;

labqcqa = 0.02 \* op; % Laboratory/Quality Control/Quality assurance

labqcqa;

ut = 0.30 \* op; % Utilities

ut;

eqdep = 0.228 \* op; % Equipment Dependent

eqdep;

wsdsp = 0.10 \* op; % Waste Disposal

wsdsp;

misc = 0.01 \* op; % Miscelaneous

```

misc;
oc = rm + lab + cons + labqcqa + ut + eqdep + wsdsp + misc;
oc;

% receita anual de hidrogênio
rah2 = hap*ph2v;
rah2;
% receita anual de carbono
rac = ctap * pcc;
rac;
% receita anual da amônia
rnh3 = qmnh3 * pnh3v;
rnh3;

% tempo para recuperação do investimento (pbt - pay back time)
if kcc == 0
% 1.despesas fixas - df ($)
df = (dfc - tpc)*lft;
df;
% 2. despesas variáveis - dv ($)
dv = oc*lft;
dv;
% 3. despesas totais - dt ($)
dt = df + dv;
dt;
% 4.receita - rec (US$)
rec = (rah2+rac+rnh3)*lft;
rec;
% 5. lucro bruto - lb (US$)
lb = rec - dt;
lb;
% 6. lucro líquido - ll (US$)
ll = (1 - gtx) * lb;
ll;
% 7. start-up and validation cost - stupc (US$)
stupc = tpc * stup;
stupc;
% 8. investimento - inv (US$)
inv = stupc + tpc;
inv;
% 10. payback time (anos)
pbt = inv / ll;
pbt;
end
if kcc == 1
% 1.despesas fixas - df ($)
df = (dfc - tpc)*lft;
df;
% 2. despesas variáveis - dv ($)
dv = oc*lft;
dv;
% 3. despesas totais - dt ($)
dt = df + dv;
dt;
% 4.receita - rec (US$)
rec = (rah2+rac+rnh3)*lft;
cct = cc*lft;
cct;
rect = rec + cct;
rect;

```



```
% 5. lucro bruto - lb (US$)
lb = rect - dt;
lb;
% 6. lucro líquido - ll (US$)
ll = (1 - gtx) * lb;
ll;
% 7. start-up and validation cost - stupc (US$)
stupc = tpc * stup;
stupc;
% 8. investimento - inv (US$)
inv = stupc + tpc;
inv;
% 10. payback time (anos)
pbt = inv / ll;
pbt;
end
end
```