



Análise do Consumo Energético da Produção de Etanol a partir do Bagaço de Cana-de-açúcar

Vítor Pereira de Carvalho

Projeto Final de Curso

**Orientador
Nei Pereira Jr., *PhD***

Março de 2010

Pereira de Carvalho, Vítor
Análise do Consumo Energético da Produção de Etanol a partir do Bagaço de Cana-de-
Açúcar / Vítor Pereira de Carvalho. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.
xii, 87p.; Il.
(Projeto Final de Curso)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2010.
Orientador: Nei Pereira Jr., *PhD*
1. Etanol. 2. Bagaço de cana-de-açúcar 3. Consumo energético 4. Projeto final
(Graduação – UFRJ/EQ) 5. Nei Pereira Junior. I. PhD

“É preciso amar as pessoas como se não houvesse amanhã.”

Renato Russo

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro de Bioprocessos.

Análise do Consumo Energético da Produção de Etanol a partir do Bagaço de Cana-de-açúcar

Vítor Pereira de Carvalho

Março, 2010

Orientador: Nei Pereira Junior, *PhD*

A produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar vem sendo bastante estudada no intuito de aumentar o aproveitamento do bagaço residual da produção de álcool a partir da cana-de-açúcar. O presente trabalho teve como objetivo principal a concepção e avaliação do consumo energético de quatro fluxogramas de unidades produtoras de etanol de 2ª geração e estimar a demanda de bagaço dessas estruturas e estudar o impacto na produção de bagaço de três unidades produtoras de etanol de cana-de-açúcar. A avaliação do consumo energético se deu pela estimação do NEV (“*Net Energy Value*”) e do cálculo da relação *input:output* de energia. Os resultados mostram que o bagaço de cana-de-açúcar é uma biomassa com grande potencial para a produção de etanol, uma vez que ambos os fluxogramas propostos obtiveram altos rendimentos: 388,91 litros/tonelada de bagaço (planta piloto) e 314,98 litros/tonelada de bagaço (planta em larga escala). Porém, em relação ao consumo energético, ambas as plantas apresentaram NEVs negativos. Adicionalmente, a integração das plantas a usinas de cana-de-açúcar mostrou-se como uma alternativa viável, pois os NEVs estimados dos fluxogramas integrados foram positivos. A relação *input:output* de energia dos processos estudados mostra a não sustentabilidade energética do etanol produzido a partir do bagaço. Ao final do estudo, concluiu-se que a deslignificação é a etapa que mais demanda de energia dos processos sintetizados e compromete a sustentabilidade energética da produção de etanol de 2ª geração a partir do bagaço.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelo dom da vida, por todas as coisas boas que recebo diariamente e por não me deixar abater nos momentos difíceis;

Aos meus pais que sempre acreditaram na minha capacidade e nunca deixaram faltar amor e confiança;

Aos meus amigos Eduardo Reif, Vitor Ximenes, Camila Lima e todos outros “goiabas” que me acompanharam e incentivaram nessa caminhada desde o primeiro período;

Aos queridíssimos: Jorge Luiz Feijó, Luciano Dyballa, Thiago Vetter, Ana Paula Mazin, Clarissa Bergman Fonte, Louise Kling e o restante da “gnomada” que sempre me apoiaram e me divertiram nos horários de almoço da EQ;

À Layla Lins pelo imenso amor, compreensão e carinho;

Aos meus eternos colegas de engenharia de bioprocessos: Mariana Faber, Maurilio Mesquita, Viviane Ramos, Aline Oliveira, Eduardo Augusto, Bernardo Cinelli, Nádia Helena e Clarissa Bergman Fonte pela amizade e carinho durante a faculdade;

À Elisa Mara Ciapina pelo grandes ensinamentos laboratoriais, pelo carinho e compreensão nos momentos difíceis;

Ao Gabriel Vargas Betancur e Roberto Maeda pela ajuda na concepção deste trabalho;

A todos os membros do LADEBIO – EQ/UFRJ que por diferentes formas colaboraram para o meu conhecimento técnico-científico;

Ao Profº Nei pela destreza na orientação.

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	9
II.1 – Tipos de Pré-tratamentos de Materiais Lignocelulósicos	9
II.1.1 - Pré-tratamentos usados na solubilização da fração hemicelulósica	9
II.1.2 - Hidrólise Enzimática com Celulases	10
II.1.3 – Deslignificação	12
II.2 – Estratégias para o Aproveitamento do Bagaço de Cana-de-açúcar	
Para a Produção de Etanol Anidro	12
II.2.1 - Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)	14
II.2.2 – Destoxicação e Fermentação das Pentoses	15
II.2.3 – Sacarificação com Co-fermentação Simultânea (SSCF)	15
II.2.4 – Bioprocesso Consolidado (CBP)	16
II.3 – Recuperação do Etanol	17
II.3.1 – Destilação Retificadora	17
II.3.2 – Destilação Azeotrópica com Cicloexano	19
II.3.3 – Destilação Extrativa com MEG	20
II.3.4 – Desidratação por Peneiras Moleculares	22
II.3.5 – Desidratação por Pervaporação	24
II.4 – Cogeração de Energia	25
II.5 – Síntese e Análise de Processos	26
II.5.1 – O simulador <i>SuperPro Designer</i>	27
II.5.2 – Parâmetros de Análise de Processo	27
Capítulo III – Objetivos do Projeto	30

Capítulo IV – Metodologia	31
IV.1 – Componentes Utilizados Pelo Programa	31
IV.2 – Sínteses das Plantas produtoras de Etanol	32
IV.2.1 – Seção de Hidrólise Ácida	33
IV.2.2 – Seção de Neutralização do Hidrolisado	39
IV.2.3 – Seção de Microfiltração do Hidrolisado	41
IV.2.4 – Seção de Propagação e Adaptação Celular	42
IV.2.5 – Seção de Fermentação das Pentoses	45
IV.2.6 – Seção de Deslignificação	48
IV.2.7 – Seção do Processo SSF	50
IV.2.8 – Seção de Aproveitamento da Lignina	53
IV.3 – Estimação do Consumo Energético das Plantas	55
IV.3.1 – Bombeamento de líquido	55
IV.3.2 - Carga de sólidos	56
IV.3.3 – Aeração/Compressão	57
IV.3.4 – Agitação	58
IV.3.5 – O uso de vácuo	59
IV.3.6 – Energia consumida na forma de vapor	60
IV.3.7 – Outras considerações relevantes	
para o consumo energético	62
IV.4 – Cálculos do NEV (“ <i>Net Energy Value</i> ”)	62
IV.5 – Relação “ <i>input:output</i> ” de energia	65
Capítulo V – Resultados e discussão	65
V.1 – Sínteses das Plantas	65
V.2 – Análises do consumo energético	73

V.3 – Cálculos dos NEVs	74
V.4 - Análises do Impacto Energético em Usinas Produtoras de Etanol	79
Capítulo VI – Conclusões e sugestões	81
Capítulo VII – Referências Bibliográficas	83

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura I.1 – Aplicações do Etanol	2
Figura I.2 – Ranking dos maiores produtores mundiais de Etanol	3
Figura I.3 – Tecnologias para Produção de Etanol a partir de Biomassas	5
Figura I.4 - Esquema estrutural simplificado das fibras do material celulósico	6
Figura II.1 – Ação seletivas das celulases	11
Figura II.2 – Diagrama de bloco genérico para Produção de Etanol	13
Figura II.3 - Diagrama de Blocos Simplificado do processo SSCF	16
Figura II.4 – Diagrama de blocos do processo CBP	17
Figura II.5 – Configuração ABB1 da Destilação Retificadora	18
Figura II.6 – Destilação Azeotrópica	20
Figura II.7– Destilação Extrativa com MEG	22
Figura II.8 – Sistema convencional de peneiras moleculares	23
Figura II.9 – Fluxograma do processo de pervaporação	24
Figura IV.1 – Seção de Hidrólise Ácida (Planta piloto)	33
Figura IV.2 - Definição da composição de uma corrente	34
Figura IV.3 - Operações disponíveis para o filtro prensa (PFF-101) e reator CSTR (V – 102)	34
Figura IV.4 – Janela de especificações da reação	36
Figura IV.5 – Uso da ferramenta “ <i>Scheduling</i> ”	38
Figura IV.6 – Seção de Neutralização do Hidrolisado	39
Figura IV.7 – Seção de Microfiltração	41
Figura IV.8 – Seção de Propagação e Adaptação Celular	42

Figura IV.9 – Ícone “ <i>Kinetics of Reaction</i> ”	44
Figura IV.10 – Seção de Fermentação das Pentoses	45
Figura IV.11 – Seção de Deslignificação	48
Figura IV.12 – Seção do Processo SSF	50
Figura IV.12 – Seção de Aproveitamento da Lignina	53
Figura IV.13 – Evaporadores de Múltiplo Efeito em série	54
Figura IV.14 – Bomba Centrífuga	55
Figura IV.15 – Esteira carregadora	57
Figura IV.16 – Compressor	58
Figura V.1 – Planta A (piloto)	65
Figura V.2 – Planta B (Larga escala)	68

