

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
BACHARELADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

RITA DE CÁSSIA PEREIRA DE SOUZA

**ANÁLISE EXERGÉTICA DA VINHAÇA PARA PRODUÇÃO DE
BIOGÁS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

RITA DE CÁSSIA PEREIRA DE SOUZA

ANÁLISE EXERGÉTICA DA VINHAÇA PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr^a. Lisandra Ferreira de Lima

Coorientador: Prof. Dr. Admilson Lopes Vieira

LONDRINA

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Análise exergética da vinhaça para produção de biogás

por

Rita de Cássia Pereira de Souza

Monografia apresentada no dia 04 de dezembro de 2018 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Ajadir Fazolo
(UTFPR)

Prof. Dr. Aulus Roberto Romao Bineli
(UTFPR)

Prof^a. Dr^a. Lisandra Ferreira de Lima
(UTFPR)
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Edilaine Regina Pereira
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as adversidades desta jornada.

A esta universidade, corpo docente, direção e administração que me auxiliou em todos os momentos da minha vida acadêmica.

A professora Lisandra e ao professor Admilson pela orientação, apoio, confiança e todo empenho dedicado à elaboração deste trabalho.

Agradeço também a minha banca avaliadora que por muitas vezes sanou minhas dúvidas e colaborou com a concretização desta monografia.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional, mesmo com todas as dificuldades expostas e vividas.

Meus agradecimentos aos amigos Adriana, Bianca, Higgor, Rafaela e Wellington que compartilharam ao meu lado as superações de cada desafio imposto e vão continuar presentes em minha vida.

Agradeço também aos meus amigos de trabalhos, projetos, estágio e conversas filosóficas Lara e Igor.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

A vinhaça é um líquido residual originado na destilação fracionada do fermentado por leveduras do caldo da cana-de-açúcar, melaço ou misto de ambos. Devido as suas características físico-químicas e a grande quantidade produzida, apresenta-se como o resíduo que demanda maior preocupação com a destinação final. Em meio as alternativas para o descarte da vinhaça, a digestão anaeróbia se destaca, dada a capacidade de diminuir a concentração de matéria orgânica e neutralizar o pH desse efluente, mantendo suas características fertilizantes, além de produzir biogás que pode suprir demandas de calor e/ou eletricidade, dentre outras possibilidades. A composição variável da vinhaça, bem como a natureza distinta dos processos envolvidos (biológicos, térmicos, químicos e mecânicos) dificulta a avaliação da eficiência de conversão e geração de potência da mesma. Neste contexto, este trabalho propõe uma análise exergética do processo de recuperação da vinhaça via biodigestão anaeróbia e produção de biogás. Para isso modelou-se um Reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) no software Microsoft Office Excel®, e utilizou-se equações termodinâmicas para avaliar seu potencial energético e a sua eficiência exergética. Deste modo, os resultados obtidos indicam que o tratamento anaeróbio pode recuperar uma significativa parcela da exergia contida na vinhaça (10.336,5 GJ), após o tratamento da mesma (4.912,8 GJ em forma de biogás e 410,4 GJ efluente tratado - podendo ser utilizado como fertilizante nas lavouras). A exergia destruída neste processo se dá pelo resfriamento da vinhaça antes de entrar no reator UASB (166 GJ) e pela produção de lodo, somada a irreversibilidades do processo (5.013,2 GJ). A eficiência exergética do processo foi de 51%, e a taxa total de poluição, que caracteriza a destruição exergética no meio ambiente, foi de 0,94, sendo que até o valor de 1,0 temos um fator satisfatório, influenciado apenas pelas irreversibilidades o processo. Ambos considerando o efluente tratado e o biogás como produto útil. De forma geral, a análise dos resultados mostrou que a metodologia proposta é uma ferramenta útil na avaliação e comparação do desempenho ambiental no tratamento de efluentes.

Palavras-Chave: vinhaça, exergia, digestão anaeróbia.

ABSTRACT

Vinasse is a residual liquid originating from the fractional distillation of fermented by yeast, sugarcane juice, molasses or mixed of both. Due to its physico-chemical characteristics and its large quantity produced, it presents itself as the residue that demands greater concern with the final destination. Among the alternatives for vinasse discarding, anaerobic digestion stands out, given the ability to decrease the organic matter concentration and neutralize the pH of this effluent, maintaining its fertilizer characteristics, in addition to producing biogas that can meet the demands of heat and/or electricity, among other possibilities. The variable composition of the vinasse, as well as the distinct nature of the processes involved (biological, thermal, chemical and mechanical) makes it difficult to evaluate the conversion efficiency and power generation of the same. In this context, this work proposes an exergética analysis of the vinasse recovery process via anaerobic biodigestion and biogas production. A UASB reactor (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) was modeled in Microsoft Office Excel® software, and thermodynamic equations were used to evaluate its energy potential and its exergetic efficiency. Thus, the results indicate that the anaerobic treatment can recover a significant portion of exergy in the vinasse (10336.5 GJ), after treatment of the same (4912.8 GJ in the form of biogas and 410.4 GJ treated effluent - can be used as fertilizer in crops). The exergy destroyed in this process is due to the cooling of the vinasse before entering the UASB reactor (166 GJ) and by the production of sludge, added to the irreversibilities of the process (5013.2). The exergetic efficiency of the process was 51%, and the total pollution rate, which characterizes the exergic destruction in the environment, was 0.94, and until the value of 1.0 we have a satisfactory factor, influenced only by the irreversibilities the process. Both considering the treated effluent and biogas as a useful product. In general, the analysis of the results showed that the proposed methodology is a useful tool in the evaluation and comparison of environmental performance in the treatment of effluents.

Key words: vinasse, exergy, anaerobic digestion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da produção de Açúcar, Etanol, Bioeletricidade e Resíduos.	17
Figura 2: Subprodutos da agroindústria canvieira e seus respectivos usos alternativos.	18
Figura 3: Esquema da biodigestão aeróbica de matéria orgânica em cada fase.	25
Figura 4: Desenho esquemático do reator UASB.....	27
Figura 5: Esquema do processo.....	33
Figura 6: Fluxograma dos cálculos.....	35
Figura 7: Fluxograma do balanço Exergético.	46
Figura 8: Representação exergética diária do processo completo em GJ.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estimativa da produção de vinhaça no ano de 2017 por diferentes autores.	20
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos da vinhaça*. (Continua)	21
Tabela 3: Caracterização da vinhaça.	35
Tabela 4: Comparação entre os valores de exergia da vinhaça.....	43
Tabela 5: Cálculo da exergia associada à vazão afluente no UASB.	44
Tabela 6: Cálculo da exergia associada à vazão efluente no UASB.	45
Tabela 7: Exergia do biogás.	45
Tabela 8: Comparação da eficiência exergética do tratamento da vinhaça em UASB com os valores encontrados para tratamento de esgoto por Bejarano (2009).	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Vantagens e desvantagens no uso dos combustíveis GASOLINA X ETANOL.....	15
Quadro 2: Uso potencial da vinhaça - vantagens e desvantagens.....	22

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CPFL	Companhia Paulista de Força e Luz
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IEA	Agência Internacional de Energia
PH	Potencial Hidrogeniônico
SDT	Sólidos Totais Dissolvidos
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
TC	Trocador de Calor
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UNIDO	Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1 SUBSTITUIÇÃO DA GASOLINA POR ETANOL.....	15
3.2 ETANOL	16
3.3 RESÍDUOS DO PROCESSO PRODUTIVO DO SETOR SUCROALCOOLEIRO	17
3.3.1 Vinhaça	19
3.4 REATOR UASB	26
3.5 ANÁLISE EXERGÉTICA.....	27
3.5.1 Balanço exergético	29
3.5.2 Exergia física (ψ_F).....	29
3.5.3 Exergia química (ψ_Q).....	30
3.5.4 Exergia potencial (ψ_P).....	31
3.6 PARAMETROS DE ANALISE EXERGÉTICA.....	31
3.6.1 Eficiência exergética (η)	31
3.6.2 Taxa total de poluição (R_{pol})	32
4. METODOLOGIA	33
4.1 PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA A REALIZAÇÃO DOS CÁLCULOS	34
4.1.1 Composição da vinhaça	35
4.2 CÁLCULO DA EXERGIA QUÍMICA (ψ_Q)	36
4.3 TROCADOR DE CALOR	37
4.4 DIMENSIONAMENTO DO UASB	38

4.4.1 Volume de cada módulo	38
4.4.2 Área de cada módulo	39
4.4.3 Largura e comprimento de cada módulo	39
4.4.4 Estimativa da eficiência de remoção de DQO	39
4.4.5 Estimativa da eficiência de remoção de DBO.....	39
4.4.6 Concentração final de DQO no efluente.....	40
4.4.7 Concentração final de DBO no efluente.....	40
4.4.8 Produção de lodo	40
4.4.9 Produção de biogás	40
4.5 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA (η)	41
4.5.1 Cálculo da Taxa total de poluição.....	42
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	43
5.1 SISTEMA DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA.....	43
5.2 EXERGIA DA VINHAÇA E BIOGÁS	43
5.3 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA.....	47
5.4 TAXA TOTAL DE POLUIÇÃO	48
6. CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS.....	50
ANEXO A	59
ANEXO B	62
ANEXO C	67

1. INTRODUÇÃO

A necessidade em se buscar fontes de energia renováveis tem se mostrado crescente, sendo impulsionada pela necessidade da produção limpa, e a eliminação da dependência de recursos esgotáveis. Segundo dados IEA (Agência Internacional de Energia), se comparado a gasolina, a utilização de etanol produzido por meio da cana-de-açúcar reduz em média 89% a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (dióxido de carbono - CO₂, metano - CH₄ e óxido nitroso - NO₂) (NOVA CANA, 2018).

Atualmente, entende-se que há a necessidade de que os processos produtivos ocorram de forma mais sustentável, caminhando lado a lado com o meio ambiente. Neste sentido, as indústrias sucroalcooleiras vêm inovando em tecnologias e pesquisas de modo que haja o aproveitamento de todo resíduo gerado por ela, tais como, bagaço, palha da cana-de-açúcar, torta de filtro, cinzas de caldeira e a vinhaça. No entanto, ainda há problemas a serem resolvidos (SILVA, 2012).

A vinhaça é um efluente líquido derivado da destilação fracionada do fermentado por leveduras do caldo da cana-de-açúcar, melaço (subproduto obtido através da centrifugação, processo da fabricação do açúcar cristalizado) ou misto de ambos. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, a safra brasileira de 2017/2018 produziu aproximadamente 27,8 bilhões de litros de etanol, e, para cada litro de álcool são gerados entre 10 a 15L deste efluente que é destinado prioritariamente a fertirrigação (CONAB, 2018; CETESB, 2015; GURGEL, 2012; LORA e VENTURINI, 2012).

A utilização nas lavouras de forma descontrolada, sem avaliação prévia da interação e influência, leva o solo à saturação, não permitindo a absorção de água, e, podendo causar a contaminação do lençol freático. Sua disposição inadequada, quando atinge mananciais, expõe risco a vida de animais aquáticos, além de tornar a água imprópria para o consumo humano (SILVA, 2012). Com o intuito de mitigar possíveis problemas ambientais, alguns estados brasileiros recomendam uma aplicação limite de vinhaça. Entretanto, essas normas ponderam apenas sobre a concentração de potássio, sendo desconsiderado o teor de demanda química de oxigênio (DQO), componentes de alta concentração como cálcio, nitrogênio e fósforo,

pH ácido e os possíveis impactos atmosféricos da livre degradação orgânica do efluente (MORAES *et al.*, 2015).

Em meio as alternativas para o descarte da vinhaça, a digestão anaeróbia se destaca, dada a capacidade de diminuir a concentração de matéria orgânica e neutralizar o pH desse efluente, mantendo suas características fertilizantes. Além do mais, esse processo produz biogás que pode suprir demandas de calor e/ou eletricidade, dentre outras possibilidades (SAWATDEENARUNAT *et al.*, 2016; XAVIER, 2012).

A composição variável da vinhaça, bem como a natureza distinta dos processos envolvidos (biológicos, térmicos, químicos e mecânicos), dificulta a avaliação da eficiência de conversão e geração de potência da mesma. Deste modo, o método exergético se destaca por identificar as ineficiências utilizando como ferramenta termodinâmica a exergia (NAKASHIMA, 2018). Neste contexto, este trabalho propõe um estudo exergético do processo de recuperação da vinhaça na biodigestão anaeróbia/biogás, por meio de tratamento em Reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), para avaliar seu potencial energético e a sua eficiência exergética.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Definir uma metodologia para realizar a análise exergética do processo de recuperação da vinhaça por meio de produção de biogás e avaliar sua eficiência exergética.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Dimensionar o reator necessário para a biodigestão e produção de biogás;
- Quantificar a exergia química da vinhaça de cana-de-açúcar;
- Quantificar a exergia química do biogás produzido;
- Calcular a quantidade de biogás produzido por litro de vinhaça em um reator UASB;
- Realizar o balanço exergético do processo proposto;
- Calcular os parâmetros de avaliação de processo como eficiência exergética.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SUBSTITUIÇÃO DA GASOLINA POR ETANOL

A gasolina, um dos principais derivados do petróleo, é obtida por destilação fracionada em temperaturas de 40 a 200 °C, composta por hidrocarbonetos que podem variar de acordo com a origem do petróleo e finalidade de comercialização (SILVA, 2013).

Para Melo e Sampaio (2014, p.3).

O mercado de gasolina no Brasil mostra-se relacionado com o do etanol. Desde a década de 1970, com o primeiro choque do petróleo, por meio do Proálcool, houve o estímulo à produção de etanol com o intuito de substituir a gasolina, com a fabricação de veículos abastecidos a etanol – o chamado etanol hidratado. Além disso, a gasolina consumida pelos usuários de veículos abastecidos pelo combustível fóssil era misturada com etanol – chamado de etanol anidro –, com o objetivo de não apenas estabilizar o preço doméstico da gasolina, mas também reduzir as emissões poluentes.

Oliveira *et al.*, (2014) realizaram estudos sobre as vantagens e desvantagens entre os combustíveis gasolina e etanol em relação ao custo, tecnologia mais limpa, fonte renovável, poder calorífico, e outros parâmetros que estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1: Vantagens e desvantagens no uso dos combustíveis GASOLINA X ETANOL.

Gasolina		Etanol	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Com o mesmo volume de gasolina, o automóvel <i>flex</i> roda mais	Alto custo	Tecnologia de produção acessível	Autonomia menor que a gasolina no carro <i>flex</i>
Arranque do carro <i>flex</i> mais eficiente que o diesel, inclusive quando tem maior octanagem	Poluição do ar, emissões de CO ₂	Queima mais limpa que a gasolina	Dificuldade para o automóvel flex funcionar em dias frios
Extraída em grandes proporções de petróleo	Fonte esgotável	Fonte inesgotável	Grande gasto para produção
Cultura de uso muito difundida no mundo	Pode ser adulterada	Geração de empregos no campo	Menor poder calorífico que a gasolina

Fonte: Oliveira *et al.* (2014).

As principais vantagens do etanol frente a gasolina são a redução dos gases de efeito estufa, através da queima mais limpa e a redução da dependência energética de combustíveis fósseis.

Segundo dados da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (2016a) em 2015, o preço médio nacional da gasolina Tipo C (gasolina com adição de etanol anidro pelos distribuidores) era de R\$ 3,343/litro, enquanto o do etanol, para o mesmo ano, era R\$ 2,230/litro. Considerando que a equivalência em quilometragem, de forma mais abrangente e menos específica, é de aproximadamente 0,7 litro de gasolina por litro de etanol (LEITE e LEAL, 2007), percebe-se uma viabilidade econômica da substituição de combustíveis fósseis para os renováveis (economia de R\$ 0,11/litro).

Estudos realizados pelo Ministério da Ciência e Tecnologia projetam que até 2025 o etanol produzido no Brasil pode substituir 10% de toda a demanda mundial de gasolina (RIGHETTI, 2007).

3.2 ETANOL

O etanol (C_2H_6O) é um biocombustível produzido a partir da fermentação de amido ou açúcares existentes em plantas como: cana-de-açúcar; mandioca; milho; batata-doce; babaçu; entre outras (ANDRADE *et al.*, 2009). Comumente é utilizado em motores de Ciclo Otto, fazendo a substituição de combustíveis fósseis como a gasolina (ANP, 2016b).