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela I.1 – Produção de Bagaço no Brasil nas últimas 10 safras	4
Tabela I.2 – Resíduos agroindustriais produzidos no Brasil	7
Tabela II.2 – Pontos de ebulição do Sistema Água/etanol	17
Tabela IV.1 – Componentes usados no trabalho presentes no programa	31
Tabela IV.2 – Componentes criados para o trabalho	32
Tabela IV.3 – Mistura de componentes usadas	32
Tabela IV.4 – Componentes removidos na filtração do hidrolisado	37
Tabela IV.5 – Coeficientes estequiométricos da produção de <i>Pichia stipitis</i>	43
Tabelas IV.6 – Componentes a serem removidos na filtração da Seção de Deslignificação	50
Tabela IV.7 – Dados para estimação da potência aplicada na bomba de vácuo	61
Tabela IV.8 – Relação de consumo de vapor por concentração de etanol	61
Tabela IV.9 – Consumo de vapor nos diferentes processos de desidratação	64
Tabela V.1 - Relatório das principais correntes do processo	66
Tabela V.2 - Relatório das principais correntes do processo	69
Tabela V.3 – Produtividade por tonelada de biomassa consumida	70
Tabela V.4 – Consumo energético da planta A e das etapas de destilação e desidratação	73
Tabela V.5 – Consumo energético da planta B e das etapas de destilação e desidratação correspondentes	74
Tabela V.6 – Cálculos dos NEVs	75
Tabela V.7 – Cálculo do NEV*	75
Tabela V.8 – Impacto da Deslignificação nos NEVs	76

Tabela V.9 – Comparação com NEVs citados na literatura	77
Tabela V.10 – Cálculo da Relação “ <i>input:output</i> ” de energia	78
Tabela V.11 – Tabela de conversão	79
Tabela V.12 - Capacidade de produção de bagaço e geração de energia das usinas	79
Tabela V.13 – Estimação da Demanda Total de Bagaço por Planta	80

Capítulo I

Introdução

Atualmente, os hidrocarbonetos oriundos do petróleo vêm sendo usados indiscriminadamente para o desenvolvimento tecnológico e preservação do bem estar da sociedade. Em consequência, as reservas de petróleo estão diminuindo e gerando um aumento nos preços dos seus derivados. A exploração e a produção desses produtos são apontadas como uma das principais causas das crescentes emissões de dióxido de carbono (CO₂), gases sulfurados e nitrogenados, trazendo à tona o grande impacto que estes exercem no aquecimento global.

Neste contexto, a procura por fontes renováveis de energia também cresce no intuito de encontrar produtos substitutos e reduzir a poluição. A respeito dessas fontes, existem três aspectos a serem considerados: a sustentabilidade de cada uma, a viabilidade econômica e a disponibilidade para geração de energia. Dois exemplos bem sucedidos de aproveitamento de fontes renováveis de energia são a produção de etanol a partir da cana de açúcar e do milho que se desenvolveram no Brasil e Estados Unidos, respectivamente.

No Brasil, o incentivo à produção de etanol nasceu no Proálcool (Programa Nacional do Álcool), um programa de substituição em larga escala de combustíveis derivados do petróleo lançado pelo governo brasileiro em 1975. Diferentemente da situação atual, o lançamento do programa não tinha uma preocupação ambiental, mas sim, econômica. O mercado do petróleo estava em crise desde 1973 e culminou com a crise de 1979 que junto com a conjuntura econômica nacional fez com que o país entrasse em recessão até o final dos anos 80. O auge da produção de álcool nesta época foi na safra 86/87 onde foram produzidos cerca de 12,6 bilhões de litros de etanol. Daí em diante, a produção entrou numa fase de estagnação. Dentre os motivos apresentados estavam o aumento do preço do açúcar no exterior e o mau funcionamento dos motores de carros a álcool, principalmente nas épocas frias. Durante a década de 90, devido às flutuações no preço do petróleo, regulamentou-se a prática de misturar etanol a gasolina numa porcentagem de 20% v/v para segurar a alta no preço da gasolina e, conseqüentemente, melhorar a combustão desta. Tal mistura é regulamentada até hoje, só que na porcentagem de até 25%. Porém a utilização do etanol nesta mistura não é a única aplicação visada.

Como podemos visualizar na figura I.1 abaixo, as aplicações do etanol vão além de combustível e aditivo de combustível. Conforme a figura, o etanol pode ser usado tanto como solvente quanto como aditivo em bebidas alcoólicas e matéria-prima para produção de outros compostos orgânicos de interesse comercial.

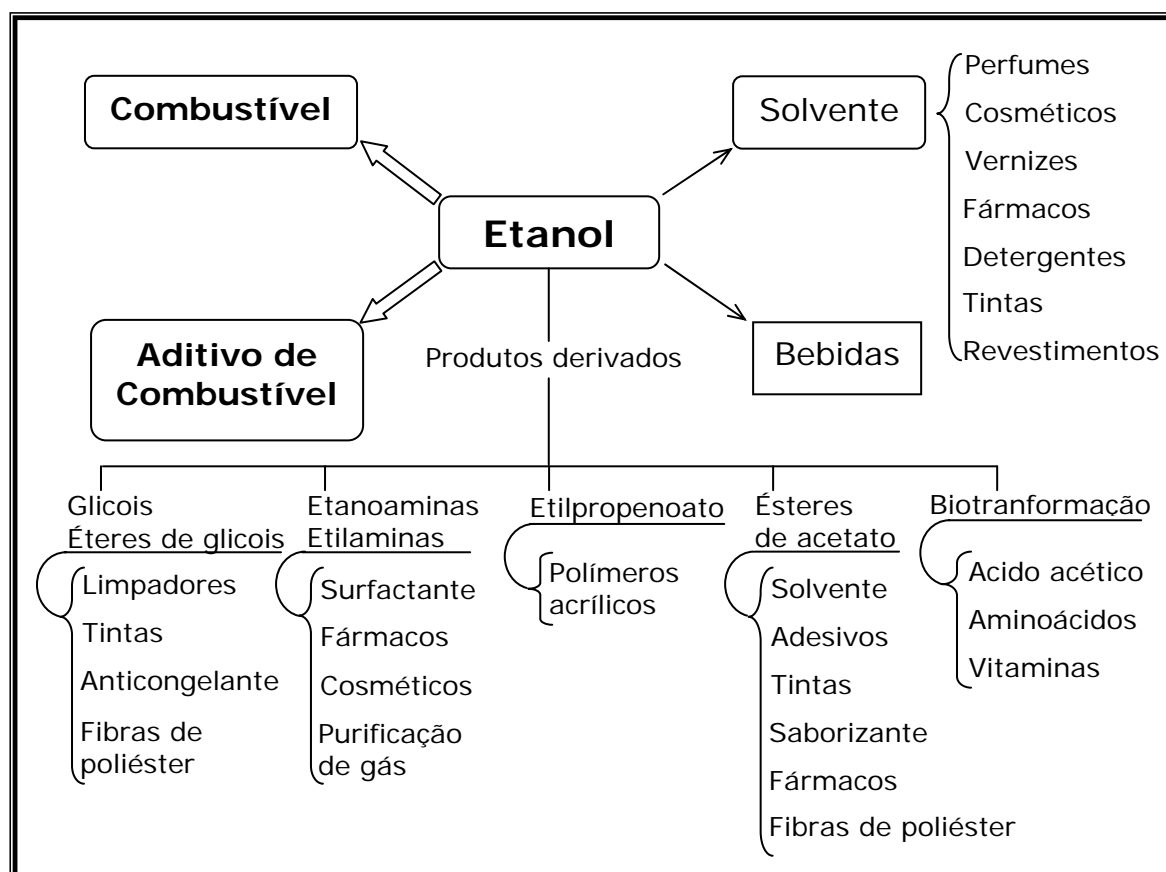


Figura I.1 – Aplicações do Etanol

Fonte: Adaptado de VARGAS (2005)

Frente à enorme instabilidade causada ainda pelas altas e baixas do petróleo, as indústrias automotivas brasileiras se empenharam em pesquisa e desenvolvimento e lançaram uma tecnologia revolucionária: os carros com motores bicombustíveis, fabricados tanto para o consumo de gasolina quanto para o consumo de álcool. Os tão conhecidos veículos tipo “flex” têm a capacidade de funcionar com qualquer proporção na mistura gasolina e álcool. Esses carros estão disponíveis no mercado desde 2003 e se tornaram um sucesso comercial. Em agosto de 2008, a frota desses veículos automotivos atingiu a marca de 6,2 milhões, o que representa 23% da frota automotriz nacional.