O etanol da cana-de-açúcar possui algumas vantagens quando comparado ao etanol produzido a partir de outras matérias primas, como por exemplo o milho. Uma tonelada de cana-de-açúcar produz entre 80 e 90 litros de etanol, enquanto a mesma quantidade de milho produz de 390 a 410 litros. Porém, a cana produz em média 77 toneladas/hectare e o milho 6 toneladas/hectare, demonstrando um rendimento superior que o milho, o que resulta em uma menor área de plantio, em suma, um hectare de cana produz 6545 litros de etanol, enquanto o milho em um hectare produz 2400 litros, aproximadamente 2,7 vezes mais. Outra vantagem está ligada a fermentação, em média, a fermentação do açúcar da cana demora de 10 a

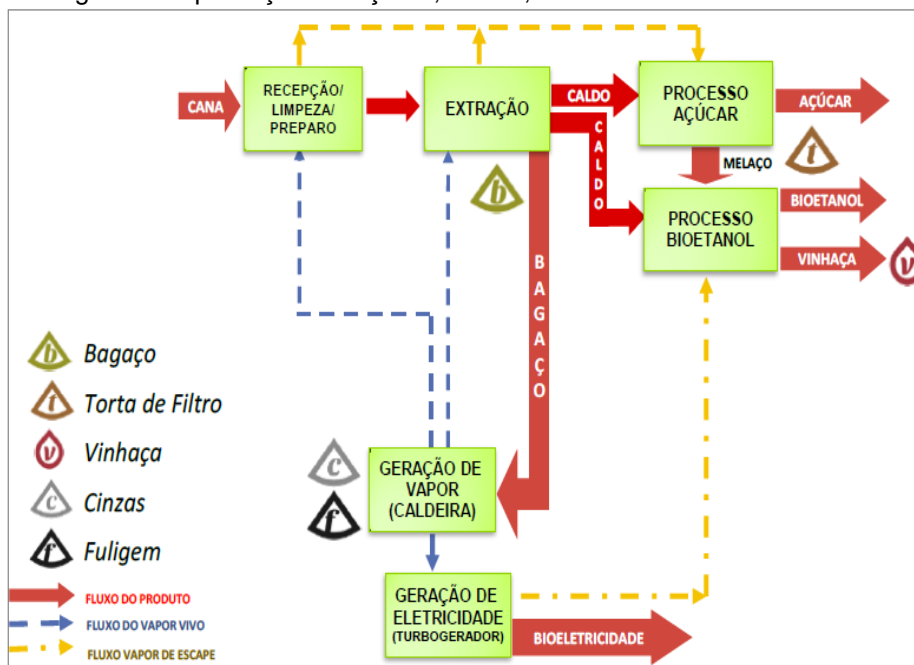
12 horas, enquanto o milho fica em torno de 38 a 45 horas, quase 4 vezes maior (NOVA CANA, 2017 e CANAL BIOENERGIA, 2016).

A produção de etanol brasileira se mostra bastante promissora, tendo em vista que a matéria prima mais utilizada no país (cana-de-açúcar) tem uma estimativa de 633,26 milhões de toneladas para a safra de 2017/2018, gerando aproximadamente 27,8 bilhões de litros, segundo o levantamento da CONAB (2018).

3.3 RESÍDUOS DO PROCESSO PRODUTIVO DO SETOR SUCROALCOOLEIRO

O processo produtivo exemplificado na Figura 1 ilustra onde é produzido cada resíduo do setor sucroalcooleiro. Cortez *et al.* (1992) apontam que os resíduos considerados mais importantes devido a seu reaproveitamento produtivo ou valor comercial são: o bagaço, a torta de filtro, a levedura e a vinhaça.

Figura 1: Fluxograma da produção de Açúcar, Etanol, Bioeletricidade e Resíduos.



Fonte: Gurgel (2012).

Atualmente, busca-se utilizar todos estes resíduos em diversos fins, dependendo de suas características e qualidades, de modo que se possa agregar

valor e a torná-los subprodutos. A Figura 2 apresenta alguns exemplos alternativos para os subprodutos.

Figura 2: Subprodutos da agroindústria canavieira e seus respectivos usos alternativos.



Fonte: Adaptado de Cortez *et al.* (1992).

O bagaço, gerado na etapa de extração de caldo da cana-de-açúcar, vem sendo utilizado por muitas usinas como fonte energética, por meio da queima nas caldeiras, em substituição a lenha. Devido à necessidade brasileira de ampliar as alternativas de geração elétrica, já existem várias iniciativas da Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL) em interligar algumas unidades de produção à rede elétrica, bem como discussões sobre a criação de uma política tarifária (CORTEZ *et al.*, 1992; BONASSA *et al.*, 2015). Outra alternativa para o bagaço, é sua utilização para produção do etanol de segunda geração, mesma molécula do etanol de primeira geração e com eficácia semelhante. Durante este processo, o bagaço passa por um tratamento de hidrólise enzimática, onde o mesmo transforma-se em açúcares que virão ser fermentados para produzir o etanol de segunda geração (MAIA *et al.*, 2014).

A levedura seca de cana-de-açúcar é um produto proveniente do creme de levedura do processo de fermentação do etanol, que, após ser centrifugado e separado do produto alcoólico, denominado por vinho, é seco. Recentemente, as destilarias brasileiras vêm aumentando a produção de levedura seca de cana-de-açúcar, aproveitando a procura de novas fontes de proteína para inclusão na ração

animal, principalmente à alimentação dos animais monogástricos, como oportunidade para o setor sucroalcooleiro (FREITAS *et al.*, 2015).

A torta de filtro é composta da mistura de bagaço moído e lodo da decantação, este resíduo é originado no processo de clarificação do açúcar e na destilação para recuperação do álcool. Considerada um composto orgânico rico em cálcio, nitrogênio e potássio, porém sua composição depende da variedade da cana e da sua maturação. Este material tem sido destinado a irrigação do solo da própria cultura da cana-de-açúcar para aumentar sua fertilidade. (SANTOS *et al.*, 2010; BONASSA *et al.*, 2015).

Os resíduos do processo produtivo, fuligem, torta e vinhaça, podem ser retornados ao processamento industrial em forma de matéria a vir ser utilizada como adubação orgânica, substituindo parcialmente o uso de adubos químicos nas lavouras e diminuindo o custo de produção (EID, 1996).

A vinhaça apresenta características de um efluente altamente poluente produzido em grande escala nas refinarias por meio da destilação e fermentação da cana-de-açúcar para a fabricação do etanol. Este resíduo é um composto de água, matéria orgânica e minerais, e, devido ao grande volume gerado, é de difícil transporte e armazenamento, e, em virtude destes problemas, têm ocorrido várias pesquisas neste assunto (LUDOVICE, 1997).

3.3.1 Vinhaça

Conhecida por vinhoto, restilo, calda ou garapão (MALAVOLTA, PIMENTEL-GOMES e ALCARDE, 2002), a vinhaça no Brasil é identificada como subproduto da produção de etanol via cana-de-açúcar, no entanto, Moraes, Zaiat e Bonomi (2015), retratam a vinhaça como um subproduto da destilação de biomassa na produção de etanol, sendo de culturas de açúcar (beterraba e cana), de amido (milho, trigo, arroz e mandioca) ou mesmo de materiais celulósicos (resíduos de colheita, bagaço e madeira), com temperaturas variando na faixa de 80°C a 90°C no momento em que sai do destilador.

Conforme Ludovice (1997, *apud* Silva & Silva, 1986, p. 31):

Relatam que a vinhaça quando coletada nas descargas da torre de destilação, apresenta-se como um líquido de cor parda clara, que escurece à medida que se oxida pela exposição ao ar. Seu pH é usualmente baixo (3,7 a 4,5). A presença de ácido sulfúrico livre usado nas dornas de fermentação torna-o corrosivo. Não resta dúvida de que este efluente, por razões óbvias, apresenta-se como um agente poluente de grande periculosidade à fauna e flora aquática, mesmo porque, dentre os efluentes que se conhece, por seu alto volume de produção e elevada DBO.

A avaliação da origem da vinhaça produzida nas destilarias aponta que cerca de 60% é proveniente de caldo de cana e os outros 40% da fermentação de mostos mistos (FREIRE e CORTEZ, 2000).

A Tabela 1 exibe a quantidade produzida de vinhaça para o ano de 2017, com dados da ANP referentes à produção de etanol brasileira, segundo diversos autores.

Tabela 1: Estimativa da produção de vinhaça no ano de 2017 por diferentes autores.

Autor	Quantidade produzida (L_{vinhaça}/L_{etanol})	Vinhaça produzida (bilhões de litros)
Craveiro <i>et al.</i> (1984)		
Paranhos (1987)	10-15	359*
Lamo (1991)		
Longo (1994)	13	373*
Elia Neto e Nakahodo (1995)	10,85 ± 2,40	311*
Rolim (1996)	12 – 14	373*
Leite (1999)	10 – 18	402*
Freire e Cortez (2000)	10 – 15	359*
Theodoro (2005)	13 – 16	416*

*Os valores referentes a quantidade de vinhaça produzida para o ano de 2017 (coluna 3), foram obtidos por meio da multiplicação da média dos valores encontrados na literatura para geração de vinhaça por litro de etanol (coluna 2) pelo valor da produção de etanol em 2017, dados da ANP.

Fonte: Adaptado de Lora e Venturini (2012).

Na Tabela acima é possível perceber que os autores não apresentam um único valor para a relação de volume de vinhaça/volume de etanol produzido, variando entre 10 e 16 L vinhaça/L etanol.

A vinhaça possui um potencial poluidor que é prejudicial à fauna e flora em virtude da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevada corrosividade e índices de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alta temperatura na saída dos destiladores (FREIRE; CORTEZ, 2000). Algumas das características físico-químicas da vinhaça *in natura* estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos da vinhaça*. (Continua)

Parâmetro	Unidade	Valores mínimos	Valores médios	Valores máximos	Desvio padrão
pH	-	3,50	4,15	4,90	0,32
DBO	mg/L	6680,00	16949,76	75330,00	9953,12
DQO	mg/L	9200,00	28450,00	97400,00	13943,41
Sólidos totais	mg/L	10780,00	22386,90**	38680,00	8792,95
Sólidos suspensos totais	mg/L	260,00	3966,84	9500,00	1940,54
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	1509,00	18420,06	33680,00	6488,60
Cálcio	mg/L	71,00	515,25	1096,00	213,71
Cloreto	mg/L	480,00	1218,91	2300,00	417,49
Ferro	mg/L	2,00	25,17	200,00	36,35
Fósforo total	mg/L	18,00	60,41	188,00	36,95
Magnésio	mg/L	97,00	225,64	456,00	71,40
Manganês	mg/L	1,00	4,82	12,00	2,37
Nitrogênio amoniacal	mg/L	1,00	10,94	65,00	10,93
Nitrogênio total	mg/L	90,00	356,63	885,00	177,81
Potássio total	mg/L	814,00	2034,89	3852,00	804,31
Sódio	mg/L	8,00	51,55	220,00	41,11
Sulfato	mg/L	790,00	1537,66	2800,00	514,28
Sulfito	mg/L	5,00	35,90	153,00	32,56
Etanol – CG perdido	% v/v	0,01	0,09	1,19	0,18
Glicerol	% v/v	0,26	0,59	2,50	0,31

*Parâmetros físico-químicos da vinhaça analisando 28 usinas.

**Correções posteriores a 1995 conforme Elia Neto *et al* (2009).

Fonte: Adaptado de Lora e Venturini (2012, apud Elia Neto *et al*, 1995, 2009).

Os principais componentes orgânicos da vinhaça proveniente da cana-de-açúcar são o glicerol, o ácido láctico, o etanol e o ácido acético, além disso, também apresenta ácidos orgânicos, sendo oxalato, lactato, acetato e malato e outros compostos alcoólicos, hidratos de carbono e um elevado teor de fenóis (ESPAÑA-GAMBOA *et al.*, 2011).

Compostos fenólicos são difíceis de serem destruídos através da tecnologia anaeróbica, seu caráter fitotóxico afeta o crescimento microbiano, reagindo com a membrana celular, inativando enzimas essenciais e inativando a função dos materiais genéticos. No entanto, os compostos orgânicos como ácido acético, ácido láctico e glicerol são fáceis de degradar usando tecnologia anaeróbica, mostrando assim, que o biogás da vinhaça poderia ser gerado com facilidade (BUDIYONO, SYAICHURROZI e SUMARDIONO, 2014).

3.3.1.1 Disposições e tratamentos para a vinhaça

Em decorrência da sua alta toxicidade para o meio ambiente diversas tecnologias vêm sendo empregadas na busca de aplicações para revalorizar a vinhaça como forma de produto, algumas delas estão dispostas no Quadro 2, com suas respectivas vantagens e desvantagens, do método mais utilizado para o menos utilizado.

Quadro 2: Uso potencial da vinhaça - vantagens e desvantagens.

Processo /Produto final	Vantagens	Desvantagens
Fertirrigação	Custo baixo; Fácil de ser aplicado	Efeito em longo prazo desconhecido; Alto custo para transporte.
Biodigestão anaeróbia/ Biogás	Produção de energia; Redução de DBO; Efluente torna-se fertilizante.	Custo elevado; Alta tecnologia.
Biodiesel	Produzir lipídios de maior valor agregado para produção de biodiesel.	Em fase de pesquisa.
Combustão em caldeiras	Disposição completa; Produção de energia; Recuperação do potássio nas cinzas.	Não existe pesquisa suficiente; Teste em pequena escala.
Anaerose	Redução de DBO (70 a 90% no primeiro processo) e até 99% no segundo.	Necessidade de Construção, manutenção e monitoramento de tanques ou lagoas para o tratamento.
Construção civil	Avanços significativos quanto à resistência do material; Redução da descarga de vinhaça.	As construções não podem ser próximas ao local de origem da vinhaça; Custo logístico elevado
Leveduras	Redução da descarga de vinhaça.	Custo elevado no processo produtivo.
Produção de proteínas	Alimento; Não deixa resíduo.	Custo elevado; Não existe pesquisa suficiente.
Ração animal	Baixo custo; Fácil de ser aplicado.	Não existe pesquisa suficiente.

Fonte: Adaptado de Araujo e Oliveira (2016); Cortez *et al.* (1992).

3.3.1.1.1 Fertirrigação

No Brasil, a vinhaça é prioritariamente descartada como um produto na fertirrigação, sobretudo em decorrência do seu baixo custo, alto volume de água, e, devido suas características em mineralizar a matéria orgânica, aumentar a concentração de nutrientes como o cálcio, potássio, nitrogênio e fósforo e reduzir a utilização de fertilizantes químicos (PRASAD e SHIH, 2016).

Por conta disso, a CETESB (Anexo A) estabeleceu uma norma com critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça no solo. Entretanto, esta não considera o elevado teor de matéria orgânica da vinhaça e os potenciais impactos ambientais associados. Tais impactos estão principalmente relacionados às emissões de gases de efeito estufa, salinização do solo, lixiviação de metais e sulfato, e contaminação das águas subterrâneas, além da liberação de odores desagradáveis e a possível atração de vetores (MADEJÓN *et al.*, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2010; ESPAÑA-GAMBOA *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Para Christofolletti *et al.* (2013), a fertirrigação é uma das melhores alternativas para a vinhaça, entretanto, o baixo pH, condutividade elétrica, e elementos químicos presentes no bagaço de cana de açúcar pode causar alterações nas propriedades químicas e físico-químicas do meio, sendo ele, solo, rios ou lagos, devido sua constante frequência de descargas. A alta carga de matéria orgânica, acidez, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e DQO da vinhaça podem acarretar diversos problemas ao meio ambiente, por exemplo, se a vinhaça é utilizada como fertilizante e atinge um corpo hídrico sem nenhum tipo de tratamento, o oxigênio dissolvido nos rios será usado por bactérias para degradar a DQO e DBO. Devido a isto, há a diminuição da disponibilidade de oxigênio dissolvido e a biota da água não consegue respirar, ocasionando em sua morte. Outro agravante está relacionado a sua cor, por se tratar de uma coloração escura, pode dificultar a penetração de luz solar nos rios, dificultando o processo de fotossíntese das plantas presentes no rio (Syaichurrozi, 2016).

Barbosa *et al.* (2016) relataram em sua pesquisa o impacto da utilização da vinhaça para adubação de cana-de-açúcar, e puderam concluir que vinhaça pode ser utilizada como fertilizante para gerar economia nas usinas, devido a sua riqueza em minerais e matéria orgânica. Ainda, é comprovado que há um aumento na produtividade agrícola, no entanto, o uso da vinhaça em dosagens excessivas pode causar poluição do lençol freático, salinização do solo e desoxigenação dos rios, causando a morte de plantas e animais aquáticos.

No estudo de variação na composição química da solução extraída de um Latossolo fertirrigado com vinhaça, Francisco *et al.* (2016) verificaram um aumento na condutividade elétrica do solo, além de diminuição do pH em relação ao incremento do volume de vinhaça aplicada. Tal aumento resultou em altas concentrações de NO_3^- (nitrato) na solução do solo, apesar do sinergismo entre este nutriente e o K (potássio) favorecendo a sua absorção. Maiores concentrações de K foram encontradas a uma profundidade de 0,20 m.

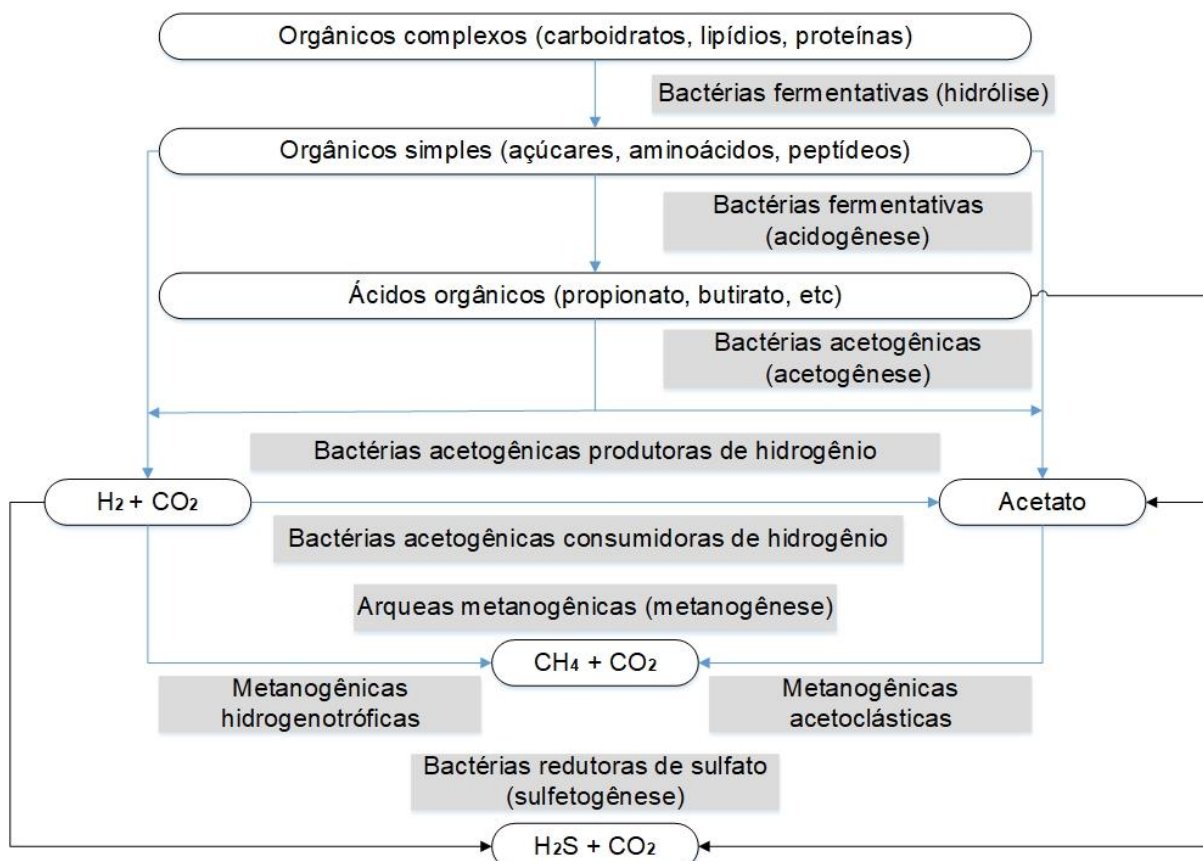
3.3.1.1.2 Biodigestão anaeróbia/biogás

Na biodigestão anaeróbia ocorre uma série de interações complexas entre os microrganismos que degradam os compostos orgânicos do resíduo formando biofertilizante e biogás, na ausência de oxigênio. Neste processo é produzido o metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), e outros compostos de menor quantidade que contém grande potencial energético, para a produção de energia elétrica e/ou energia térmica. A eficiência do processo de biodigestão depende de algumas variáveis de operação, tais como a temperatura (4 - 15°C, psicrófila; 20 – 40, mesófila; 45 – 70, termófila), pH do meio, tipo de substrato usado no processo, concentração de sólidos e período de retenção da biomassa no biodigestor, dentre outros (STARR *et al.*, 2012; CHERNICHARO, 1997).

A biodigestão anaeróbia consiste nas fases de hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese, conforme é demonstrado na Figura 3. Na hidrólise os compostos orgânicos de cadeias complexas são hidrolisados para a formação de compostos com cadeias de carbono menores. Posteriormente, na fase acidogênica, os compostos solúveis, oriundos da etapa anterior, serão metabolizados, por microrganismos fermentativos, sendo convertidos em ácidos orgânicos. As bactérias acetogênicas oxidam os compostos intermediários (propionato e butirato) em ácidos orgânicos, compostos apropriados para a fase metagênica (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono). Na metanogênese os ácidos orgânicos são convertidos em metano por microrganismos anaeróbios. Na presença de sulfato, sulfito ou tiosulfato, há a atividade de bactérias redutoras de sulfato que são responsáveis pela redução de compostos de enxofre oxidado ao sulfeto dissolvido no

efluente ($\text{HS}^- / \text{S}^{2-} / \text{H}_2\text{S}$) e do sulfeto de hidrogênio (H_2S) presente no biogás (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013; O'FLAHERTY *et al.*, 2006; CHERNICHARO, 1997).

Figura 3: Esquema da biodigestão aeróbica de matéria orgânica em cada fase.



Fonte: Autoria própria (2018) – baseado em Chernicharo (1997).

Em relação a vinhaça, a recuperação energética através da digestão anaeróbica proporciona incentivos para a produção de etanol de segunda geração. Atualmente, o bagaço de cana-de-açúcar do processo de produção de etanol de primeira geração é queimado para cogeração de energia nas usinas. Nesse sentido, a energia do biogás produzido na digestão anaeróbica da vinhaça pode substituir parcialmente ou completamente a energia obtida da queima do bagaço, permitindo que esse material possa ser utilizado na produção de etanol de segunda geração. Neste cenário, a produtividade em litros de etanol por hectare-ano de cana plantada poderia aumentar devido a utilização completa de biomassa vegetal para produção de etanol (MORAES *et al.*, 2015).

Szymanski *et al.* (2010) asseguram que o biogás produzido pela biodigestão anaeróbica da vinhaça apresenta um bom potencial energético, pois quando submetido a um processo de purificação, seu poder calorífico pode se aproximar ao do gás

natural, tendo a vantagem de ser um combustível renovável e disponível. Entretanto, apesar do biogás originário deste processo reduzir a emissão de gases de efeito estufa, por impedir o desprendimento do CH₄, a viabilidade econômica desta tecnologia é depreciada por dois fatores: a falta de valorização do biogás como combustível alternativo e a difusão bem-sucedida da fertirrigação (MORAES *et al.*, 2014).

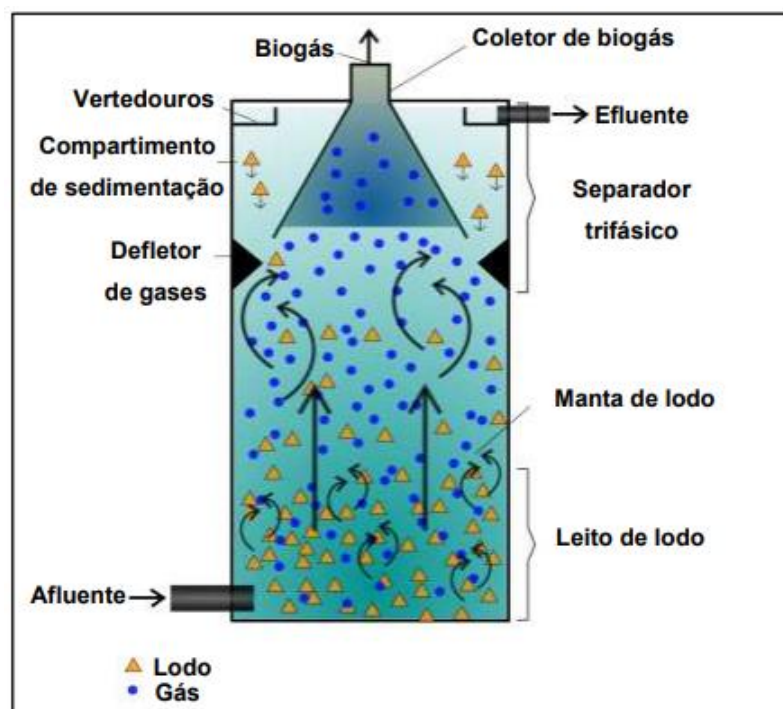
Contudo, a biodigestão só se tornou atrativa a partir do desenvolvimento de reatores de alto desempenho capazes de tratar eficientemente grandes volumes de matéria orgânica, como os efluentes industriais, e com um baixo tempo de detenção hidráulica, como é o caso do Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente e de Manta de Lodo (UASB) que historicamente vem sendo o mais empregado no tratamento de vinhaça (NAKASHIMA, 2018; SZYMANSKI *et al.*, 2010).

3.4 REATOR UASB

O reator UASB constitui-se por uma coluna ascendente de um leito de lodo, uma zona de sedimentação e um separador de fases. O dispositivo de separador de fases tem a finalidade em dividir a zona de digestão, local em que se deposita a manta de lodo, e a zona de sedimentação. O efluente entra pela parte inferior do reator e flui por toda a zona de digestão se encontrando com o leito do lodo, nesta fase, ocorre a mistura do material orgânico com o lodo. Os sólidos orgânicos suspensos da mistura são biodegradados pela ação das bactérias anaeróbicas, resultando na geração de biogás, que tem sua trajetória ascendente em direção ao separador de fases e é retirado pela parte superior do reator (CERVI, 2014 apud SAAE, 2006).

Na Figura 4, pode ser observado um modelo esquemático de um reator do tipo UASB.

Figura 4: Desenho esquemático do reator UASB.



Fonte: D'Bastiani (2017).

Segundo Campos *et al.*, (2005, p. 2):

O reator UASB dispensa o uso de materiais de enchimento por desenvolver e reter biomassa concentrada e de alta atividade metanogênica, principalmente em sua parte inferior, na forma de grânulos e/ou flocos densos, denominada zona de reação ativa. Isso é conseguido por meio de uma seleção interna imposta pela velocidade do fluxo ascendente, tipo de substrato e ainda da carga orgânica volumétrica (COV). Esses fatores levados em consideração desde a partida do sistema permitem o cultivo do lodo. A incorporação de um dispositivo interno de separação sólido/gás/líquido faz também com que o reator trabalhe com elevados TRC, mesmo com TDH baixos.

Granato e Silva (2002) verificaram através de cálculos que uma destilaria com capacidade para produzir 600.000 litros/dia de álcool, tem como resultado da biodigestão da vinhaça em reator UASB, 75.600 Nm³/dia de biogás. Considerando uma eficiência na turbina a gás de 35%, obtém-se 6.540 kW/hora de energia elétrica, que representa 30% da necessidade média de energia elétrica desta destilaria.

3.5 ANÁLISE EXERGÉTICA

A exergia pode ser entendida como uma medida de poluição, uma vez que representa um índice de desequilíbrio em relação ao meio ambiente. Ao minimizar a exergia que é destruída em um processo por conta de um déficit do sistema energético, há a prevenção na emissão de poluentes (PELLEGRINI, 2009).

Uma vez que muitos impactos ambientais estejam associados com uso de energia, o desenvolvimento sustentável requer o uso eficiente de recursos energéticos que causem o mínimo impacto ambiental possível. Na análise de exergia é possível determinar o consumo das exergias, a eficiência de exergia dos diferentes subprocessos e de todo o sistema de produção. Deste modo, a avaliação exergética torna-se importante, pois melhora a eficiência dos processos, fornecendo informações referentes aos tipos, locais e causas de perdas, para desta forma, ajudar a identificar as possíveis melhorias. As relações entre exergia, energia e meio ambiente deixam claro que a exergia está diretamente relacionada ao desenvolvimento sustentável (DINCER e ROSEN, 2007; Barrera *et al.*, 2016).

A exergia não é exclusivamente um parâmetro de avaliação termodinâmica, também é considerado de otimização. Um processo é termodinamicamente ideal se a exergia puder ser conservada, portanto, a perda exergética ou irreversibilidade, demonstra distanciamento do ideal. O aumento da eficiência tem implicações diretas na sustentabilidade, pois prolonga a vida útil dos recursos existentes, gera menos resíduos, e, por consequência, diminui os danos ao meio ambiente. Porém, geralmente implica maior uso de materiais, mão-de-obra e dispositivos mais complexos (LEAL *et al.*, 2000).

A exergia pode ser definida como o máximo trabalho obtido quando uma massa é trazida para um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes comuns do meio ambiente, apenas com a interação destes componentes e por meio de processos reversíveis (SZARGUT *et al.*, 1988). Sendo assim, a referência definida para avaliar o trabalho máximo de um sistema é o meio ambiente, vizinhança do sistema, cujas propriedades de pressão, temperatura e potencial químico, não sofram grandes alterações na interação com o sistema (BEJARANO, 2009).

No setor industrial, a contabilização dos recursos energéticos vem sendo avaliada mediante a interação entre exergia e impactos ambientais, com o emprego da análise exergética como mecanismo na busca pelo desenvolvimento sustentável, que se evidencia fortemente pelos problemas ambientais atuais, como a crescente

exploração dos recursos naturais, degradação do meio ambiente, danos de bens e serviços ecológicos, entre outros (BEJARANO, 2009).

3.5.1 Balanço exerгético

A equação do balanço de exergia em um volume de controle surge através da manipulação da 1ª e 2ª Lei da Termodinâmica. No Anexo B estão presentes as equações de dedução do balanço de exergia (ψ).

A Equação 1 demonstra a equação de balanço global de exergia:

$$\frac{d(\psi)_{rev}}{dt} = -\frac{d(E + P_0V - T_0S)}{dt} + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m}(h^\circ - T_0S) - \sum_{out} \dot{m}(h^\circ - T_0S) \quad (1)$$

Conforme Vieira (2014):

As variações ocorreram até que o equilíbrio termodinâmico entre o sistema e a vizinhança seja estabelecido. Sabendo que este equilíbrio é atingido quando não há gradiente de temperatura, pressão ou potencial químico, a exergia total de um dado fluxo de matéria é didaticamente dividida em exergia física e química. A exergia física é caracterizada pela exergia térmica (provocada pela variação de temperatura) e mecânica (variação de pressão) e a exergia química, como o próprio nome já diz, pelo gradiente de potencial químico.

A exergia pode ser dividida em potencial, cinética, física e química. Dependendo da análise exerгética proposta, todas ou apenas uma forma de exergia se apresenta como resultado para a avaliação exerгética do processo (ORTIZ e FLÓREZ-ORREGO, 2013).

3.5.2 Exergia física (ψ_F)

A exergia física ou termomecânica é o máximo trabalho derivado da variação de temperatura ou mecânica até atingir o equilíbrio termodinâmico (BEJAN *et al.*, 1996).

Para um equipamento qualquer de entrada (T_a , P_a) e saída (T_b , P_b), a exergia física é representada pela Equação 2:

$$\psi_F(\text{entrada}) = [(H_a - H_0) - T_0(S_a - S_0)]$$

$$\psi_F(\text{saída}) = [(H_b - H_0) - T_0(S_b - S_0)]$$

Logo,

$$\Delta\psi_F = [(H_a - H_b) - T_0(S_a - S_b)] \quad (2)$$

H_a = Entalpia de entrada;

H_b = Entalpia de saída;

T_0 = Temperatura no estado morto;

S_a = Entropia de entrada;

S_b = Entropia de saída.

Para o cálculo da exergia física dos líquidos e gases, pode utilizar Equação 3 (Szargut, 2005), assumindo a pressão sendo constante.

$$\psi_F = m * C_p * [(T - T_0) - T_0 * \ln(T/T_0)] * 10^{-3} \quad (\text{kJ}) \quad (3)$$

m = Massa (kg);

C_p = Capacidade calorífica a pressão constante ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T = Temperatura da substância (K);

T_0 = Temperatura no estado morto (K).

3.5.3 Exergia química (ψ_Q)

Kotas (1985) destaca a exergia química produz um trabalho máximo, até atingir o equilíbrio termodinâmico, por meio do desequilíbrio químico referente ao gradiente de potencial químico de cada substância do sistema.

A exergia química para uma substância qualquer existente é dada pela Equação 4:

$$\psi_Q = \sum n_i(\mu_i - \mu_{i0}) \quad (4)$$

μ_i = Potencial químico do componente do estado em análise;

μ_{i0} = Potencial químico do componente do estado morto;

n_i = Número de mols do componente em análise.

3.5.4 Exergia potencial (ψ_P)

A energia elétrica está associada a exergia potencial, sendo uma forma de energia de alta qualidade, e que, portanto, tem seu valor de exergia equiparado ao seu valor energético.

3.6 PARÂMETROS DE ANALISE EXERGÉTICA

Ao se realizar balanço exergetico, paramentros como eficiencia exergetica ou taxa total de poluição, que podem ser avaliados e servem como forma comparativa de avaliar diferentes processos ou mesmo analisar quanto de energia tem sido perdida no processo.

3.6.1 Eficiência exergética (η)

Uma definição simples de eficiência de exergia (η) expressa toda a entrada de exergia como exergia usada e toda a saída de exergias como exergia utilizada (BARRERA *et al.*, 2016). Para cada processo em cada cenário, um balanço de exergias foi preparado e usado para avaliar a eficiência de exergência global (Equação 5).

$$\eta = \frac{\psi_{saída}}{\psi_{entrada}} \quad (5)$$

3.6.2 Taxa total de poluição (R_{pol})

Definido como a razão entre a exergia destruída e a exergia da saída do processo, o índice de risco ambiental caracteriza a destruição exergética no meio ambiente causada pela desativação de resíduos de processo (MAKARYTCHEV, 1997).

$$R_{pol} = \frac{\psi_{perdida} + \psi_{desativada}}{\psi_{produto}} \quad (6)$$

$\psi_{perdida}$ = Exergia dos resíduos. Inclui as exergias de resíduos sólidos, calor perdido e emissões;

$\psi_{desativada}$ = Exergia das fontes naturais destruída durante a desativação do resíduo;

$\psi_{produto}$ = Exergia do efeito útil de um processo.