O surgimento dos carros tipo “flex” nacionais e a regulamentação da mistura de 20 a 25% de álcool na gasolina foram medidas essenciais para o sucesso do etanol produzido a partir da cana-de-açúcar. Hoje, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, o maior exportador mundial, e é considerado o líder internacional em matéria de biocombustíveis. Apenas os Estados Unidos supera a produção anual em aproximadamente 34 %. Em 2008, os EUA chegaram ao produzir cerca de 34 bilhões de litros de etanol, enquanto o Brasil produziu 22,5 bilhões de litros. O ranking dos maiores produtores deste biocombustível é visualizado na figura abaixo.

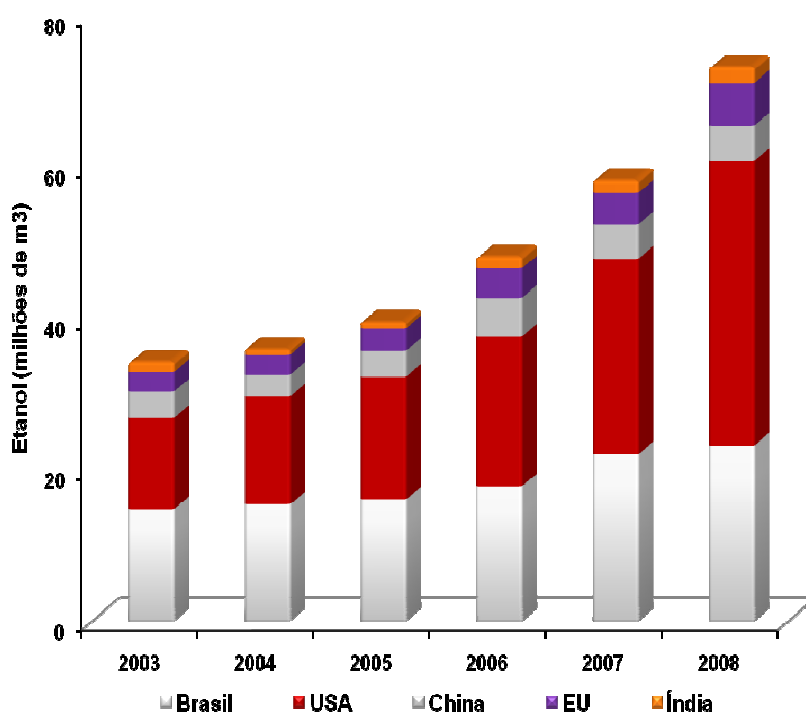


Figura I.2 – Ranking dos maiores produtores mundiais de Etanol

Fonte: LMC International (2008)

Apesar do grande potencial da cana-de-açúcar como matéria-prima, há quem diga que o plantio da cana compete com outras atividades como agricultura para alimentação, lazer, moradia e reservas de proteção ambiental. No entanto, em 2007, Goldemberg *et. al* (2007), enfatizou que a competição pelo uso da terra para produção de comida e combustível não tem sido substancial no país. A cana de açúcar cobre cerca de 10% do total de terras cultivadas e 1% das terras disponíveis para agricultura no país. Na safra 2006/2007 cerca de 426 milhões de toneladas de cana foram moídas para produção de etanol e açúcar,

gerando assim 102 milhões de toneladas de bagaço (MACEDO, 2007). De acordo com a Fapesp (2002), de 60 a 90 % do bagaço gerado têm uso como combustível caldeiras e o restante não possui um destino apropriado. E a tendência é que o acúmulo de bagaço mal aproveitado seja cada vez maior devido à crescente produção de álcool de cana-de-açúcar nos últimos anos.

Não obstante, as indústrias especializadas no desenvolvimento de equipamentos para produção de etanol acreditam que com a aplicação do conceito de integração energética e o uso de caldeiras modernas, o excedente de bagaço deverá atingir 78%. Visando a ilustração deste excedente, a tabela 1.1 mostra a evolução da produção e do excedente de 10% de bagaço sem destino apropriado nas últimas 10 safras.

Tabela I.1 – Produção de Bagaço no Brasil nas últimas 10 safras

Safra	Produção de bagaço (milhões de toneladas)	Excedente de bagaço (milhões de toneladas)
1998/99	88,37	8,84
1999/00	86,83	8,68
2000/01	72,13	7,21
2001/02	82,07	8,21
2002/03	89,79	8,98
2003/04	100,6	10,06
2004/05	108,11	10,81
2005/06	108,47	10,85
2006/07	119,14	11,91
2007/08	138,82	13,88
2008/09	159,32	15,93

Fonte: Adaptado de UNICA (2009)

A fim de evitar a expansão desenfreada de cultivos de cana para produção de etanol, reduzir as quantidades de resíduos agroindustriais produzidos e oferecer novas alternativas tecnológicas; muitas pesquisas vêm sendo realizadas visando à necessidade de desenvolvimento de bioprocessos que permitam o aproveitamento desses resíduos.

Sob esta ótica, inúmeros bioprocessos vem sendo estudado com o objetivo de aproveitar ao máximo as biomassas residuais para a produção de etanol. Este etanol oriundo de resíduos agrícolas é conhecido como etanol de 2ª geração. A ilustração abaixo mostra as principais rotas de produção de bioetanol vigentes e a recente rota tecnológica para produção de etanol de 2ª geração.

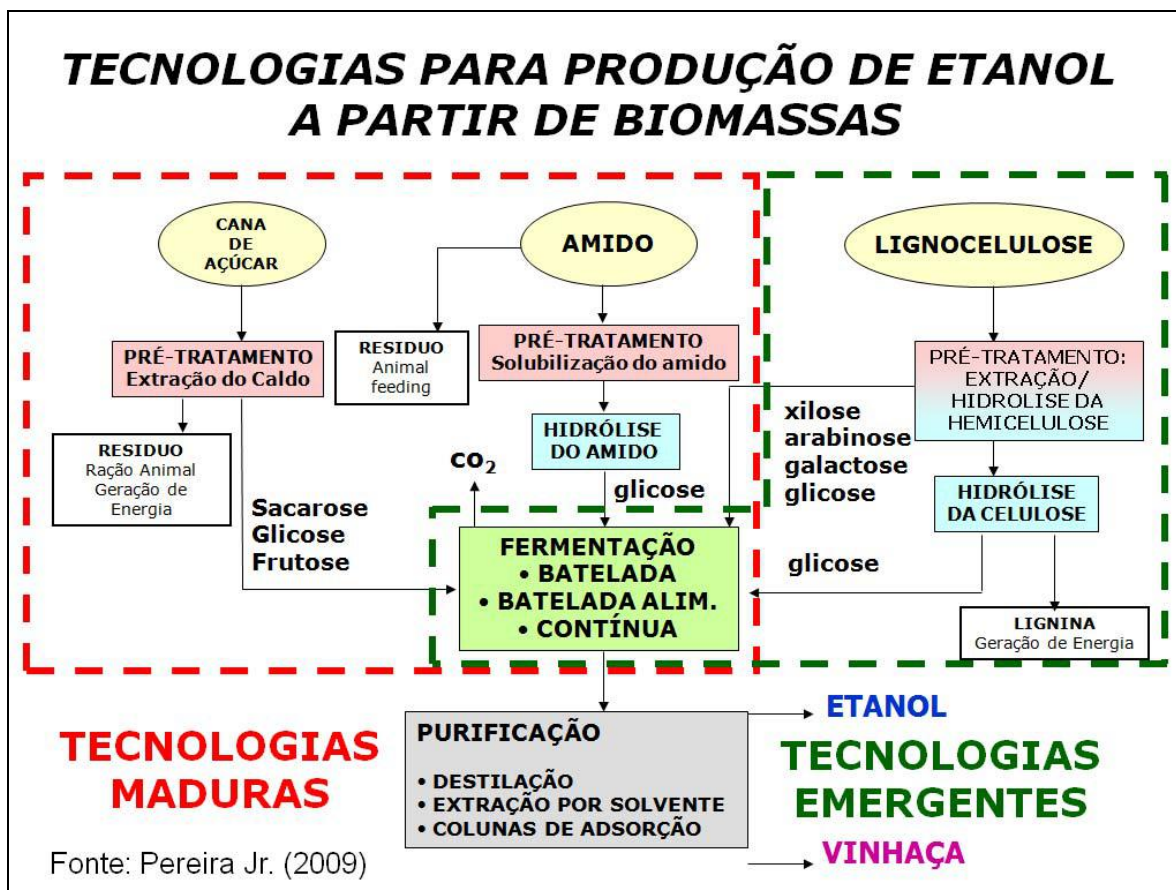


Figura I.3 – Tecnologias para Produção de Etanol a partir de Biomassas

Considerando os valores das usinas brasileiras produtoras de álcool, o processamento de uma tonelada de cana gera em média 280 kg de bagaço com 50% de umidade (BNDES, 2008). Utilizando este valor, a produção de bagaço na última safra foi de 159,32 milhões de toneladas de bagaço, com isso, este resíduo se mostra como principal matéria-prima lignocelulósica para produção de etanol e outros produtos derivados no Brasil, podendo então ser inserido no conceito de “biorrefinaria”. De acordo com este conceito, os materiais lignocelulósicos, constituídos basicamente por duas frações

polissacarídicas (celulose e hemicelulose) e lignina, devem ter suas frações separadas seletivamente conforme suas características químicas e/ou dos produtos desejados. As frações de celulósica, hemicelulósica representam fontes potenciais de glicose e xilose, respectivamente; açúcares que ao serem fermentados por leveduras, produzem etanol. Apesar disto, o etanol de 2ª geração tem apresentado custos superiores ao etanol produzido a partir da cana principalmente devido às etapas de pré-tratamento necessárias para tornar os açúcares disponíveis na etapa de fermentação.