A taxa total de poluição será $R_{pol} \gg 1$, quando o termo $(\psi_{perdida} + \psi_{desativada}) \gg \psi_{produto}$. É o caso de processos cujas emissões e resíduos produzem um grande impacto no meio ambiente.

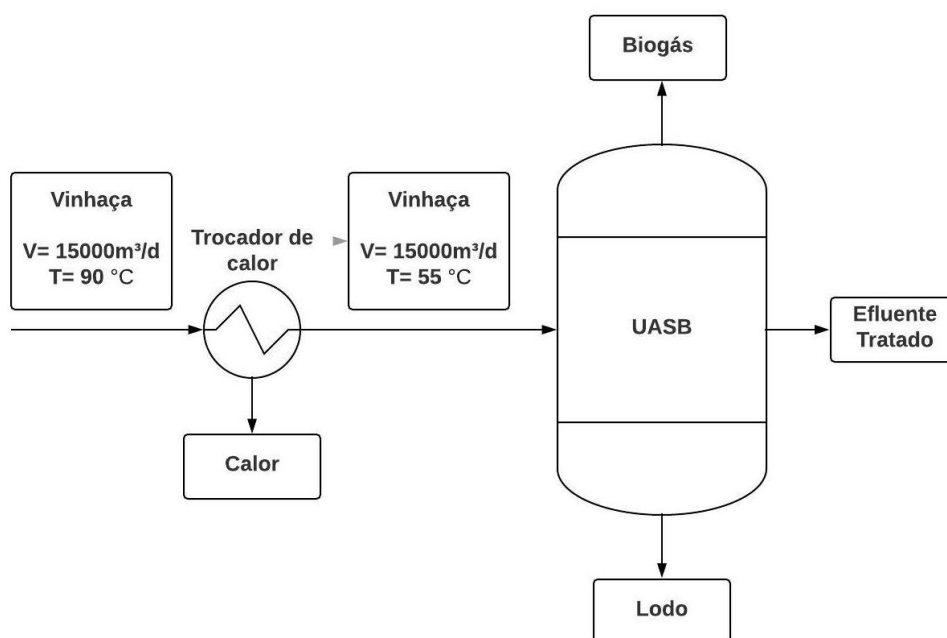
A taxa total de poluição será $R_{pol} = 0$, quando o termo $(\psi_{perdida} + \psi_{desativada}) = 0$. Recorrente em processos reversíveis, que não causam impacto no ambiente.

A taxa total de poluição será entre $0 < R_{pol} < 1$, quando o termo $(\psi_{perdida} + \psi_{desativada}) < \psi_{produto}$. Ocorre em processos que apresentam um impacto ambiental que é função das limitações tecnológicas dos processos de conversão de energia.

4. METODOLOGIA

O processo operacional adotado para a análise exérgica está apresentado na Figura 5. Pela vinhaça sair do destilador em altas temperaturas, a proposta é que ela sofra resfriamento e posteriormente, reação anaeróbia no UASB. É possível notar que a vinhaça chega ao trocador de calor (TC) a 90°C, e é resfriada até a temperatura de 55°C, correspondente à faixa termófila, o qual proporciona a digestão anaeróbia e facilita a formação do metano. Como resultado da digestão, há a produção de biogás, constituído em sua maior parte por metano, efluente tratado, onde seus constituintes são reduzidos, se caracterizando menos danoso ao meio ambiente ao qual será posteriormente exposto, e uma porcentagem relativamente baixa de lodo (5 – 15%), oriunda do material orgânico que é convertido em biomassa microbiana (CHERNICHARO, 1997).

Figura 5: Esquema do processo.



Fonte: Autoria própria (2018).

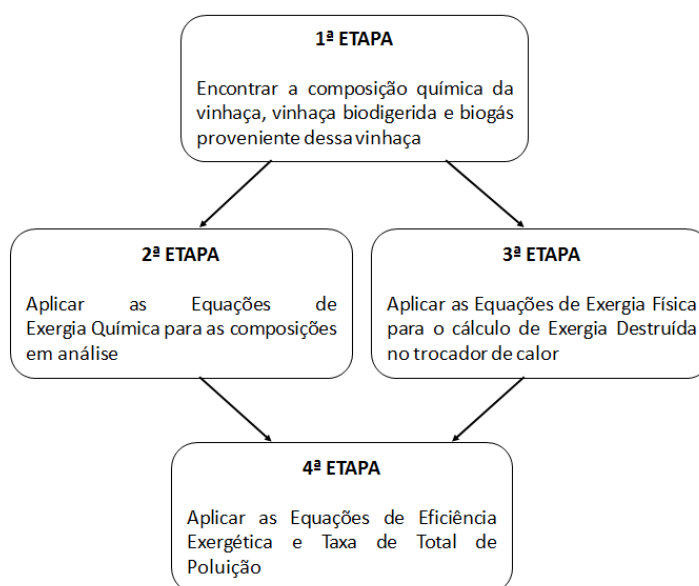
Este trabalho foi realizado por meio do *software* Microsoft Excel®, possibilitando uma modelagem matemática acessível, simples e de resposta rápida, para os cálculos de exergia e eficiências.

Considerações assumidas para realização do trabalho:

- Assumindo que uma usina sulcralcooleira produz diariamente 1 milhão de litros de álcool, e, como simplificação, cada litro de etanol produzirá 15 L vinhaça (valor adotado a partir da Tabela 1), conseqüentemente, a base de cálculo utilizada foi de 15 milhões de litros de vinhaça;
- Condições de operação em regime permanente;
- A vinhaça é composta principalmente por água (97%). Os outros 3% restantes (fração sólida), constituem-se em matéria orgânica e minerais (SILVA, 2012);
- A exergia da mão-de-obra ou trabalho humano, usada na operação da estação de tratamento da vinhaça é considerada desprezível, quando comparada com outros fluxos de exergia, como a exergia teórica da matéria orgânica, e, portanto, é desconsiderada no cálculo exergético, assim como a exergia dos edifícios da estação de tratamento (BEJARANO, 2009);
- Adotou-se a massa molar da vinhaça como $C_{77}H_{192}O_{45}N_1$ (SYAICHURROZI *et al.*, 2013);
- A exergia do NO^{-3} foi calculada com uma interpolação a partir dos dados tabelados para o NO e NO_2 (Anexo C);
- A exergia potencial do trocador de calor é igual a sua energia elétrica;
- Considerou-se uma mistura ideal (atividade = fração molar: $a_i = x_i$).

4.1 PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA A REALIZAÇÃO DOS CÁLCULOS

Uma exemplificação da metodologia adotada para a realização dos cálculos pode ser entendida conforme a Figura 6.

Figura 6: Fluxograma dos cálculos.

Fonte: Autoria própria (2018).

4.1.1 Composição da vinhaça

A composição da vinhaça, tanto *in natura*, quanto tratada, foi obtida a partir de dados reais de uma usina que possui o tratamento deste efluente por digestão anaeróbia em reator UASB (LYRA, 2008). A Tabela 3 apresenta a caracterização físico-química da vinhaça em análise.

Tabela 3: Caracterização da vinhaça.

Parâmetros	Unidade	<i>In natura</i>	Tratada
DQO	mgL ⁻¹	44.000	130
DBO	mgL ⁻¹	13.010	54
SDT	mgL ⁻¹	7.940	7.690
pH	-	4,5	8,7
Nitrogênio	mgL ⁻¹	650	100
Fósforo	mgL ⁻¹	70	50
Potássio	mgL ⁻¹	3700	1000
Sódio	mgL ⁻¹	40	50
Cálcio	mgL ⁻¹	780	160
Magnésio	mgL ⁻¹	700	340
Zinco	mgL ⁻¹	6,7	1,1
Cobre	mgL ⁻¹	5,2	1,6
Ferro	mgL ⁻¹	22	10
Manganês	mgL ⁻¹	12	6,0

Fonte: Adaptado de Lyra (2008).

Para o cálculo da exergia química da vinhaça, fez-se necessário conhecer o valor da exergia química específica de cada substância presente na composição apresentada na Tabela 3, sendo estes valores já tabelados (Anexo C).

No entanto, a vinhaça não possui todos os compostos explícitos, como é o caso da matéria orgânica que vem expressa pela DQO e DBO. Por conta disto, realizou-se o cálculo da exergia química da matéria orgânica de acordo com a relação entre a exergia química da substância orgânica e a demanda química de oxigênio (DQO) utilizando a Equação 7 (TAI E GODA, 1986);

$$\psi_{mat.org.} = 13,6 * DQO(mg/L) \quad (kJ/mol) \quad (7)$$

Os fluxos exergéticos associados às vazões afluentes e efluentes dos demais componentes da vinhaça, assim como os associados ao lodo e biogás produzidos do digestor anaeróbio, foram calculados com a Equação 8 e as Tabelas 5 e 6.

4.2 CÁLCULO DA EXERGIA QUÍMICA (ψ_Q)

A Equação 8 representa a fórmula pela qual se obteve a exergia química da vinhaça *in natura*, vinhaça tratada e o biogás produzido.

$$\psi_Q = \sum_i x_i(\mu_i - \mu_{i0}) + RT_0 \sum_i x_i \ln(a_i) \quad (kJkg^{-1}) \quad (8)$$

$$x_i \text{ (fração molar)} = \left(\frac{\text{molaridade da substância } (m_i)}{\text{molaridade total } (m_T)} \right);$$

$\mu_i - \mu_{i0}$ (potencial químico da subst. - pot. quím. do estado) = exergia química específica*;

R (constante universal dos gases) = 8,3144621 (J/kmol)

T_0 (temperatura de estado)(K) = 273,15°C + temperatura de estado da vinhaça/biogás;

a_i (atividade) = coeficiente de atividade (r_i^{**}) * molaridade do componente (m_i);

*Para a o cálculo de exergia química da vinhaça e do biogás, serão considerados os valores de exergia química molar padrão, a 298,15 K e 101.325 kPa, das substâncias presentes em ambos (SYAICHURROZI *et al.*, 2013).

$$** r_i = \ln(-A_{DH} * z_i^2 * (I)^{0,5}) * (1 + B_{DH} * \Phi_i * (I)^{0,5})^{-1};$$

A_{DH} (constante Debye - Huckel para a água a 25°C) = 0,51;

B_{DH} (constante Debye - Huckel para a água a 25°C) = 3,287x10⁹;

$z_i =$ carga iônica ou valência das substâncias (SOUZA e RAILSBACK, 2012);
 I (força iônica que leva em consideração os efeitos dos outros íons na solução) = $0.5 \sum m_i * z_i^2$,
 sendo m_i a molaridade da substância;
 Φ_i (diâmetro efetivo do íon na solução) = $2 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-8} \text{ m}$ (BEJARANO, 2009).

4.3 TROCADOR DE CALOR

Com a vazão diária de 15.000 m^3 de vinhaça produzida e densidade 1.031 Kg/m^3 (PRASAD E SHIH, 2016), foi calculada a massa solicitada na Equação 9, assim, determinando a exergia física do trocador de calor.

4.3.1 Cálculo da Exergia física do Trocador de Calor (ψ_F)

$$\psi_P = m * C_p * [(T - T_0) - T_0 * \ln(T/T_0)] * 10^{-3} \quad (\text{J}) \quad (9)$$

m (massa da vinhaça)(kg) = 15465000

C_p (calor específico) = $0,934 \text{ Cal/g}^\circ\text{C}$ (PRASAD e SHIH, 2016)

T (temperatura de saída vinhaça)(K) = $273,15 + 90^\circ\text{C}$ (MORAES, ZAIAT e BONOMI, 2015)

T_0 (temperatura mesófila)(K) = $273,15 + 55^\circ\text{C}$ (CHERNICHARO, 1997)

4.3.2 Exergia destruída no Trocador de Calor (ψ_D)

O calor liberado através da troca térmica entre a vinhaça (entrando a 90°C e saindo a 55°C) e água (entrando a 25°C e saindo a 50°C) foi estipulado através da Equação 10.

$$Q = m * C_p \Delta T \quad (\text{J}) \quad (10)$$

Com o calor determinou-se a massa requerida de água pelo trocador. Em seguida, com a tabela termodinâmica de Moran e Shapiro (2018), obteve-se os

valores de Entalpia e Entropia para a água nas temperaturas de 25°C e 50°C. Com estes dados foi calculada a exergia da mesma para ambas as temperaturas por meio da Equação 11.

$$\psi_{\text{água}} = [H - (S * T_0)] * m \quad (\text{kJ}) \quad (11)$$

* $T_0 = 298,15\text{K}$.

Enfim, utilizando a Equação 12, obteve-se a exergia que foi destruída neste processo de resfriamento.

$$\psi_D = m_{\text{vinhaça}}(\psi_{90^\circ\text{C}} - \psi_{55^\circ\text{C}}) - m_{\text{água}}(\psi_{50^\circ\text{C}} - \psi_{25^\circ\text{C}}) + Q \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \quad (\text{kJ}) \quad (12)$$

$$T = \Delta T = \frac{\Delta T_{\text{sai}} - \Delta T_{\text{entra}}}{\ln \frac{\Delta T_{\text{sai}}}{\Delta T_{\text{entra}}}}$$

4.4 DIMENSIONAMENTO DO UASB

Por meio das equações de Chernicharo (1997) foram dimensionados cinco módulos para o tratamento da vinhaça por biodigestão. O número de módulos foi adotado através dos cálculos realizados, assim como o tempo de detenção hidráulico (TDH), tempo médio em que os despejos líquidos permanecem em uma unidade ou sistema, e foi adotado como 24 horas, de modo que a área e volume se apresentassem viáveis para aplicação prática de qualquer usina sucroalcooleira, visto que o intuito é o tratamento integral de todo o efluente.

4.4.1 Volume de cada módulo

$$V = \frac{Q_{\text{méd}} * TDH}{n} \quad (\text{m}^3) \quad (13)$$

$Q_{méd}$ = Vazão média (m³/h);
TDH (tempo de detenção hidráulica) = 24 horas (adotado);
n (número de reatores) = 5 (adotado).

4.4.2 Área de cada módulo

$$A = \frac{V}{H} \quad (\text{m}^2) \quad (14)$$

V = volume do reator (m³);
 H = Altura do reator (m).

4.4.3 Largura e comprimento de cada módulo

Adotando que a taxa do comprimento (B) pela largura (L) é de 2/1, temos:

$$L = \sqrt{(A/\textit{taxa})} \quad (\text{m}) \quad (15)$$

e

$$B = L * \textit{taxa} \quad (\text{m}) \quad (16)$$

4.4.4 Estimativa da eficiência de remoção de DQO

$$E_{DQO} = 100 * [1 - 0,68 * (\textit{THD}^{-0,35})] \quad (\%) \quad (17)$$

4.4.5 Estimativa da eficiência de remoção de DBO

$$E_{DBO} = 100 * [1 - 0,7 * (\textit{TDH}^{-0,5})] \quad (\%) \quad (18)$$

4.4.6 Concentração final de DQO no efluente

$$DQO_{final} = \frac{S_0 - (S_0 * E_{DQO})}{100} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (19)$$

S_0 = DQO afluente (kg/m³).

4.4.7 Concentração final de DBO no efluente

$$DBO_{final} = \frac{X_0 - (X_0 * E_{DBO})}{100} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (20)$$

X_0 = DBO afluente (kg/m³).

4.4.8 Produção de lodo

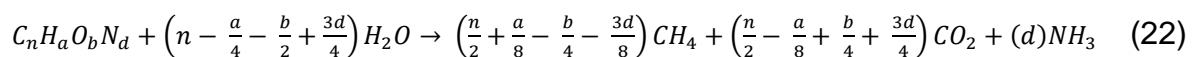
$$P_{lodo} = Y * L_0 \quad (\text{kg/d}) \quad (21)$$

Y (coeficiente de produção de sólidos) = 0,18 kgSST/kgDQOapl;

L_0 (carga afluente média) = DQO_{afluente} * Vazão média.

4.4.9 Produção de biogás

Os constituintes do biogás foram estabelecidos por meio da estimativa da produção de metano a partir da composição química do despejo (Equação 22) (CHERNICHARO, 1997).



A porcentagem de cada constituinte foi adotada conforme Cassini (2003), sendo estas 75% CH₄; 24,5% CO₂ e 0,5% NH₃. Na determinação da quantidade de biogás produzido no reator UASB, utilizou-se a Equação 23 para encontrar a vazão de metano, e por fim, a Equação 24 (CHERNICHARO, 1997).

$$Q_{CH_4} = \frac{Q_{méd} * [(S_0 - S) - (Q_{méd} * Y_{obs} * S_0)]}{\frac{P * K_{DQO}}{[R * (273 + T)]}} \quad (\text{m}^3/\text{d}) \quad (23)$$

$Q_{méd}$ = Vazão média (m³/d);

S_0 = DQO afluente (kg/m³);

S = DQO remanescente (kg/m³);

Y_{obs} = Coeficiente de produção de sólido em termos de DQO (0,21 kgDQO_{lodo}/kgDQO_{apl});

P (pressão atmosférica) = 1 atm;

K_{DQO} = DQO correspondente a 1mol de CH₄ (64gDQO/mol);

R (constante dos gases ideais) = 8,3144621;

T (temperatura operacional no reator) = 55°C

$$Q_{biogás} = \frac{Q_{CH_4}}{0,75} \quad (\text{m}^3/\text{d}) \quad (24)$$

Q_{CH_4} = Vazão de metano produzida.

4.5 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA (η)

Após a determinação da quantidade produzida de biogás e lodo, e, utilizando o balanço de massa (Equação 25) determinou-se a massa da vinhaça tratada que sai do reator.

$$\frac{dM}{dt} = \sum m_{vinhaça} + \sum m_{vinhaça \text{ tratada}} + \sum m_{biogás} + \sum m_{lodo} \quad (\text{kg}) \quad (25)$$

Fez-se necessário aplicar a Equação 26, para que o valor de exergia química encontrada na vinhaça, vinhaça tratada, biogás e lodo+irreversibilidades, ficasse em termos de Joules, sendo assim possível somar a exergia destruída no trocador de calor para o cálculo da eficiência (Equação 27).

$$\psi_i = m_i * \psi_{Qi} \quad (\text{kJ}) \quad (26)$$

ψ_i = Exergia do componente;

m_i = Massa do componente;

ψ_{Qi} = Exergia química do componente.

$$\eta = \frac{\psi_{saída}}{\psi_{entrada}} \quad (27)$$

4.5.1 Cálculo da Taxa total de poluição

Além da eficiência exergética, outro índice utilizado no trabalho para verificação da viabilidade ambiental do processo foi a Equação 28. A taxa total de poluição foi determinada em casos com ou sem a utilização de biogás como produto útil.

$$R_{pol} = \frac{\psi_{perdida} + \psi_{desativada}}{\psi_{produto}} \quad (28)$$

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 SISTEMA DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA

O dimensionamento de cada módulo dos cinco reatores de tratamento proposto foi:

- Volume do reator: 3000 m³;
- Área do reator: 600 m²;
- Largura do reator: 17 m;
- Comprimento do reator: 35 m;
- Eficiência da remoção de DQO: 78%;
- Eficiência da remoção de DBO: 86%;
- Concentração final de DQO no efluente: 9,8 kg/m³;
- Concentração final de DBO no efluente: 1,8 kg/m³;
- Produção de lodo: 118800 kg/d;
- Produção de biogás: 209626 m³/d.

5.2 EXERGIA DA VINHAÇA E BIOGÁS

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os valores de exergia encontrados em trabalhos para o efluente retratado na pesquisa. A partir da análise comparativa, pode-se validar o método utilizado para o cálculo, visto que, os valores mais recentes se mostram próximos.

Tabela 4: Comparação entre os valores de exergia da vinhaça.

Trabalhos comparados	ψ (KJ/kg)	Ano
Este trabalho	668,6	2018
Nakashima	719,2	2018
Barrera <i>et. al</i>	690,9	2016
Palacios-Bereche <i>et. al</i>	443	2013

Fonte: Autoria própria (2018).

Os diferentes valores de exergia se explicam por conta da diversificada composição deste efluente, como também a metodologia de análise utilizada para o cálculo.

Nakashima (2018) assumiu a composição baseando-se em Barrera (2016), onde considerou a presença de algumas substâncias orgânicas, bem como sua fórmula e massa molar, e empregou o método de contribuição de grupos no *software Aspen Plus* para demonstrar a aplicação do método exergético na valorização de resíduos orgânicos por meio da produção de biogás.

Barrera *et. al* (2016) realizaram uma avaliação de ciclo de vida a fim de comparar duas disposições de vinhaça, lagoa facultativa e digestão anaeróbia para produção de biogás, não deixando claro a composição da vinhaça analisada e relatando que o cálculo foi realizado por contribuição de grupos.

Palacios-Bereche *et. al* (2013) consideraram a vinhaça como uma solução de sacarose e glicose, e calculou utilizando uma equação semelhante a Equação 8, distinguindo que a concentração molar foi usada ao invés da atividade para análise exergética de primeira e segunda gerações integradas produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

As Tabelas 5 e 6, demonstram a exergia química da vinhaça *in natura* e vinhaça tratada, calculadas a partir da Equação 8, respectivamente.

Tabela 5: Cálculo da exergia associada à vazão afluyente no UASB.

Espécie química	Afluyente (mol L ⁻¹)	X _i (mol mol ⁻¹)	ψ química específica (KJ mol ⁻¹)	$\sum_i x_i(\mu_i - \mu_{i0})$ (KJ mol ⁻¹)	$RT_0 \sum_i x_i \ln(a_i)$ (KJ mol ⁻¹)	ψ química molar na mistura (KJ mol ⁻¹)
DQO	0,02375	0,10902	25191,88	2746,48	-1,112	2745,36
Cálcio	0,01946	0,08932	717,40	64,08	-0,965	63,11
Ferro	0,00039	0,00181	377,74	0,68	-0,039	0,64
Fósforo	0,00226	0,01037	859,60	8,92	-0,174	8,74
Magnésio	0,02881	0,13221	626,71	82,86	-1,287	81,57
Manganês	0,00022	0,00100	483,24	0,48	-0,023	0,46
Nitrogênio	0,04643	0,21309	483,24	102,98	-1,788	101,19
Potássio	0,09463	0,43432	371,52	161,36	-2,800	158,56
Sódio	0,00174	0,00799	343,83	2,75	-0,139	2,61
Zinco	0,00011	0,00049	1370,80	0,67	-0,012	0,65
Cobre	0,00008	0,00038	1977,70	0,74	-0,010	0,73
TOTAL	0,21788	1,00000		3171,99	-8,348	3163,64

Fonte: Autoria própria (2018).

Analisando a tabela podemos observar que a DQO contribui em cerca de 87%, do valor final da exergia encontrada na vinhaça. Com exceção do Potássio (5%), Nitrogênio (3%), Magnésio (3%) e Cálcio (2%), as demais substâncias presentes na vinhaça não apresentam um valor significativo de contribuição final na exergia.

Tabela 6: Cálculo da exergia associada à vazão efluente no UASB.

Espécie química	Efluente (mol L ⁻¹)	X _i (mol mol ⁻¹)	ψ química específica (KJ mol ⁻¹)	$\sum_i x_i(\mu_i - \mu_{i0})$ (KJ mol ⁻¹)	$RT_0 \sum_i x_i \ln(a_i)$ (KJ mol ⁻¹)	ψ química molar na mistura (KJ mol ⁻¹)
DQO	0,00007	0,00128	25191,88	32,21	-0,033	32,18
Cálcio	0,00399	0,07272	717,40	52,17	-1,098	51,07
Ferro	0,00018	0,00326	377,74	1,23	-0,077	1,16
Fósforo	0,00161	0,02941	859,60	25,28	-0,518	24,76
Magnésio	0,01399	0,25489	626,71	159,74	-2,978	156,77
Manganês	0,00011	0,00199	483,24	0,96	-0,050	0,91
Nitrogênio	0,00714	0,13012	483,24	62,88	-1,756	61,13
Potássio	0,02558	0,46592	371,52	173,10	-4,664	168,43
Sódio	0,00217	0,03962	343,83	13,62	-0,663	12,96
Zinco	0,00002	0,00032	1370,80	0,43	-0,009	0,42
Cobre	0,00003	0,00046	1977,70	0,91	-0,013	0,89
TOTAL	0,05489	1,00000		522,54	-11,859	510,69

Fonte: Autoria própria (2018).

Nesta nova análise, a maior contribuição no valor final encontrado é referente ao Potássio (33%) e Magnésio (31%). As demais substâncias representativas são: Nitrogênio (12%), Cálcio (10%), DQO (6%), Fósforo (5%) e Sódio (3%).

Na Tabela 7 está representada a exergia química calculada para o biogás produzido.

Tabela 7: Exergia do biogás.

Espécie química	Efluente (mol L ⁻¹)	X _i (mol mol ⁻¹)	ψ química específica (KJ mol ⁻¹)	$\sum_i x_i(\mu_i - \mu_{i0})$ (KJ mol ⁻¹)	$RT_0 \sum_i x_i \ln(a_i)$ (KJ mol ⁻¹)	ψ química molar na mistura (KJ mol ⁻¹)
CH ₄	0,02838	0,750	831,20	623,40	-7,289	616,11
CO ₂	0,00927	0,245	19,48	4,77	-3,129	1,64
NH ₃	0,00019	0,005	377,90	1,69	-0,117	1,57
TOTAL	0,03784	1,000		6,29,86	-10,535	619,33

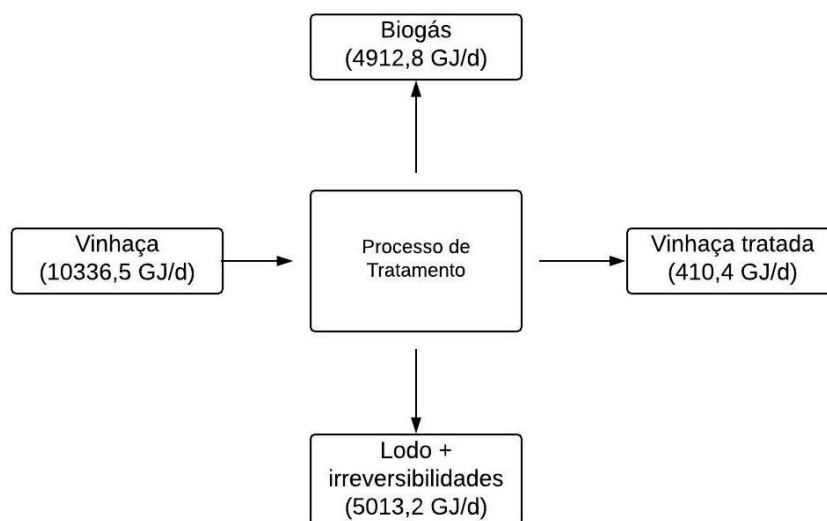
Fonte: Autoria própria (2018).

Como no dimensionamento do UASB o resultado da produção diária de biogás é dada por m³/dia, utilizou-se da densidade (1,2 kg/m³) para assim obter o biogás em quilograma (251.551,6 kg/dia), valor este utilizado no balanço de massa

para encontrar a massa de efluente tratado (15.094.648,4 kg/dia) e as irreversibilidades do sistema (UNIDO, 2018). A taxa de biogás produzida, em litros, por litro de vinhaça foi de 14, valor semelhante ao encontrado por Menezes (2015), 13,6.

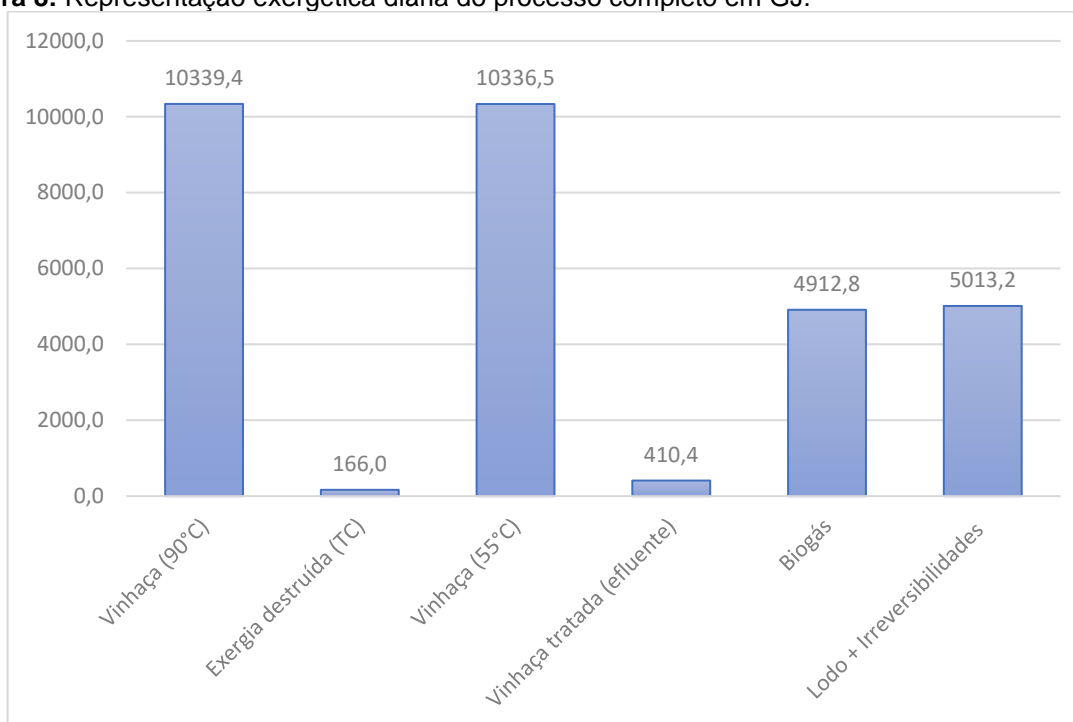
Após o tratamento no reator, o valor final da exergia do efluente diferiu em 83% da exergia afluente. Esta diferença se deu porque parte da exergia contida na vinhaça foi transferida para o biogás e outra parte se perdeu no lodo mais irreversibilidades do processo (Figura 7).

Figura 7: Fluxograma do balanço Exergético.



Fonte: Autoria própria (2018).

Vale ressaltar que a exergia perdida durante o resfriamento não está representada no Balanço Exergético da Figura 7, pois o mesmo retrata somente o processo de tratamento do efluente no UASB. A exergia contida na vinhaça que entra no trocador de calor a 90°C é de 10.339,4 GJ/d, 2,9 GJ/d a mais que na vinhaça que sai a 55°C. Esta perda está representada na exergia destruída do trocador (166 GJ/d) (Figura 8).

Figura 8: Representação exergetica diária do processo completo em GJ.

Fonte: Autoria própria (2018).

5.3 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

Na Tabela 8 estão descritos os valores encontrados da eficiência exergetica do trabalho proposto em comparação com o trabalho utilizado para verificação e validação da metodologia aplicada.

Tabela 8: Comparação da eficiência exergetica do tratamento da vinhaça em UASB¹ com os valores encontrados para tratamento de esgoto por Bejarano² (2009).

Considerações	Processo	η
Efluente Tratado	Vinhaça tratada em reator UASB ¹	0,040
	Esgoto tratado em RAFA – Lagoa Facultativa ²	0,054
Efluente Tratado + Biogás	Vinhaça tratada em reator UASB ¹	0,515
Efluente	Esgoto tratado em RAFA – Lagoa	0,983
Tratado+Biogás+Lodo	Facultativa ²	

Fonte: Autoria própria (2018).

Percebe-se que a eficiência cresce significativamente com o aumento dos produtos úteis que são considerados nas duas metodologias. Isso se deve ao fato de que ao se aproveitar adequadamente todos os resíduos gerados no processo, este

agrega valor em forma de energia, fertilizante e/ou diminuição na demanda de mais recursos para uma mesma quantidade produzida.

Além do mais, considerando que 1 m³ de biogás produz aproximadamente 6,9 kWh de eletricidade, o biogás produzido diariamente neste trabalho (209.626 m³/d) renderia em torno de 1.446.421,7 kWh, podendo este ser incorporado na matriz energética do setor sucroalcooleiro e tornando a utilização do bagaço insumo para produção do etanol de segunda geração (MAIA et. al, 2014; LIMA e PASSAMANI, 2012).

5.4 TAXA TOTAL DE POLUIÇÃO

A taxa total de poluição encontrada, considerando apenas o efluente tratado como um produto, foi 12,21. Este valor está abaixo do encontrado por Mora e Junior (2004) nas plantas de tratamento de esgoto de Parque Novo Mundo (47,8) e Barueri (85,8). Este valor significa que durante o tratamento ambos os processos causam emissões e resíduos que produzem um grande impacto no meio ambiente.

Entretanto, ao considerar o biogás também como um produto útil, a taxa total de poluição passou a ser 0,94. O valor encontrado no tratamento do Parque Novo Mundo e Barueri foi de 0, sendo que ambos consideraram o biogás e o lodo como produto útil. Como na proposta deste trabalho o lodo não foi considerado um produto e sim somado as irreversibilidades do processo, o valor calculado está pouco acima do encontrado nas estações de tratamento de esgoto, mas ainda se encontra abaixo de 1, e, por tanto, este processo apresenta um impacto ambiental que é função das limitações tecnológicas dos processos de conversão de energia.

6. CONCLUSÃO

Com a análise dos resultados, pode-se perceber que os valores exergéticos da vinhaça estão próximos de Nakashima (2018) e Barrera *et. al* (2016), assim, o objetivo principal foi alcançado e possibilitou o sucesso da aplicação desta proposta de metodologia utilizada para o cálculo da exergia da vinhaça.