Antes de descrever essas etapas, convém esclarecer de forma sistemática a estrutura de uma biomassa lignocelulósica:

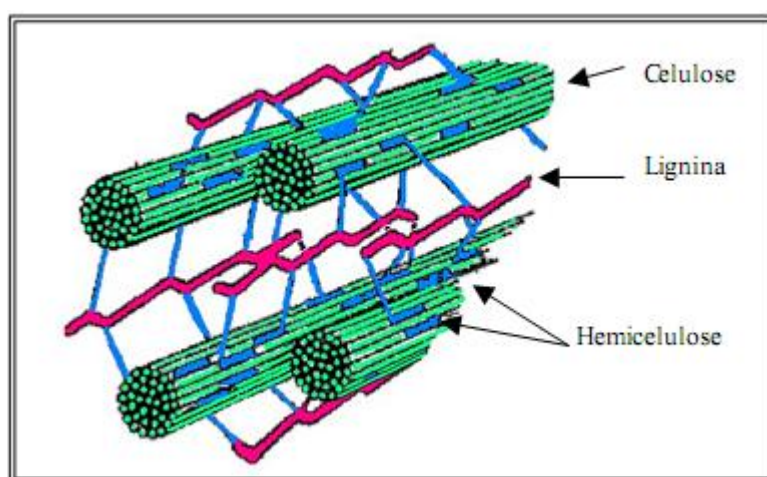


Figura I.4 – Esquema estrutural simplificado das fibras do material celulósico

Fonte: Adaptado de SHLESER (1994)

- Celulose: estrutura polimérica de D-glicose formada por ligações β - 1,4 que dão ao polímero uma forma plana e linear. O que explica sua alta resistência a ataques químicos. Sua unidade monomérica é a celobiose, um dissacarídeo de glicose. A molécula de celulose possui entre 8 a 14 mil unidades de glicose, dependendo do tipo de planta (SHLESER, 1994).
- Hemicelulose: a estrutura da hemicelulose possui, pelo menos, dois tipos de unidades de açúcar, formando polímeros com 100 a 200 unidades, que em conjunto, atingem uma massa molecular muito menor que a celulose. Dentre eles estão: D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose, ácido D-

galacturônico, L-arabinose, ácido D-glucurônico e alguns grupos acetil (CARAMEZ, 1999). Sua estrutura é ramificada. É insolúvel em água, porém solúvel em meio alcalino.

- Lignina: é responsável pela rigidez da parede celular e união entre as fibras de celulose. Possui como precursores em sua estrutura polimérica complexa, alcoóis sinapílico, cumárico e coniferílico (compostos fenólicos) que dão à macromolécula uma alta hidrofobicidade. Cabe ressaltar que a lignina é um dos principais elementos recalcitrantes nas etapas de hidrólise e fermentação.

O bagaço da cana-de-açúcar é o resíduo agroindustrial mais produzido no Brasil e de acordo com a tabela abaixo, contém mais de 60% da sua massa seca em matéria-prima de natureza celulósica.

Tabela I.2 – Resíduos agroindustriais produzidos no Brasil

Material	Composição (% massa seca)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Outros
Bagaço de cana	36	28	20	NR*
Palha de cana	36	21	16	27
Sabugo de milho	36	28	NR	NR
Palha de milho	39	36	10	NR
Palha de arroz	33	26	7	NR
Casca de arroz	36,1	19,7	19,4	20,1
Palha de algodão	42	12	15	NR

Fonte: Mesquita & Cruz, 2009

Para o aproveitamento tecnológico deste resíduo, se faz necessário o uso de pré-tratamentos físico-químicos e químicos por meio de diferentes metodologias para expor as fibras celulósicas ao ataque enzimático e solubilizar a fração hemicelulósica do bagaço. Dentre as etapas de pré-tratamento pesquisadas podemos citar: explosão a vapor ou auto-hidrólise, explosão por amônia, explosão por CO₂, hidrólise ácida, hidrólise alcalina, deslignificação oxidativa e processo *organosolv*. Além desses pré-

tratamentos, existem os de natureza biológica. Nesses são utilizadas enzimas que clivam as ligações químicas seletivamente no material lignocelulósicos (BETANCUR, 2005).

Visando a avaliação do impacto dos pré-tratamentos na fermentabilidade do meio de cultivo e no custo do processo, muitos estudos vêm sendo realizados em escala laboratorial. No âmbito nacional, destacam-se as pesquisas conduzidas no Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos (LADEBIO) localizado na Escola de Química da UFRJ. Sob coordenação do professor doutor Nei Pereira Junior, o laboratório tem trabalhado em diferentes rotas biotecnológicas para o aproveitamento tecnológico do bagaço bem como outros resíduos lignocelulósicos. Resultados promissores vêm sendo obtidos ao decorrer dos últimos anos, porém poucos trabalhos são realizados no intuito de avaliar a aplicabilidade desses resultados na produção de etanol de 2ª geração em larga escala. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo principal, avaliar o consumo energético de duas plantas produtoras de etanol em diferentes escalas. E como objetivo específico estudou-se a influência do método de separação do sistema água/etanol no consumo energético dessas plantas e estimar o impacto delas na produção de bagaço de três diferentes usinas hipotéticas produtoras de etanol a partir da cana de três escalas diferentes.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

Neste tópico do trabalho serão abordados os principais aspectos teóricos do uso do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol. Descrevendo também os resultados obtidos no Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos da UFRJ que servirão de base para síntese do processo. No final do tópico, está apresentada também uma revisão das principais técnicas de separação água/álcool citadas na literatura.

II.1 – Tipos de Pré-tratamentos de Materiais Lignocelulósicos

II.1.1 – Pré-tratamentos usados na solubilização da fração hemicelulósica

Dos pré-tratamentos citados anteriormente, a explosão a vapor é o mais utilizado. Durante o processo, o material lignocelulósico é mantido imerso em vapor d'água, sob temperaturas que variam de 160 a 260°C. Depois ele é submetido a uma rápida descompressão até atingir a pressão atmosférica. Tal procedimento permite a hidrólise e solubilização da hemicelulose, e separação desta do material lignocelulósico. Porém, as conversões em xilose são baixas quando comparado a hidrólise ácida. O uso de hidrólise ácida tem atingido conversões superiores a 95%, em termos xilose (BETANCUR, 2005; FOGEL, 2005).

No entanto, ambos os processos são passíveis de formação de compostos que inibem a fermentação. Tais como: minerais presentes no bagaço ou oriundos da corrosão de equipamentos; compostos fenólicos, alcoóis aromáticos e aldeídos aromáticos derivados da degradação da lignina; ácido acético que se encontra na composição da hemicelulose e os furfurais e hidroximetilfurfurais (HMFs) originados da degradação de xilose e glicose, respectivamente. Muitos métodos são propostos para remover esses inibidores que são denominados como métodos de destoxificação. Dentre os mais conhecidos estão: alteração do pH com CaO ou $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$, uso de carvão ativo, colunas de troca iônica, precipitação, extração com solventes orgânicos, peneiras moleculares, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e evaporação a pressão reduzida (OLSSON & HAHN-

HÄGERDAL, 1996; POUTANEN *et al.*, 1990, HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 1998, POMPONIO *et al.*, 2002).