Esta análise se torna importante em um processo devido ao método de análise exérgica superar as limitações da Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica, leis de conservação de energia e entropia. As Leis de conservação nos apresentam um valor ideal do processo, não considerando todas as perdas energéticas existentes e que são consideradas nas equações de exergia, assim, o valor resultante da exergia é o valor real do processo. Neste contexto, há a indicação da localização da degradação da energia em um processo e também sua eficiência (exergia perdida/exergia produzida) podendo, portanto, melhorar a operação ou a tecnologia. Neste trabalho, a degradação se deu por conta do resfriamento térmico da vinhaça no trocador de calor, o lodo gerado no reator durante a biodigestão e limitações tecnológicas dos processos de conversão de energia que causam irreversibilidades no sistema.

O aumento na eficiência exérgica tem como consequência uma diminuição no consumo de recursos e, por conseguinte, uma redução dos rejeitos e das emissões desses ao ambiente, o que se traduz em uma melhora no desempenho ambiental desses processos.

Além disso, os resultados demonstram que a digestão anaeróbia da vinhaça produz uma quantidade promissora de biogás, e, considerando as diversas utilizações para o biogás, cogeração (eletricidade e calor), injeção na rede de gás e uso como combustível veicular, este se torna um produto de grande valia (NAKASHIMA, 2018).

Contudo, ressalta-se que esta análise exérgica será mais proveitosa quando os demais processos de reuso e tratamento da vinhaça também tiverem uma análise exérgica avaliada, a fim de poder traçar um estudo comparativo e um mecanismo classificatório que melhor atende na recuperação exérgica deste efluente.

REFERÊNCIAS

ADIGA, S.; RAMYA, R.; SHANKAR, B. B.; PATIL, J. H.; GEETHA, C. R. Kinetics of anaerobic digestion of water hyacinth, poultry litter, cow manure and primary sludge: A comparative study. **International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering (IPCBE)**, v. 42, p. 73-78, 2012. Disponível em: <<http://www.ipcbee.com/vol42/015-ICBEM2012-C00002.pdf>>. Acesso em: 5 de janeiro de 2018.

ANDRADE, E. T. de; CARVALHO, S. R. G. de; SOUZA, L. F. de. Programa do proálcool e o etanol no Brasil. **Engevista**, v. 11, n. 2, p. 127-136, 2009. Disponível em: <<http://www.uff.br/engevista/seer/index.php/engevista/article/view/236/138>>. Acesso em: 18 de agosto de 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustível**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>>. Acesso em: 8 de setembro de 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustível**. Rio de Janeiro, 2016a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2441-anuario-estatistico-2016>>. Acesso em: 12 de setembro de 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **Etanol**. 2016b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 20 de maio de 2017.

ARAUJO, Geraldo Jose Ferraresi de; OLIVEIRA, Sonia Valle Walter Borges de. Vinhaça - Conceito, desafios e oportunidades: uma revisão bibliográfica. **XXIII SIMPÓSIO de engenharia de produção**. 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Gerado_Araujo/publication/311646896_VINHAÇA_CONCEITO_DESAFIOS_E_OPORTUNIDADES_UMA_REVISÃO_BIBLIOGRÁFICA/links/5851f60808aef7d030a2a23c.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2017.

BARBOSA, K. de P.; GONÇALES, C; LIMA, D. A. L. L. Impacto da utilização da vinhaça para adubação de cana-de-açúcar. **Jornada Acadêmica da UEG campus Santa Helena**, v. 5, n. 1, 2016. Disponível em: <<http://www.anais.ueg.br/index.php/jaueg/article/view/6316/3969>>. Acesso em: 22 de agosto de 2017.

BARRERA, E. L.; ROSA, E.; SPANJERS, H.; ROMERO, O.; MEESTER, S. De.; DEWULF, J. A comparative assessment of anaerobic digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment: life cycle assessment and exergy analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 459-471, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615018260>>. Acesso em: 18 de setembro de 2017.

BARROS, Valciney Gomes de. **Conversão anaeróbia de vinhaça e melão em reatores UASB inoculados com lodo granulado**. 2013. 87 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2013.

BEJAN, A.; TSATSARONIS, G.; MORAN, M. 1996. **Thermal Design & Optimization**. Canadá: Copyright by John Wiley & Sons, Inc., 1996.

BEJAN, A. **Advanced engineering thermodynamics**. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 920 p.

BEJARANO, Carlos Humberto Mora. **Avaliação exergoecológica de processos de tratamento de esgoto**. 2009. 147 f. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. São Paulo 2009.

BILGEN, S. The determination of the chemical exergy values of Indonesian biomass and biomass residues. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 8, n. 1, p. 88-93, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/263063037_The_Determination_of_the_Chemical_Exergy_Values_of_Indonesian_Biomass_and_Biomass_Residues>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2018.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; FRIGO, K. D.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J. G.; FRIGO, E. P. Subprodutos gerados na produção de bioetanol: bagaço, torta de filtro, água de lavagem e palhagem. **Revista brasileira de energias renováveis**, v. 4, n. 3, p. 144-166, 2015. Disponível em: <http://revistas.ufpr.br/rber/article/view/44075/pdf_72>. Acesso em: 03 de junho de 2017.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430/2011. **Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005**. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 30 de julho de 2017.

BUDIYONO; SYAICHURROZI, I.; SUMARDIONO, S. Effect of Total Solid Content to Biogas Production Rate from Vinasse. **International Journal of Engineering**, v. 27, n. 2, p. 177-184, 2014. Disponível em: <https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/33630436/IJE_27_%282014%29_177-184.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1515534480&Signature=K9LqLf545MXyfTVWd1frKfMhmQ%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DEffect_of_Total_Solid_Content_to_Biogas.pdf>. Acesso em: 5 de janeiro de 2018.

CAMPOS, C. M. M.; DAMASCENO, L. H. S.; MOCHIZUKI, E. T.; BOTELHO, C. G. Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de manta de lodo (uasb) em escala laboratorial na remoção da carga orgânica de águas residuárias da suinocultura. **Ciência e agrotecnologia**, v. 29, n. 2, p. 390-399, 2005. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Claudio_Milton_Campos/publication/26274210>

4_Performance_evaluation_of_a_lab-scale_upflow_anaerobic_sludge_blanket_reactor_UASB_removing_organic_loading_rate_from_swine_manure/links/540dc1b50cf2f2b29a3a04aa.pdf>. Acesso em: 10 de setembro de 2017.

CANAL BIOENERGIA. Etanol de milho: vantagens e desvantagens. 2016. Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br/aproveitamento-maximo-do-milho/>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2017.

CASSINI, Sérgio Túlio. (Coordenador). **Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de Biogás**. 1ed. Vitória: PROSAB/FINEP, 2003.196p.

CERVI, L. L. **Viabilidade econômico-financeira para implantação de sistemas de esgotamento sanitário em pequenos municípios**. 2014. 88 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Ijuí, 2014.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Princípios básicos do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios**. 2ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997. 380 p.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752-2761, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1300408X#b0165>>. Acesso em: 08 de agosto de 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. São Paulo: CETESB, 2015. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/11/2014/12/DD-045-2015-C.pdf>>. Acesso em: 03 de junho de 2017.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Brasília, 2018. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>>. Acesso em: 2 de novembro de 2018.

CORTEZ, L.; MAGALHAES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2, p. 111, 1992. Disponível em: <http://new.sbpe.org.br/wp-content/themes/sbpe/img/artigos_pdf/v02n02/v02n02a6.pdf>. Acesso em: 10 de setembro de 2017.

D'BASTIANI, Camila. **Aplicação de modelagem multifásica para estudo de biorreatores anaeróbios**. 2017. 210 f. Dissertação de Mestrado – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2017.

DINCER, I.; ROSEN, M.A. **Exergy: Energy, environment and sustainable development**. 2007.

DOMINGUEZ-MANDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 12, p. 1235-1250, 2011. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0734242x10387313>>. Acesso em: 21 de agosto de 2017.

EID, F. Progresso técnico na agroindústria sucroalcooleira. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 29-38, maio 1996. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/160307_072103_000fxg9yki602wyiv80soht9hop7oipu.pdf>. Acesso em: 25 de abril de 2017.

ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MANDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 12, p. 1235-1250, 2011. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0734242x10387313>>. Acesso em: 21 de agosto de 2017.

FARIA, Alexandre Aníbal Antunez. **Fermentação metanogênica mesofílica de melaço e termofílica de vinhaça em reatores UASB**. 2014. 73 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2014.

FRANCISCO, J. P.; FOLEGATTI, M. V.; SILVA, L. B. D.; SILVA, J. B. G.; DIOTTO, A. V. Variations in the chemical composition of the solution extracted from a Latosol under fertigation with vinasse. **Revista Ciência Agronômica**, v. 47, n. 2, p. 229-239, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-66902016000200229&lang=pt>. Acesso em: 21 de agosto de 2017.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. Vinhaça de cana-de-açúcar. Guaíba: Agropecuária, 2000.

FREITAS, D.R.; CAMPOS, J.M.S.; MARCONDES, M.I.; VALADARES FILHO, S.C.; FRANCO, M.O.; MARTINS, E.C.; RODRIGUES, B.M.C.; OLIVEIRA, A.S. Levedura seca integral na alimentação de vacas lactantes. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 67, n. 1, p. 211-220, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-09352015000100211>. Acesso em: 17 de setembro de 2017.

GOIS, Georgia Nayane Silva Belo. **Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios de leito fluidizado**. 2017. 90 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2017.

GRANATO, E. F.; SILVA, C. L. Geração de energia elétrica a partir do resíduo vinhaça. In *Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas, 2002. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022002000200006&script=sci_arttext&lng=pt>. Acesso em: 30 de setembro de 2017.

GURGEL, Marcilio Nogueira do Amaral. **Tecnologia para aproveitamento de resíduos da agroindústria sucroalcooleira como biofertilizante organomineral**

granulado. 2012. 130 f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas/ Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas, 2012.

KOTAS, T.J. **The exergy method of thermal plant analysis**. 1 ed. Grã-Bretanha: Butterworth, 1985.

LEAL, P. M.; CORTEZ, L. A. B.; SILVA, A. N. Avaliação exérgica de processos psicrométricos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 4, n. 3, p. 421-428, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v4n3/v4n3a19.pdf>>. Acesso em: 30 de setembro de 2017.

LEITE, R. C. de C.; LEAL, M. R. LV. O biocombustível no Brasil. **Novos estudos - CEBRAP**, São Paulo, n. 78, p. 15-21, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-33002007000200003&script=sci_arttext&tling=es>. Acesso em: 29 de novembro de 2017.

LIMA, A. C. G.; PASSAMANI, F. C. **Avaliação do potencial energético do biogás produzido no reator UASB da ETE-UFES**. 2012. 106 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Vitória, 2012.

LORA, Electro Eduardo Silva; Osvaldo José Venturini. **Biocombustíveis**. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 1200 p.

LUDOVICE, Maria Tereza Falsetti. **Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático**. 1997. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1997.

LYRA, Marília Regina Costa Castro. **Estudo comparativo da aplicação de vinhaça tratada e in natura em solos sob cultivo de cana-de-açúcar**. 2008. 161 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

MADEJÓN, E.; LÓPEZ, R.; MURILLO, J. M.; CABRERA, F. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 84, n. 1, p. 55-65, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880900001912>>. Acesso em: 8 de outubro de 2017.

MAIA, D. M.; VILLELA, A. C. S.; MACHADO, G. B.; BELINCANTA, J.; ANDRADE, M.; TURKOVICS, F. Amobilidade brasileira como etanol de segunda geração. **Blucher Engineering Proceedings**, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 333-350, 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/engineeringproceedings/simea2014/48.pdf>>. Acesso em: 17 de setembro de 2017.

MAKARYTCHEV, S. V. Environmental impact analysis of ACFB-based gas and power cogeneration. **Energy**, v. 23, n. 9, p. 711-717, 1997. Disponível em: <<https://www->

sciencedirect.ez48.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0360544298000176>. Acesso em: 8 de outubro de 2018.

MALAVOLTA, E.; PIMENTEL-GOMES, F.; ALCARDE, J. C. **Adubos e Adubações**. São Paulo: Nobel, 2002. 198 p.

MARGULIS, S. Vinhoto: poluição hídrica, perspectivas de aproveitamento e interação com o modelo matemático de biomassa. Texto para discussão de energia n.10. Rio de Janeiro: IPEA/INPES, 1982. Disponível em: <<http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/7561>>. Acesso em: 15 de abril de 2017.

MELO, A. de S.; SAMPAIO, Y. de S. B. Impactos dos preços da gasolina e do etanol sobre a demanda de etanol no Brasil. **Revista de Economia Contemporânea**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, p. 57-83, jan./abr. 2014. Disponível em: <http://www.ie.ufrj.br/images/blog/REC_18.1_03.pdf>. Acesso em: 3 de março de 2017.

MENEZES, Rubéria da Silva Caminha de. **Termodinâmica e o uso eficiente de recursos: análise exergética de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar**. 2015. 119 f. Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Brasília, 2015.

MORA, B. C. H.; OLIVEIRA, Jr. S. Exergy Efficiency as a Measure of the Environmental Impact of Energy Conversion Processes in *17th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization and Environmental Impact of Energy Systems- ECOS 2004*, Guanajuato, Mexico, p. 423-431, 2004. Disponível em: <http://www.abcm.org.br/anais/encit/2004/artigos/symp_environ/CIT04-0126.pdf>. Acesso em: 31 de outubro de 2018.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115000337>>. Acesso em: 15 de agosto de 2017.

MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P.E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense? **Applied energy**, v. 113, p. 825-835, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913005849>>. Acesso em: 18 de agosto de 2017.

NAKASHIMA, Rafael Nogueira. **Avaliação exergética da geração e uso de biogás no setor sucroenergético**. 2018. 140 f. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018.

NOVA CANA. Benefícios em usar etanol. 2018. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/beneficios>>. Acesso em: 18 de outubro de 2018.

NOVA CANA. Curiosidades sobre o etanol. 2017. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/curiosidades/>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2017.

O'FLAHERTY, V.; COLLINS, G.; MAHONY, T. The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. **Reviews in Environmental Science and BioTechnology**, v. 5, n. 1, p. 39-55, 2006. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11157-005-5478-8>>. Acesso em: 8 de outubro de 2017.

OLIVEIRA, A. K. C.; COSTA, J. M. S. da.; CASTRO, L. F. A. Gasolina x Etanol: influência nos motores dos automóveis flex. **RUnPetro**, v. 2, n. 2, p. 59-66, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.unp.br/index.php/runpetro/article/view/679/450>>. Acesso em: 11 de setembro de 2017.

OLIVEIRA, B. G. de; CARVALHO, J. L. N.; CERRI, C. E. P.; CERRI, C. C.; FEIGL, B. J. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma**, v.200, p.77-84, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706113000487>>. Acesso em: 8 de outubro de 2017.

ORTIZ, P. S.; FLÓREZ-ORREGO, D. Exergy, Concepts and Application (Exergia, Conceituação e Aplicação) in book: Seminars USP - Advanced Thermodynamics, Edition: 2, 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/276266768_Exergy_Concepts_and_Application_Exergia_Conceituacao_e_Aplicacao>. Acesso em: 20 de setembro de 2018.

PALACIOS-BERECHÉ, R.; MOSQUEIRA-SALAZAR, K. J; MODESTO, M.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; SERRA, L. M.; LOZANO, M. A. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 62, p. 46–61, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544213003940>>. Acesso em: 18 de outubro de 2018.

PELLEGRINI, Luiz Felipe. **Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade**. 2009. 349 f. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

PRASAD, Majeti Narasimha Vara; SHIH, Kaimin. Environmental materials and waste: Resource recovery and pollution prevention. **Academic Press**, p. 725, 2016.

RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M. D.; GUILHERME, L. R. G.; JULIÃO, L. G. F. Lead sorption and leaching from an Inceptisol sample amended with sugarcane vinasse. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 4, p. 441-447, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-90162010000400011&script=sci_arttext>. Acesso em: 8 de outubro de 2017.

RIGHETTI, Sabine. Etanol brasileiro pode substituir 10% da gasolina mundial em 2025. **Inovação Uniemp**, Campinas, v. 3, n. 3, junho 2007. Disponível em:

<http://inovacao.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1808-23942007000300010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 18 de novembro de 2016.

SANTOS, D. H.; TIRITAN, C. S.; FOLONI, J. S. S; FABRIS, L. B. Produtividade de cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. **Pesquisa Agropecuária Tropical (Agricultural Research in the Tropics)**, Goiânia, v. 40, n. 4, p. 454-461, out./dez. 2010. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/html/2530/253019677002/>> Acesso em: 9 de setembro de 2017.

SAWATDEENARUNAT, C.; NGUYEN, D.; SURENDRA, K.C; SHRESTHA, S. RAJENDRAN, K.; OECHSNER, H.; XIE, L.; KHANAL, S. K. Anaerobic biorefinery: Current status, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 304–313, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416303686>>. Acesso em: 20 de setembro de 2018.

SILVA, Gaspar Antônio da. **Avaliação das tecnologias de disposição de vinhaça de cana de açúcar quanto ao aspecto de desenvolvimento ambiental e econômico**. 2011. 208 f. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

SILVA, Ana Beatriz Escórcio Tavares. **Análise da degradação de um solo do distrito federal em contato com gasolina comum**. 2013. 98 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro Universitário de Brasília. Brasília, 2013.