Em contraste, é válido constatar que alguns tratamentos, embora possuam uma alta eficiência na redução das concentrações de inibidores, podem aumentar a condição de *stress* ao microrganismo utilizado. No caso das alterações de pH, o uso de ácidos e/ou bases podem aumentar excessivamente a força iônica do meio. Nesse contexto, técnicas de aclimação do microrganismo ao hidrolisado para reduzir os efeitos inibitórios são usadas, assim como a realização da etapa de fermentação de xilose em biorreator sem empregar métodos de destoxificação (BETANCUR, 2005). Essa metodologia de aclimação baseia-se nos cultivos sucessivos em meios gradativamente ricos em solução de hidrolisado. No mesmo trabalho de pesquisa desenvolvido no LADEBIO/UFRJ, foi realizada uma técnica de otimização com planejamento experimental do pré-tratamento com ácido sulfúrico. As variáveis usadas para a otimização foram pressão, tempo, relação sólido:líquido e concentração de ácido. Após a realização dos experimentos, obteve-se em valor máximo de 83,9g/L de xilose nas condições de pressão a 1 atm, tempo de hidrólise de 20 minutos, relação S:L de 1:2 (g:mL) e concentração de 3% de H₂SO₄ (%v/v). Porém, os estudos realizados por Vásquez *et al.* (2007) avaliaram a influência da acidez na fermentabilidade do processo SSF (*Simultaneous Saccharification and Fermentation*) e constatou-se que a redução da concentração de ácido de 3 para 1% aumentou a produção de etanol em 10%. Logo, já que na síntese do processo será feita a integração entre a fermentação das pentoses e a fermentação das hexoses, este trabalho considerará para as simulações, as mesmas condições realizadas por Betancur *et al.*(2005) com a modificação da concentração de H₂SO₄ de 3 para 1%, só que o tempo de hidrólise será de 40 minutos e o rendimento de 95%. Com essas condições, pode-se aproximar o resultado da simulação ao resultado da hidrólise em escala de bancada, na qual com pressão de 1 atm, tempo de 40 minutos, relação sólido:líquido de 1:2 e concentração de ácido de 1%, foi alcançada a concentração de 81,3g/L de xilose.

II.1.2 – Hidrólise Enzimática com Celulases

Atualmente, inúmeros processos industriais como produção de álcool, obtenção de metano por rota biotecnológica, produção de doces de frutas, óleos, tecidos a partir de vegetais ou materiais ricos em amido e também no tratamento de efluentes (VÁSQUEZ,

2007; GODFREY & WEST, 1996). A hidrólise enzimática da celulose pode ocorrer em condições brandas de temperatura, pH e pressão o que a coloca em vantagem quando comparada a outros pré-tratamentos químicos e termoquímicos que produzem substâncias tóxicas e/ou inibidoras ao metabolismo dos microrganismos utilizados. Além disso, as celulases possuem uma alta especificidade e o seu uso não viabiliza a formação de furfurais que possam dificultar os processos subseqüentes. O complexo enzimático pode ser dividido em três grupos: as endoglucanases, que clivam randomicamente as ligações internas da região amorfa da fibra celulósica; as exoglucanases, que atuam especificamente nos terminais da celulose; e as β -glucosidases, responsáveis por hidrolisar os oligossacarídeos solúveis a glicose (VÁSQUEZ, 2007).

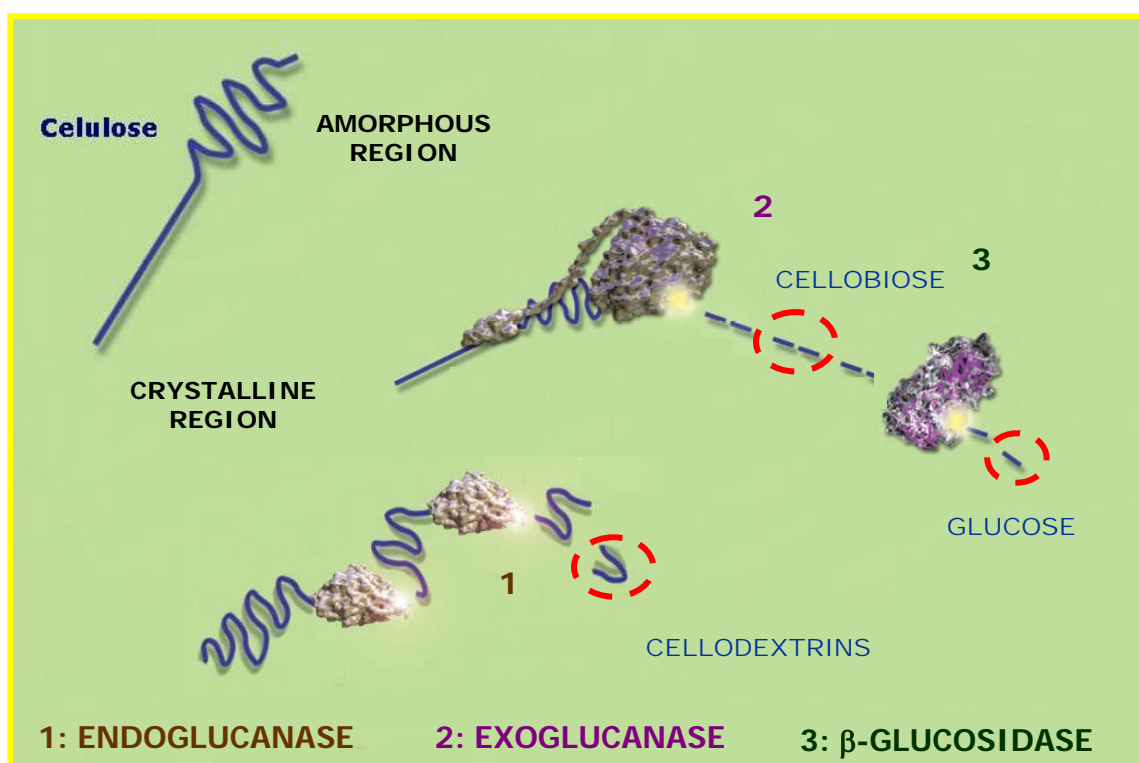


Figura II.1 – Ação seletivas das celulases

Fonte: Pereira Jr. (2009)

Bem como outros processos biotecnológicos, a hidrólise enzimática está sujeita a interferência de fatores como temperatura, pH, relação enzima-substrato e teor de sólidos. A maioria deles foram avaliados no trabalho de Vásquez *et. al.*, em 2007, porém inseridos no contexto da SSF (*Simultaneous Saccharification and Fermentation*), cujo conceito e resultados obtidos no LADEBIO/UFRJ serão detalhados neste mesmo capítulo.

II.1.3 – Deslignificação

O processo de deslignificação é importante para o sucesso da etapa de hidrólise enzimática. Em 2007, Vásquez *et al.* (2007) reportam o melhoramento da atuação das enzimas celulolíticas quando o bagaço é submetido a diferentes tratamentos químicos ou termopressurizados. Neste trabalho, também desenvolvido no LADEBIO/UFRJ, Vásquez *et al.* (2007) aproveitaram o resíduo sólido produzido na hidrólise ácida do bagaço de cana por Betancur *et al.* (2005) e avaliaram a influência de inúmeras formas de deslignificação, citadas na literatura, na hidrólise enzimática. Dentre as principais estão: pré-tratamento alcalino em 1 etapa com NaOH, pré-tratamento alcalino em 4 etapas com NaOH, pré-tratamento com NaOH 4% (m/v), pré-tratamento álcool-alcalino e tratamento térmico com ácido residual.

A avaliação foi feita através da quantificação de glicose liberada na hidrólise sob a mesma carga enzimática precedida dos diferentes tratamentos de deslignificação. Dos tratamentos avaliados, destaca-se o pré-tratamento com NaOH a 4% a 121°C por 30 minutos que permitiu uma produção de 20 g/L de glicose, utilizando o complexo enzimático **GC220** da *Genencor International*, após 24 horas de hidrólise a 50°C, pH 4,8, relação S:L de 1:20 e 25 FPU/g de celulignina. Porém estudos experimentais admitem que a quantidade de soda usada possa ser reduzida para 1% (m/v) e a relação sólido:líquido pode ser reduzida para 1:14,7 (PEREIRA JR., 2009). Resultados que serão considerados para o desenvolvimento deste trabalho.

II.2 – Estratégias para o Aproveitamento do Bagaço de Cana-de-açúcar Para a Produção de Etanol Anidro

O uso do bagaço para produção do etanol vem sendo estudado sob diferentes estratégias de processamento. As duas estratégias mais estudadas (SSF e SSCF) são mostradas sistematicamente no diagrama abaixo.