SOUZA, R. F.; RAILSBACK, L. B. Uma tabela periódica dos elementos e seus íons para cientistas da Terra. **Terra Didática**, v. 8, n. 2, p. 73-82 2012. Disponível em: <<https://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/v8-2/pdf82/75-Raquel.pdf>>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.

STARR, K.; GABARREL, X.; VILLALBA, G.; TALENS, L.; LOMBARDI, L. Life cycle assessment of biogas up grading technologies. **Waste Management**, v. 32, p.991-999, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1100586>>. Acesso em: 22 de agosto de 2017.

SYAICHURROZI, I. Review–Biogas Technology to Treat Bioethanol Vinasse. **Waste Technology**, v. 4, n. 1, p. 16-23, 2016. Disponível em: <<http://www.ejournal.undip.ac.id/index.php/wastech/article/view/11057/pdf>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2017.

SYAICHURROZI, I.; BUDIYONO; SUMARDIONO, S. Predicting Kinetic Model of Biogas Production and Biodegradability Organic Materials: Biogas production from Vinasse at Variation of COD/N. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 390-397, 2013. Disponível em: <<https://www-sciencedirect-com.ez48.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0960852413015204?via%3Dihub>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2018.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy analysis of thermal,**

chemical, and metallurgical processes. New York: Hemisphere, 1988. 332 p.

SZARGUT, Jan. **Exergy method: technical and ecological applications.** 18. WIT press, 2005.

SZYMANSKI, M.S.E.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W.N. Biodigestão anaeróbica da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso. **Semina Ciências Agrárias**, v. 31, n. 4, p. 901–912, 2010. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/html/4457/445744098011/>>. Acesso em: 22 de agosto de 2017.

TAI, S; MATSUSHIGE, K; GODA, T. Chemical Exergy of Organic Matter in Wastewater. **International Journal Environmental Studies**, vol. 27, n. 3-4, p. 301-315, 1986.

UCHOA, T. B.; BENEDUZZI, A. H.; MASHIBA, M. H. da. S. MAIA, C. R. M.; RAMOS, R. A. V. Análise termodinâmica e termoeconômica de uma usina sucroalcooleira que produz excedente de bagaço para comercialização. **Proceedings of the 6. Encontro de energia no meio rural**, 2006, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100014&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 25 de novembro de 2016.

UNIDO - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Programa de capacitação em energias renováveis.** 2018. Disponível em: <<http://www.renenergyobservatory.org/br/programa-de-capacitacao/o-biogas.html>>. Acesso em 10 de outubro de 2018.

VIEIRA, Admilson Lopes. **Análise exergoeconômica de indústrias sucroenergéticas com relação à cogeração e ao uso de utilidades.** 2014. 97 f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2014.

WAACK, R.S.; NEVES, M. F. Competitividade do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar. **Competitividade no agribusiness brasileiro**, São Paulo, coordenação: Farina, E.M.M.Q. & Zilbersztajn. IPEA, PENSA, USP. V.5, 1998. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Vol_V_CANAparte1_000fxg2yfra02wyiv80soht9hnddhjbd.pdf>. Acesso em: 10 de setembro de 2017.

XAVIER, Terezinha Ferreira. **Vinhaça in natura e biodigerida concentrada: efeitos nas características químicas e bioquímicas do solo e no crescimento inicial da cana-de-açúcar.** 2012. 68 f. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias: Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2012.

ANEXO A

LEGISLAÇÃO PARA DESCARTE DA VINHAÇA

Por muitos anos, as descargas de vinhaça foram realizadas em corpos hídricos, principalmente nos rios localizados perto da cultura da cana-de-açúcar e refinarias de etanol. A carga orgânica do efluente influencia a proliferação de microrganismos que empobrecem o oxigênio dissolvido na água, matam animais e plantas aquáticas, além de diminuir consideravelmente a utilização de corpos de água contaminados para fins potáveis. Ao mesmo tempo, sua descarga em corpos d'água libera um odor desagradável e contribui para a disseminação de doenças endêmicas, como malária, amebíase e esquistossomose (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013).

Os valores da Tabela 3 confirmam a descrição da vinhaça, tendo um alto teor poluente e a impossibilidade de se fazer um descarte inadequado do mesmo em corpos receptores ou até mesmo no solo, como fertilizante, sem que haja um estudo prévio sobre as características físico-químicas da vinhaça, e do solo antes da aplicação e após sua aplicação. Devido a isso, faz-se necessário que as usinas conheçam as legislações que estabelecem diretrizes sobre a correta forma de descartes de efluentes e as aplique.

CONAMA 430/2011

Com a criação da Resolução CONAMA 430/2011 que complementa a Resolução 357/2005 estabeleceu-se condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. O Art.16 apresenta algumas condições cabíveis ao efluente:

I - condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas:
 - 1. óleos minerais: até 20 mg/L;
 - 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;
- f) ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

CETESB

Para uso da vinhaça como fertilizante, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), estipula normas para controle e aplicação na agricultura. As metodologias de análise para esses parâmetros são descritas na CETESB Regulamento P4. 231 de 2005.

Para aplicação no solo, o vinhoto deve ter análises laboratoriais para monitoramentos dos seguintes parâmetros: pH, Nitrogênio nitrato (mg N L-1), Nitrogênio nitrito (mg N L-1), Nitrogênio amoniacal (mg N L-1), Nitrogênio Kjeldhal (mg N L-1), Sódio (mg Na L-1), Cálcio (mg Ca L-1), Potássio (mg K L-1), Sulfato (mg SO₄ L-1), Fósforo total (mg P L-1), Cloreto (mg Cl L-1).

A Norma regula que a aplicação da vinhaça de cana-de-açúcar de acordo com o limite superior da concentração de potássio, não pode exceder 5% da capacidade de troca catiônica (CEC) do solo, a pH 7,0. Devem-se evitar áreas populosas ou nas bacias hidrográficas, devido a seu potencial poluidor e forte odor produzido pela decomposição da vinhaça.

A Equação 29 é utilizada para estimar o volume de vinhaça, que pode ser aplicada ao solo:

$$m^3 \text{ de vinhaça/ha} = [(0,05 * CTC - K_s) * 3744 + 185]/K_{vi} \quad (29)$$

Onde:

0,05 = 5% da CTC.

CTC = Capacidade de Troca Catiônica, expressa em cmolc/dm^3 , dada pela análise de fertilidade do solo realizada por laboratório de análise de solo e utilizando metodologia de análise do solo do Instituto Agrônomo - IAC, devidamente assinado por responsável técnico.

K_s = Concentração de potássio no solo, expresso em cmolc/dm^3 , à profundidade de 0 a 0,80 metros, dada pela análise de fertilidade do solo realizada por laboratório de análise de solo utilizando metodologia de análise de solo do Instituto Agrônomo – IAC, devidamente assinado por responsável técnico.

3744 = Constante para transformar os resultados da análise de fertilidade, expressos em cmolc/dm^3 ou meq/100cm^3 , para kg de potássio em um volume de 01 (um) hectare por 0,80 metros de profundidade.

185 = Massa, em kg, de K_2O extraído pela cultura por hectare, por corte.

K_{vi} = Concentração de potássio na vinhaça, expressa em kg de K_2O/m^3 , apresentada em boletim de resultado analítico, assinado por responsável técnico, resultante da média anual obtida nas análises semanais ou da média obtida nas análises semestrais.

ANEXO B

BALANÇOS REALIZADOS PARA DEDUÇÃO DO BALANÇO DE EXERGIA

BALANÇO DE MASSA (m)

A equação genérica de balanço de massa é apresentada pela Equação (30)

$$\frac{dM}{dt} = \sum m_i + \sum m_g + \sum m_c + \sum m_{ac} \quad (30)$$

\dot{m}_i = Taxa de massa que flui pelo volume de controle (entrada positiva e saídas, negativas);

\dot{m}_g = Taxa de massa gerada no volume de controle;

\dot{m}_c = Taxa de massa consumida no volume de controle;

\dot{m}_{ac} = Taxa de massa acumulada no volume de controle.

Sistemas que não produzem reação química tem os termos de geração e consumo iguais a zero. Em sistemas em regime permanente, tem-se que a derivada da massa em relação ao tempo é zero e as taxas de massa de entrada são iguais a saída e não há acúmulo de massa no sistema.

BALANÇO DE ENERGIA (E)

A 1ª Lei da Termodinâmica para o dado volume de controle é representado pela Equação 31.

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=0}^n \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m}h^\circ - \sum_{out} \dot{m}h^\circ \quad (31)$$

$\frac{dE}{dt}$ = Taxa de entropia em relação ao tempo;

\dot{Q} = Taxa de transferência de calor para o volume de controle;

\dot{W} = Taxa de Trabalho realizado pelo volume de controle;

h° = Energia específica que flui pelo volume de controle.

Entende-se por h° a parcela de entalpia, energia cinética e potencial, conforme Equação 32.

$$h^\circ = h + \frac{v^2}{2} + gz \quad (32)$$

h = Entalpia específica (J/kg);

v = Velocidade média;

g = Aceleração da gravidade;

z = Cota medida em relação a uma referência.

Entende-se por E a parcela de energia interna (U), energia cinética e potencial do sistema.

BALANÇO DE ENTROPIA (S)

O Balanço de energia é importante quando se refere a valores quantitativos, mas nada pode afirmar quanto a qualidade da energia.

Processos reais são irreversíveis, ou seja, possuem perdas energéticas causadas por inúmeros fatores como gradiente de temperatura, espontaneidade de processos e reações, efeitos elétricos e de histerese (BEJAN, *et al.*, 1996) mas estes fatores não podem ser avaliados pelo balanço de energia.

A propriedade entropia é capaz de avaliar estas irreversibilidades para sistemas isolados (sistemas que não trocam massa ou energia com a vizinhança), ou de forma usual, para o sistema e sua vizinhança, como subsistemas. O balanço de entropia está descrito na Equação 32, e a entropia de geração na Equação 33.

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=0}^n \frac{Q_i}{T_i} + \sum \dot{m}_i s_i + Sg \quad (33)$$

$\frac{dS}{dt}$ = Taxa de entropia em relação ao tempo;

s = Entropia específica (J/(kg.K));

Sg = Entropia de geração (J/K).

Rearranjando a Equação 33 em função da entropia de geração:

$$\dot{S}g = \frac{dS}{dt} - \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} - \sum \dot{m}_i s_i + \geq 0 \quad (34)$$

BALANÇO DE EXERGIA (ψ)

O cálculo da exergia total de um produto ou processo (ψ_{tot}) baseia-se em: exergia física (ψ_{ph}), exergia química (ψ_{ch}), exergia elétrica e térmica (ψ_e) e exergia solar (ψ_s) (Equação 35). O ambiente de referência aplicado para este estudo foi definido com uma temperatura de referência de 298,15 K e uma pressão de referência de 1 atm.

$$\psi_{tot} = \psi_{ph} + \psi_{ch} + \psi_e + \psi_s \quad (\text{GJex}) \quad (35)$$

$$\frac{dS}{dt} \cdot T_0 = \frac{dE}{dt} - \sum_{i=1}^n Q_i + w - \sum_{in} \dot{m} h^\circ - \sum_{out} \dot{m} h^\circ + T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} + T_0 \left[\sum_{in} \dot{m} s - \sum_{out} \dot{m} s + Sg \right]$$

$$W = \frac{d}{dt} (ST_0 - E) + \sum_{i=1}^n \left(Q_i - T_0 \frac{Q_i}{T_i} \right) + \sum_{in} (\dot{m} h_0 - T_0 \dot{m} s)$$

$$\dot{W} = - \frac{d}{dt} (E - T_0 S) + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + \sum_{in} \dot{m} (h_0 - T_0 s) - \sum_{out} \dot{m} (h_0 - T_0 s) - T_0 \dot{S}g \quad (36)$$

De acordo com a 2ª Lei da termodinâmica, $Sg \geq 0$. Portanto, para um trabalho ser reversível, a Equação 36 transforma-se em:

$$\dot{W}_{rev} = - \frac{d}{dt} (E - T_0 S) + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + \sum_{in} \dot{m} (h_0 - T_0 s) - \sum_{out} \dot{m} (h_0 - T_0 s) \quad (37)$$

Rearranjando as Equações 36 e 37, obtém-se:

$$\dot{W} = \dot{W}_{rev} - T_0 \dot{S}g \quad (38)$$

\dot{W}_{rev} = Trabalho reversível;
 T_0 = Temperatura no estado morto;
 $\dot{S}g$ = Taxa de entropia de geração.

Pela 2ª Lei

$$\dot{W}_{rev} - \dot{W} = -T_0\dot{S}g \geq 0 \quad (39)$$

\dot{W} = Trabalho realizado pelo volume de controle;
 T_0 = Temperatura no estado morto;
 $\dot{S}g$ = Taxa de entropia de geração.

Logo, $\dot{W}_{rev} \geq \dot{W}$.

Se $\dot{W}_{rev} \neq \dot{W} \rightarrow W_{perdido} = T_0\dot{S}g$, o trabalho perdido ou destruído está diretamente relacionado com a geração de entropia de sistemas irreversíveis, conseqüentemente, quanto maior Sg , menor será o W . O trabalho perdido, independente da consideração de sinal, será sempre positivo.

Por meio do limite reversível, é possível avaliar o limite superior para a taxa de trabalho que o sistema é capaz de produzir. Para saber se o trabalho reversível está sendo liberado inteiramente para consumo, deve-se considerar:

- O reservatório de pressão atmosférica P_0 como sendo parte do ambiente;
- O sistema considera ΔV pela pressão do reservatório.

Com essas duas considerações, a fração de trabalho é transferida para a atmosfera na forma de $P_0 \frac{dV}{dt}$, e o trabalho útil (exergia) restante é dado por:

$$\psi = \dot{W} - P_0 \frac{dV}{dt} \quad (40)$$

P_0 = Pressão no estado morto;
 $\frac{dV}{dt}$ = Taxa do volume pelo tempo.

Substituindo a Equação 40 na Equação 36.

$$\psi = -\frac{d}{dt}(E - T_0S) + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + \sum_{in} \dot{m}(h_0 - T_0s) - \sum_{out} \dot{m}(h_0 - T_0s) - T_0\dot{S}g - P_0 \frac{dV}{dt} \quad (41)$$

Rearranjando:

$$\psi = -\frac{d}{dt}(E + P_0V - T_0S) + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + \sum_{in} \dot{m}(h_0 - T_0s) - \sum_{out} \dot{m}(h_0 - T_0s) - T_0\dot{S}g \quad (42)$$

Para sistemas em escoamento, $P_0 \frac{dV}{dt}$ está ausente e $\psi = \dot{W}$ para a maioria dos processos.

No limite da reversibilidade, a Equação 40 torna-se:

$$(\psi)_{rev} = \dot{W}_{rev} - P_0 \frac{dV}{dt} \quad (43)$$

Substituindo a Equação 39 em 41.

$$(\psi)_{rev} = -\frac{d}{dt}(E - T_0S) + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + \sum_{in} \dot{m}(h_0 - T_0s) - \sum_{out} \dot{m}(h_0 - T_0s) - P_0 \frac{dV}{dt} \quad (44)$$

Rearranjando temos a equação do balanço de exergia:

$$\frac{d(\psi)_{rev}}{dt} = -\frac{d(E + P_0V - T_0S)}{dt} + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i + \sum_{in} \dot{m}(h^\circ - T_0s) - \sum_{out} \dot{m}(h^\circ - T_0s) \quad (45)$$

ANEXO C

STANDARD CHEMICAL EXERGY

 $(T_r = 298.15 \text{ K}, p_n = 101.325 \text{ kPa})$

Source: Szargut, J., Egzergia. Poradnik obliczania i stosowania, Wydawnictwo Politechniki Shlaskej, Gliwice 2007.