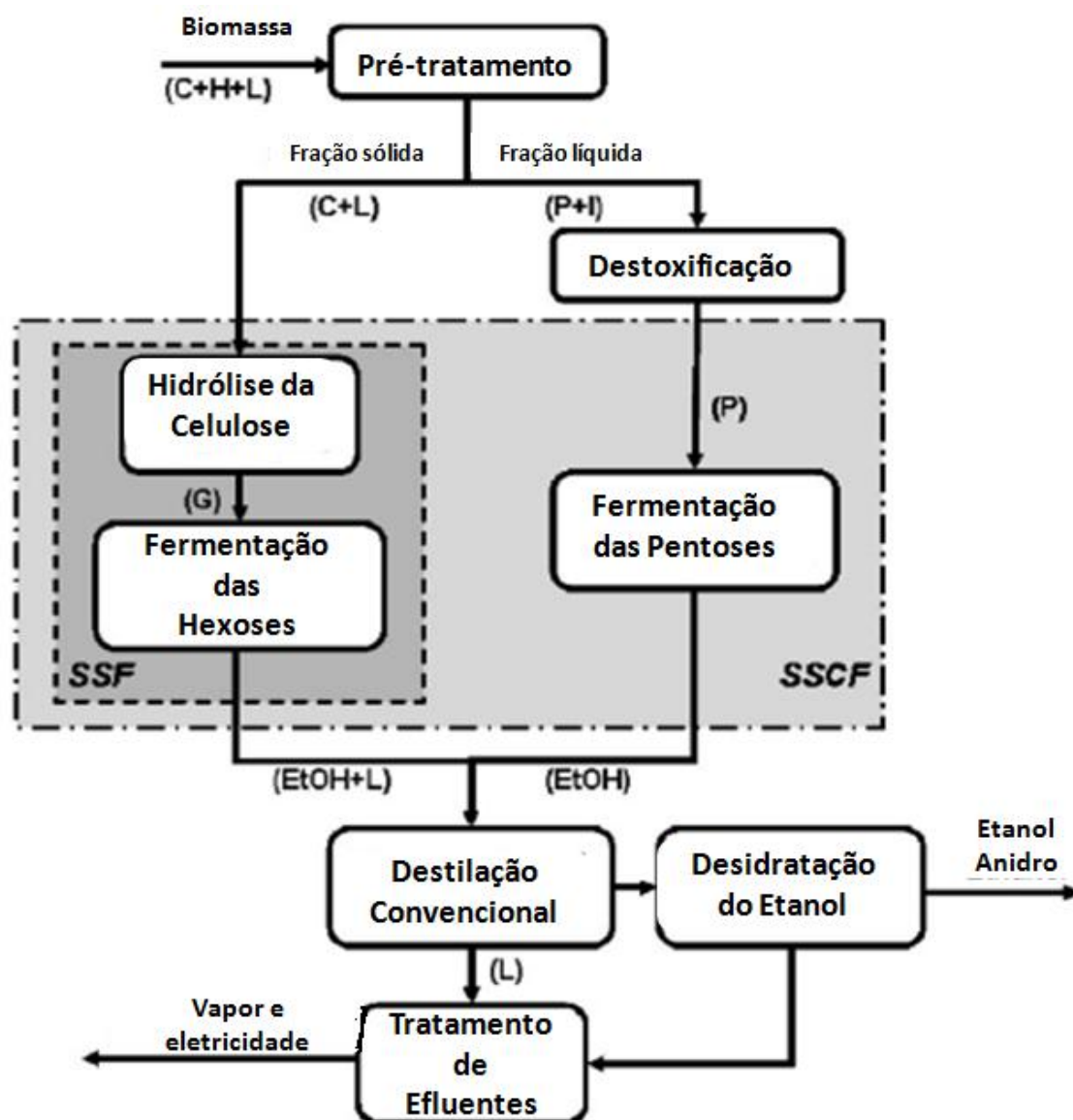


Figura II.2 – Diagrama de bloco genérico para Produção de Etanol

Fonte: Adaptado de Cardona Alzate *et. al.* (2006)

Conforme mostrado anteriormente, a biomassa é processada, inicialmente, através de uma etapa de pré-tratamento e então destinada para fermentação de acordo com suas características. Cabe lembrar que a figura não destaca a etapa de deslignificação, precedente ao processo SSF. Serão apresentados a seguir, os conceitos de grande importância para o entendimento da figura além dos principais resultados dos trabalhos científicos ancorados nestes conceitos e que se desenvolveram no LADEBIO/UFRJ.

II.2.1 - Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)

Neste caso, a sacarificação e fermentação da fração celulósica do bagaço ocorrem simultaneamente. As celulasas, que têm como função hidrolisar a celulose a monômeros de glicose, atuam em sinergia com o microrganismo, pois após a formação da glicose, as enzimas β -glucosidases são inibidas e o microrganismo, por sua vez, consome a glicose pela via fermentativa e, conseqüentemente, reinicia o processo enzimático. Em paralelo a este processo, os açúcares gerados na hidrólise da hemicelulose são fermentados a etanol por outro tipo de microrganismo.

Dentre as principais características deste processo estão:

- ✓ A redução da complexidade do processo pela existência de uma única etapa;
- ✓ A redução das chances de contaminação, devido às baixas concentrações de açúcar gerado e conseqüente redução da inibição enzimática relativa a β -glucosidase;
- ✓ Alcance de maiores conversões, em termos de glicose, pois o equilíbrio das reações enzimáticas é totalmente deslocado para formação de produto, visto que este é imediatamente consumido pelo microrganismo.

Seguindo a linha de raciocínio deste processo, o LADEBIO/UFRJ desenvolveu trabalhos científicos nos últimos anos com grande sucesso. Em evidência, estão a tese desenvolvida por Vásquez (2007) e a dissertação de mestrado apresentada por Betancur (2005). Na tese de doutorado realizada por Mariana Peñuela Vásquez, foi desenvolvido um processo de SSF a partir do bagaço para produção de etanol em biorreator de escala de bancada. Utilizando uma linhagem da levedura comercial *Saccharomyces cerevisiae* como agente microbiano, na temperatura de 37°C e um teor de sólidos de 20%; Vásquez *et al.* obtiveram um meio fermentado com 30 g/L de etanol em 10 horas de fermentação ($Q_p = 3,0$ g/L.h). E ainda conclui-se que o aumento da porcentagem de sólidos é fundamental para alcançar concentrações superiores a 70 g/L de etanol.

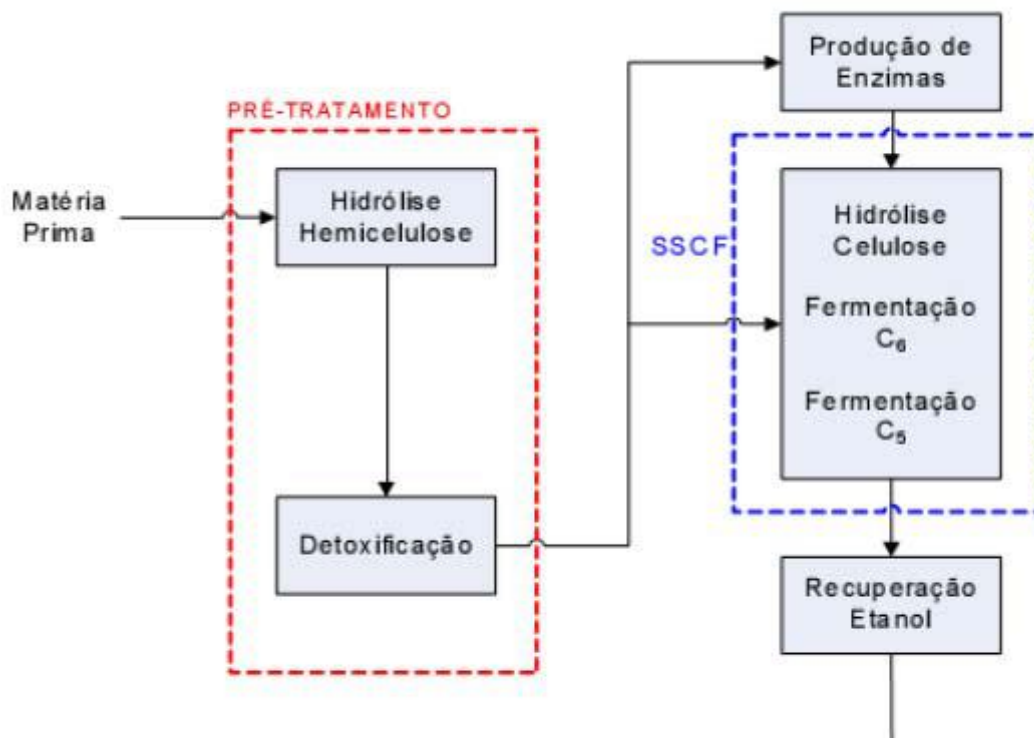
II.2.2 – Destoxificação e Fermentação das Pentoses

Nesta etapa do processo, o hidrolisado passaria por uma etapa de destoxificação na qual o excesso de furfurais oriundo da hidrólise ácida seriam removidos e somente então o hidrolisado seria fermentado. Porém, estudos desenvolvidos no LADEBIO/UFRJ mostraram que a aclimação celular é uma boa alternativa para tornar a destoxificação desnecessária.