Substance	State	Molecular mass	Enthalpy of devaluation	Standard chemical exergy
		M, kg/kmol	D° , kJ/mol	$e_{x,ch}^\circ$, kJ/mol
Al	s	26.9815	930.9	795.7
Al ₄ C ₃	s	143.959	4694.51	4216.2
AlCl ₃	s	133.3405	467.18	352.2
Al ₂ O ₃	s. α corundum	101.9612	185.69	15.0
Al ₂ O ₃ •H ₂ O	s. boermite	119.9765	128.35	9.4
Al ₂ O ₃ •3H ₂ O	s. gibbsite	156.0072	24.13	24.1
Al ₂ S ₃	s	150.155	3313.81	2705.3
Al ₂ (SO ₄) ₃	s	342.148	596.80	344.3
Al ₂ SiO ₅	s. andalusite	162.046	28.03	9.2
Al ₂ SiO ₅	s. kyanite	162.046	25.94	12.9
Al ₂ SiO ₅	s. sillimanite	162.046	0	15.3
Al ₂ SiO ₅ •(OH) ₄	s. kaolinite	258.1615	68.25	12.0
3Al ₂ O ₃ •2SiO ₂	s. mullite	426.0536	630.11	63.2
Ba	s. II	137.34	747.77	775.1
BaCO ₃	s. II	197.35	-75.18	53.3
BaCl ₂	s	208.25	48.69	88.7
BaO	s	153.34	194.15	252.0
BaO ₂	s	169.34	113.38	196.7
Ba(OH) ₂	s	171.36	45.93	160.3
BaS	s	169.40	1012.88	929.0
BaSO ₄	s. barite	233.40	0	30.7
C	s. graphite	12.01115	393.509	409.87
C	s. diamond	12.01115	395.406	412.77
CCl ₄	l	153.823	578.95	472.7
C ₂ N ₂	g. cyanogen	52.0357	1096.14	1118.1
CH ₄	g. methane	16.04303	802.3	831.2
C ₂ H ₆	g. ethane	30.0701	1427.8	1495.0
C ₃ H ₈	g. propane	44.172	2045.4	2152.8
C ₄ H ₁₀	g. n-butane	58.1243	2658.4	2804.2
C ₅ H ₁₂	g. n pentane	72.1514	3274.4	3461.3
C ₂ H ₄	g. ethylene	28.0542	1323.1	1360.3
C ₃ H ₆	g. propylene	42.0813	1927.7	2002.7
C ₂ H ₂	g. acetylene	26.0382	1255.6	1265.0
C ₆ H ₆	g. benzene	78.1147	3171.6	3301.3
C ₆ H ₆	l. benzene	78.1147	3137.7	3296.2

<i>Substance</i>	<i>State</i>	<i>Molecular</i>	<i>Enthalpy of</i>	<i>Standard</i>
		<i>mass</i>	<i>devaluation</i>	<i>chemical</i>
		M, kg/kmol	D° , kJ/mol	$e^{\circ}_{x,ch}$, kJ/mol
C ₇ H ₈	l. methylbenzene	92.1418	3736.4	3928.3
C ₈ H ₁₀	l. ethylbenzene	106.1689	4347.7	4584.8
C ₁₀ H ₈	s. naphthalene	128.1753	4984.2	5251.1
C ₁₄ H ₁₀	s. anthracene	178.2358	6850.9	7212.6
CH ₂ O ₂	l. formic acid	46.0259	213.0	291.3
C ₂ H ₆ O	l. ethylalcohol	46.0695	1235.9	1356.9
C ₂ H ₄ O ₂	l. acetic acid	60.0529	786.6	907.2
C ₃ H ₆ O	l. acetone	58.0807	1659.6	1797.3
C ₆ H ₆ O	s. phenol	94.1141	2925.9	3126.2
C ₂ H ₂ O ₄	s. oxalic acid	90.0358	202.7	367.9
CH ₄ ON ₂	s. urea	60.0558	544.7	688.6
CO	g	28.0105	282.984	274.71
CO ₂	g	44.0095	0	19.48
CS ₂	l	76.139	2934.09	1694.3
Ca	s. II	40.08	813.57	729.5
CaC ₂	s	64.10	1541.18	1484.6
CaCO ₃	s. aragonite	100.09	0	16.3
CaCO ₃ •MgCO ₃	s. dolomite	184.411	0	32.2
CaCl ₂	s	110.99	178.21	105.0
CaFe ₂ O ₄	s	215.77	161.07	121.1
Ca ₂ Fe ₂ O ₄	s	271.85	321.00	212.2
Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	s. tremolite	812.41	425.49	79.7
Ca(NO ₃) ₂	s	164.0898	-124.90	-1.0
CaO	s	56.08	178.44	127.3
CaO•Al ₂ O ₃	s	158.04	351.66	123.1
CaO•2Al ₂ O ₃	s	260.00	541.71	138.8
3CaO•Al ₂ O ₃	s	270.20	716.72	382.6
12CaO•7Al ₂ O ₃	s	1386.68	3415.71	1546.7
CaO•Al ₂ O ₃ •SiO ₂	s. anortite	218.125	273.92	66.0
Ca(OH) ₂	s	74.09	69.04	70.8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	s. α	310.18	0	37.3
CaS	s	72.14	1056.57	861.7
CaSO ₄	s. anhydrite	136.14	104.88	25.3
CaSO ₄ •1/2H ₂ O	s. α	145.15	83.16	29.2
CaSO ₄ •2H ₂ O	s. gypsum	172.17	0	25.7

<i>Substance</i>	<i>State</i>	<i>Molecular mass</i>	<i>Enthalpy of devaluation</i>	<i>Standard chemical exergy</i>
		M, kg/kmol	D° , kJ/mol	$e^{\circ}_{x,ch}$, kJ/mol
CaSiO ₃	s. volastonite	116.16	90.24	40.7
Ca ₂ SiO ₄	s. β	172.4	232.28	129.9
Ca ₃ SiO ₅	s	282.2	424.94	271.1
Cd	s. α	112.40	357.10	293.8
Cd	s. v	112.40	356.51	293.2
CdCO ₃	s	172.41	0	40.2
CdCl ₂	s	183.31	126.04	73.4
CdO	s	128.40	98.95	67.3
Cd(OH) ₂	s	146.41	38.26	59.5
CdS	s	144.46	920.60	746.9
CdSO ₄	s	208.46	149.24	88.6
CdSO ₄ ·H ₂ O	s	226.48	84.79	80.6
Cl ₂	g	70.906	160.44	123.6
Cl	g	35.453	201.90	87.1
Cr	s	51.996	569.86	584.7
Cr ₃ C ₂	s	180.010	2415.85	2492.2
Cr ₇ C ₃	s	400.005	5007.63	5155.5
CrCl ₂	s	122.902	361.91	352.2
CrCl ₃	s	158.355	281.05	301.9
Cr ₂ O ₃	s	151.990	0	117.2
Cu	s	63.54	201.59	134.2
CuCO ₃	s	123.55	0	31.1
CuCl	s	98.99	144.57	76.2
CuCl ₂	s	134.45	151.95	82.1
CuFe ₂ O ₄	s	239.23	60.62	36.1
CuO	s	79.54	44.27	6.5
Cu ₂ O	s	143.08	234.56	124.4
Cu(OH) ₂	s	97.55	- 6.37	15.3
CuS	s	95.00	873.87	690.3
Cu ₂ S	s	159.14	1049.10	791.8
CuSO ₄	s	159.60	155.65	89.8
Cu ₂ SO ₄	s	223.14	377.15	253.6

Substance	State	Molecular	Enthalpy of	Standard
		mass	devaluation	chemical
		M, kg/kmol	D^o , kJ/mol	$e^o_{x,ch}$, kJ/mol
D ₂	g	4.02946	249.199	263.8
D ₂ O	g	20.02886	0	31.2
D ₂ O	l	20.02886	-45.401	22.3
Fe	s. α	55.847	412.12	374.3
Fe ₃ C	s. α cementite	179.552	1654.97	1553.5
FeCO ₃	s. siderite	115.856	65.06	123.4
FeCl ₂	s	126.753	230.77	195.5
FeCl ₃	s	162.206	253.29	228.1
FeCr ₂ O ₄	s	223.837	107.10	207.8
Fe _{0.947} O	s. wustite	68.8865	124.01	111.3
FeO	s	71.846	140.16	124.9
Fe ₂ O ₃	s. hematite	159.692	0	12.4
Fe ₃ O ₄	s. magnetite	231.539	117.98	116.3
Fe(OH) ₃	s	106.869	-48.14	37.5
FeS	s	87.911	1037.54	883.5
FeS ₂	s. pyrite	119.075	1684.72	1426.6
FeSO ₄	s	151.909	209.11	170.9
FeSi	s	83.933	1249.42	1155.5
FeSiO ₃	s	131.931	118.07	159.9
FeSiO ₄	s. fyalite	203.778	255.30	232.3
FcTiO ₃	s	151.75	118.90	129.6
H ₂	g	2.01594	241.818	236.09
H	g	1.00797	338.874	331.3
HCl	g	36.461	108.82	84.5
HDO	g	19.0213	0.21	18.8
HDO	l	19.0213	-44.38	10.0
HNO ₃	l	63.0129	-53.19	43.5
H ₂ O	g	18.01534	0	9.5
H ₂ O	l	18.01534	-44.012	0.9
H ₃ PO ₄	s	98.0013	-76.26	89.6
H ₂ S	g	34.080	946.61	812.0
H ₂ SO ₄	l	98.077	153.25	163.4
K	s	39.102	356.63	366.6
KAlSi ₃ O ₈	s. adulare	278.337	66.26	7.4
K ₂ CO ₃	s	138.213	-43.58	84.7
KCl	s	75.555	0	19.6
KClO ₄	s	138.553	6.67	136.0

<i>Substance</i>	<i>State</i>	<i>Molecular mass</i>	<i>Enthalpy of devaluation</i>	<i>Standard chemical exergy</i>
		M, kg/kmol	D^o , kJ/mol	$e^o_{x,ch}$, kJ/mol
K ₂ Cr ₂ O ₇	s	294.184	-190.4	34.3
KNO ₃	s	101.1069	-135.90	-19.4
K ₂ O	s	94.203	350.04	413.1
KOH	s	56.109	52.72	107.6
K ₂ S	s	110.268	1024.40	943.0
K ₂ SO ₃	s	158.266	300.47	302.6
K ₂ SO ₄	s	174.266	4.62	35.0
K ₂ SiO ₃	s	154.288	75.9	138.2
Mg	s	24.312	725.71	626.1
MgAl ₂ O ₄	s. spinel	142.273	274.17	45.3
MgCO ₃	s	84.321	23.43	29.8
MgCl ₂	s	95.218	244.65	158.2
MgFeO ₄	s	200.004	121.53	68.1
MgO	s	40.311	124.38	59.1
Mg(OH) ₂	s	58.327	42.73	33.2
Mg(NO ₃) ₂	s	148.3218	-64.34	49.7
Mg ₃ (PO ₄) ₂	s	262.879	76.59	78.1
MgS	s	56.376	1105.11	893.9
MgSO ₄	s	120.374	166.22	73.0
MgSiO ₃	s	100.396	87.73	14.8
Mg ₂ SiO ₄	s	140.708	188.35	59.8
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	s. chrysilite	277.134	117.06	38.8
Mg ₃ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂	s. talc	379.298	140.26	14.8
Mg ₂ TiO ₄	s	160.52	231.48	119.3
Mn	s. α	54.9381	520.03	487.7
Mn ₃ C	s	176.82545	1958.20	1878.1
MnCO ₃	s	114.9475	19.42	86.8
MnCl ₂	s	124.844	199.18	170.8
MnFe ₂ O ₄	s	230.630	118.36	122.6
MnO	s	70.9375	134.81	124.8
MnO ₂	s	86.0369	0	26.5
Mn ₂ O ₃	s	157.8744	81.09	100.2
Mn ₃ O ₄	s	228.8119	172.26	187.8
Mn(OH) ₂	s. amorphous	88.9528	66.47	112.7
MnS	s. green	87.002	1031.23	878.9

<i>Substance</i>	<i>State</i>	<i>Molecular mass</i>	<i>Enthalpy of devaluation</i>	<i>Standard chemical exergy</i>
		M, kg/kmol	D^o , kJ/mol	$e^o_{x,ch}$, kJ/mol
MnSO ₄	s	151.000	180.20	147.8
MnSiO ₃	s	131.022	110.08	108.0
N ₂	g	28.0134	0	0.72
N ₂ atmospheric	g	28.1541	0	0.69
NH ₃	g	17.0305	316.62	337.9
NH ₄ Cl	s	53.491	249.43	331.3
NH ₄ NO ₃	s	80.04348	118.08	294.8
(NH ₄) ₂ SO ₄	s	132.138	511.84	660.6
NO	g	30.0061	90.25	88.9
NO ₂	g	46.0055	33.18	55.6
N ₂ O	g	44.0128	82.05	106.9
N ₂ O ₄	g	92.0110	9.163	106.5
N ₂ O ₅	g	108.0104	11.30	125.7
Na	s	22.9898	330.90	336.6
NaAlO ₂	s	81.9701	128.40	67.15
NaAlSi ₂ O ₆ •H ₂ O	s. analcime	220.055	35.41	20.3
NaAlSi ₃ O ₈	s. low albite	262.2245	72.75	21.9
Na ₂ CO ₃	s	105.9891	-75.62	41.1
NaCl	s	58.443	0	14.3
NaHCO ₃	s	84.0071	-101.94	21.6
NaNO ₃	s	84.9947	-135.62	-22.7
Na ₂ O	s	61.9790	243.82	296.2
NaOH	s	39.9972	23.79	74.9
Na ₂ S	s	78.044	1014.84	921.4
Na ₂ SO ₃	s	126.042	297.63	287.5
Na ₂ SO ₄	s	142.041	0	21.4
Na ₂ SiO ₃	s	122.064	11.31	66.4
Na ₂ Si ₂ O ₅	s	182.149	13.28	68.2
Na ₄ SiO ₄	s	184.043	151.45	256.9
Ni	s	58.71	239.74	232.7
Ni ₃ C	s	188.14	1180.09	1142.5
NiCO ₃	s	118.72	-49.93	36.0
NiCl ₂	s	129.62	94.85	97.2

Substance	State	Molecular mass	Enthalpy of devaluation	Standard chemical exergy
		M, kg/kmol	D^o , kJ/mol	$e^o_{x,ch}$, kJ/mol
NiO	s	74.71	0	23.0
Ni(OH) ₂	s	92.72	-48.13	25.5
NiS	s	909.77	883.15	762.8
Ni ₃ S ₂	s	240.26	1967.14	1720.2
NiSO ₄	s	154.77	92.25	90.4
NiSO ₄ •6H ₂ O	s. α , tetragonal. green	262.86	-266.75	53.6
O ₂	g	31.9988	0	3.97
O	g	15.9994	249.17	233.7
O ₃	g	47.9982	142.67	168.1
P	s. α , white	30.9738	840.06	861.4
P	s. red, triclinic	30.9738	822.49	849.2
P ₄ O ₁₀	s. hexagonal	283.8892	376.21	767.7
Pb	s	207.2	305.64	232.8
PbCO ₃	s	257.20	0	23.1
PbCl ₂	s	278.10	106.67	42.3
PbO	s. yellow	223.19	88.32	46.9
PbO	s. red	223.19	86.65	45.9
PbO ₂	s	239.19	28.24	19.4
Pb ₃ O ₄	s	685.57	198.53	72.2
Pb(OH) ₂	s	241.20	32.48	20.6
PbS	s	239.25	930.64	743.7
PbSO ₄	s	303.25	111.12	37.2
PbSiO ₃	s	283.27	70.88	31.5
Pb ₂ SiO ₄	s	506.46	159.07	75.8
S	s. rhombic	32.064	725.42	609.6
SO ₂	g	64.0628	428.59	313.4
SO ₃	g	80.0622	329.70	249.1
Si	s	28.086	910.94	854.9
SiC	s. α , hexagonal	40.097	1241.69	1204.5
SiCl ₄	l	169.898	544.81	482.2
SiO ₂	s. α . quartz	60.085	0	2.2
SiO ₂	s. α , cristobalite	60.085	1.46	3.1
SiO ₂	s. amorphous	60.085	7.45	8.2
SiS ₂	s	92.214	2149.23	1866.6

Substance	State	Molecular	Enthalpy of	Standard
		mass	devaluation	chemical
		M, kg/kmol	D^o , kJ/mol	$e^o_{x,ch}$, kJ/mol
Sn	s. I. white	118.69	580.74	558.7
Sn	s. II. gray	118.69	578.65	558.8
SnCl ₂	s	189.60	416.08	400.3
SnO	s	134.69	294.97	303.8
SnO ₂	s	150.69	0	43.0
SnS	s	150.75	1205.74	1070.0
SnS ₂	s	182.82	1863.8	1618.5
Ti	s	47.90	944.75	907.2
TiC	s	59.91	1154.16	1136.6
TiO	s	63.90	425.14	419.2
TiO ₂	s. rutile	79.90	0	21.7
TiO ₃	s	143.80	368.66	386.1
Ti ₃ O ₅	s	223.70	375.10	414.1
TiS ₂	s	112.03	2060.45	1876.2
U	s	238.03	1230.10	1196.6
UCl ₃	s	344.39	577.35	556.0
UCl ₄	s	379.84	499.39	491.1
UCl ₅	s	415.30	536.93	519.5
UO ₂	s	270.03	145.19	168.9
UO ₃	s	286.03	0	49.8
U ₃ O ₈	s	842.085	115.49	236.2
W	s	183.85	842.87	827.5
WC	s	195.86	1195.84	1199.1
WO ₂	s	215.85	253.18	297.5
WO ₃	s	231.85	0	69.3
WS ₂	s	249.98	2084.51	1796.6
Zn	s	65.37	419.27	339.2
ZnCO ₃	s	125.38	0	23.5
ZnCl ₂	s	136.28	583.93	93.4
ZnFe ₂ O ₄	s	241.06	74.08	32.2
ZnO	s	81.37	70.99	22.9
Zn(OH) ₂	s. β	99.38	1918	25.7
ZnS	s. sphalerite	97.43	938.71	747.6
ZnSO ₄	s	161.43	161.87	82.3
Zn ₂ SiO ₄	s	222.82	112.74	18.1

Note: Data in this table are updated vs. the latest English translation: Szargut, J., Exergy Method. Technical and Ecological Applications, WIT Press, Southampton, UK, 2005 (more than seventy entries have changed).