No ano de 2005, a dissertação de Gabriel Vargas Betancur foi fundamentada no aproveitamento do hidrolisado rico em xilose para a produção de etanol. Após uma otimização da hidrólise ácida e do meio de cultivo, o hidrolisado foi fermentado por uma linhagem de *Pichia stipitis* na temperatura de 30° C. Após 36 horas de fermentação, foi alcançada a concentração de 38,9 g/L de etanol com uma produtividade volumétrica (Q_p) de 1,1 g/L.h. Num experimento realizado por Gabriel Vargas mostrou que a aclimação e propagação celular podem ser realizadas por batelada alimentada. Através deste, a concentração final de células foi de 12,5 g/L de células após 24 horas de fermentação a 30°C, pH 6,0. Todos esses dados experimentais levantados servirão de base para o desenvolvimento deste trabalho.

II.2.3 – Sacarificação com Co-fermentação Simultânea (SSCF)

Esta abordagem envolve três etapas (hidrólise da fração hemicelulósica, a produção de enzimas, hidrólise da celulose e fermentação das pentoses e das hexoses). Sabe-se que existem microrganismos capazes de fermentar os dois tipos de açúcar, porém com baixos rendimentos para produção de etanol em larga escala. Daí se faz necessária a contribuição da biologia molecular para a capacitação de linhagens de microrganismos capazes de fermentar os dois tipos de açúcar. A figura a seguir ilustra o conceito de SSCF.



FFigura II.3 - Diagrama de Blocos Simplificado do processo SSCF

FFonte: WINGREN, 2003

II.2.4 – Bioprocesso Consolidado (CBP)

Pode ser considerada a concepção mais avançada devido ao envolvimento de, no mínimo, três etapas no mesmo reator. Para o estabelecimento desta configuração será imprescindível recorrer às ferramentas da engenharia genética com o objetivo de se obter uma linhagem de microrganismo capaz de produzir enzimas capazes de clivar as estruturas hemicelulósicas e celulósicas, e de ter a alta capacidade de fermentação de pentoses e hexoses. Um diagrama de blocos genérico foi proposto por Wingren *et al.* para elucidar este conceito (figura II.4).

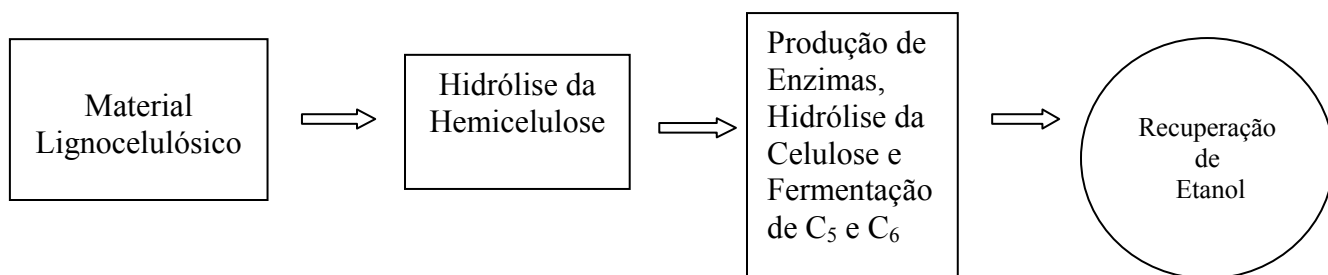


Figura II.4 – Diagrama de blocos do processo CBP

Fonte: Wingren *et. al.* (2003)

II.3 – Recuperação do Etanol

A mistura água/etanol não é de fácil separação porque esse sistema possui um azeótropo, cujo ponto de ebulição é bem próximo ao do álcool etílico puro. A tabela abaixo explicita os pontos de ebulição em diferentes composições deste sistema.

Tabela II.2 – Pontos de ebulição do Sistema Água/etanol

Composição do sistema	Ponto de ebulição (°C)
H ₂ O (100%)	100
EtOH (100%)	78,4
Mistura EtOH (95%) + H ₂ O	78,2

Fonte: Wikipedia.org

Ao longo dos anos, diferentes metodologias foram desenvolvidas para contornar este entrave tecnológico. Neste tópico serão descritas as principais metodologias utilizadas no Brasil industrialmente e uma metodologia adicional que vem sendo bastante estudada em escala laboratorial.

II.3.1 – Destilação Retificadora

Trata-se da etapa de produção de etanol hidratado usada pelas usinas de cana-de-açúcar. Nela, o mosto fermentado ou mistura de álcool etílico/água oriunda da fermentação, com cerca de 7 a 10 % (v/v) é processado por três colunas sobrepostas e sai como vapor numa concentração de 40 a 50 % (v/v) ou “flegma”, assim conhecido. A flegma é então injetada na

coluna de retificação, onde a pressão de vapor do sistema supera a pressão parcial do etanol pela injeção de vapor d'água inerte no fundo desta coluna. Logo, a vaporização do etanol ocorre a temperaturas menores a do seu ponto de ebulição sob pressão atmosférica. Essa coluna de retificação (B, na figura abaixo) tem como finalidade concentrar a flegma até a concentração de aproximadamente 95% em massa, o chamado álcool hidratado. Na figura a seguir é possível ver o fluxograma desta etapa apresentado por Meirelles *et al.* (2006) e conhecida por Configuração ABB1.

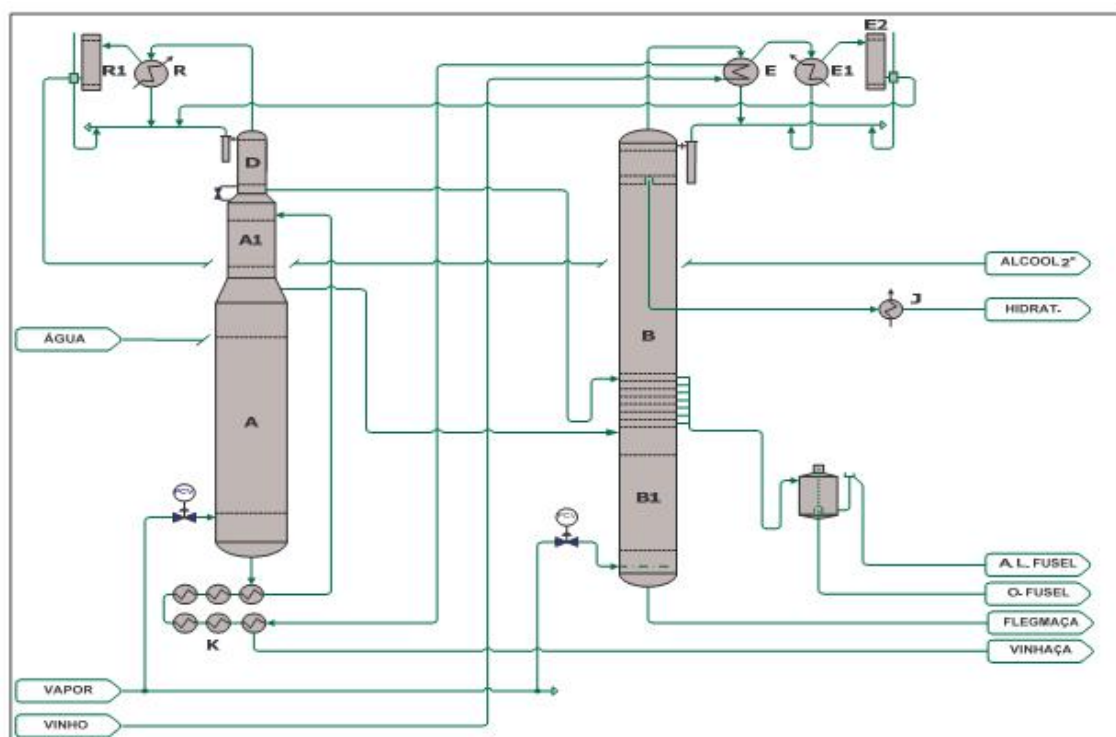


Figura II.5 – Configuração ABB1 da Destilação Retificadora

Fonte: MEIRELLES (2006)

Os vapores de produtos voláteis mais leves, que saem no topo da coluna B, são direcionados para aquecerem a alimentação de mosto ou vinho da coluna A pelo trocador de calor E, mas antes o vinho é ainda aquecido pela rede de trocadores de calor K até alcançar a temperatura de 90°C. A energia usada para vaporização dos voláteis leves (ou etanol de 2ª) é fornecida através de vapor de baixa pressão que pode ser classificado por dois tipos: o vapor vegetal, oriundo da queima da palha e bagaço, sob 0,7 bar de pressão manométrica e vapor de escape sob 1,5 bar de pressão manométrica. A extração do álcool hidratado ocorre em forma

de líquido na bandeja localizada pouco abaixo do topo e o álcool concentrado é resfriado no trocador de calor J.

A partir desta etapa, a separação do etanol é chamada de desidratação, na qual se deseja obter o álcool anidro. Atualmente existem três processos competitivos que são usados no Brasil: a destilação azeotrópica com ciclohexano, destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG) e as peneiras moleculares. A seguir, serão descritos os fundamentos desses processos e adicionalmente, os princípios da pervaporação, que vem sendo bastante estudada.

II.3.2 – Destilação Azeotrópica com Cicloexano

A destilação azeotrópica ainda é o processo mais utilizado nas usinas e destilarias do nosso país. Por definição, este processo é caracterizado pela adição de um componente de volatilidade menor em relação aos componentes chaves na coluna de destilação. Esse componente é chamado de solvente, ou componente de arraste ou arrastador e deve formar um azeótropo com um ou mais componentes do sistema a ser separado.

Antigamente, era comum o uso de benzeno como elemento de arraste em diversos processos, inclusive no processo de separação água/etanol. Porém, devido à extrema toxicidade do benzeno, uma portaria do Ministério da Saúde, no início dos anos 90, proibiu o uso de benzeno no processo de destilação azeotrópica. Desde então, as usinas substituíram benzeno pelo cicloexano. Da mesma forma que o benzeno, o cicloexano forma um azeótropo de mínimo ternário com água e etanol cuja temperatura de ebulição de 63°C. Enquanto o álcool anidro é retirado no fundo da coluna, o azeótropo é retirado no topo e em seguida é condensado e decantado para a formação de duas fases: uma orgânica (rica em cicloexano) e outra aquosa (rica em água). A orgânica retorna pra coluna de desidratação e a aquosa é direcionada para uma segunda coluna de recuperação de cicloexano. A figura 2.4 ilustra um fluxograma simplificado deste tipo de processo.

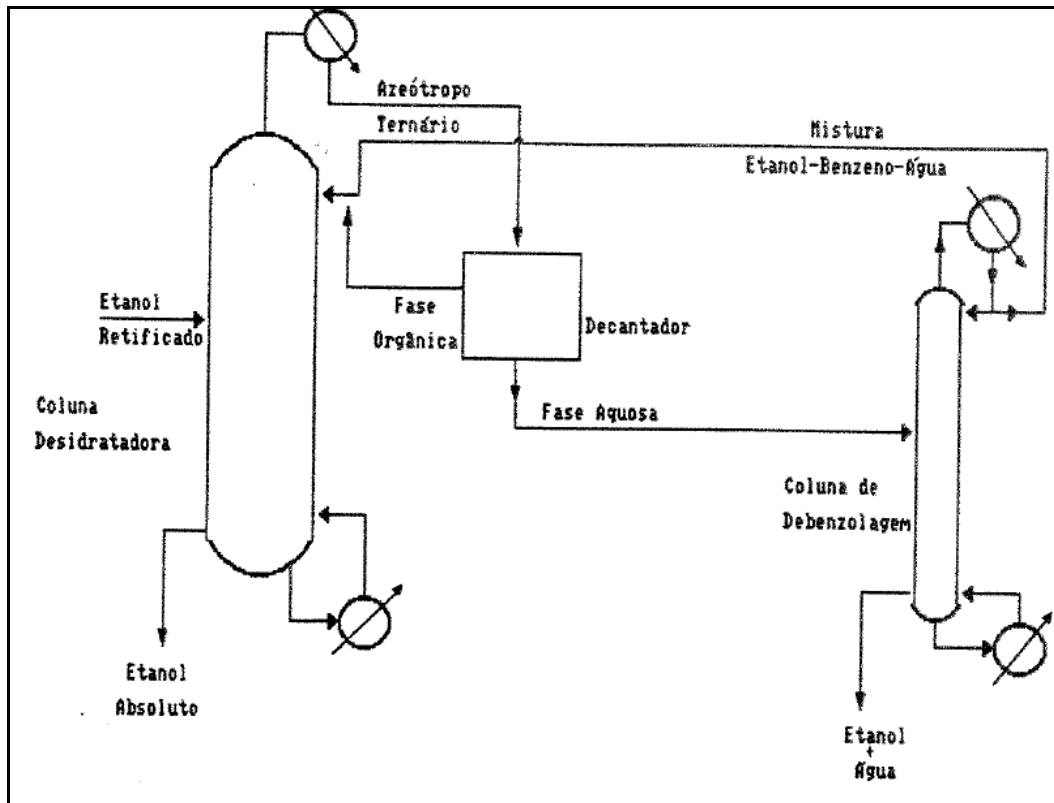


Figura II.6 – Destilação Azeotrópica

Fonte: Adaptado de BUENO, 1990

De acordo com Meirelles *et al.* (2006), duas principais vantagens existentes na destilação azeotrópica são: o baixo custo de investimento e o uso exclusivo de vapor de baixa pressão.

II.3.3 – Destilação Extrativa com MEG

Na destilação extrativa, o componente adicionado possui uma temperatura de ponto de ebulição muito maior do que as dos componentes da mistura inicial. Esse componente ou solvente é adicionado no topo da coluna de destilação em altas concentrações e altera a volatilidade relativa dos componentes da mistura a ser separada. No caso da separação do sistema água-etanol, os solventes usados podem ser classificados em dois tipos (BUENO, 1990):

- I) Solvente que não inverte a volatilidade da água: Neste caso, a água interage fortemente com o solvente e é obtida (misturada ao solvente) no

fundo da coluna e o etanol sai como produto de topo. Dentre os solventes citados na literatura, estão os glicóis em geral e a dimetilformamida.

- II) Solvente que inverte a volatilidade da água: Ao contrário do anterior, a água não interage fortemente com o solvente, mas o etanol sim. Logo, a água sai da coluna como produto de topo e o etanol junto com o solvente saem no fundo da coluna.

Esta técnica de separação começou a ser empregada no Brasil na safra 2001/02 utilizando MEG como solvente. Em 2006, foi constatado por Meirelles *et al.* que cerca de 32 usinas já utilizavam esta tecnologia de separação. A capacidade das plantas variavam de 300.000 L de EtOH/dia a 1.000.000 L de EtOH/dia.

Uma das principais vantagens da destilação extrativa é a baixa sensibilidade a concentração de álcool hidratado na alimentação do processo. Portanto, presume-se que a redução do consumo de vapor na configuração ABB1 para produção de álcool hidratado é viável e não necessariamente aumentando o consumo de vapor na etapa de desidratação na mesma proporção. Fato que torna a aplicação deste processo bem mais atraente do que as outras alternativas de separação. Porém, o uso de vapor à alta pressão (10 bar) é uma desvantagem deste processo.

Na figura II.6 a seguir, está esquematizado um fluxograma citado por Meirelles (2006).

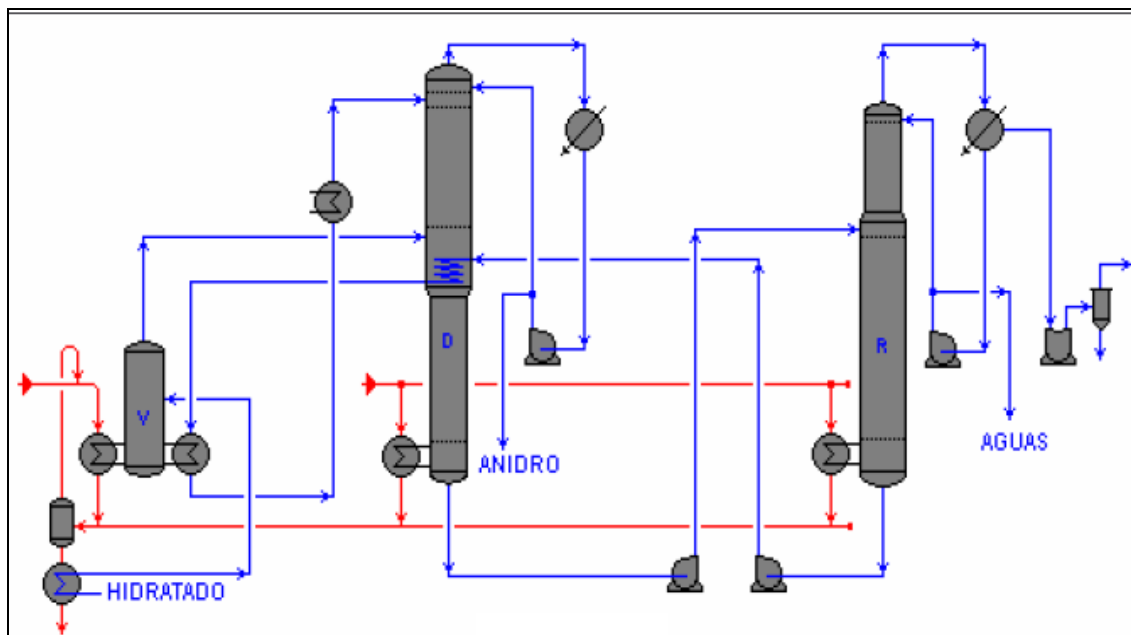


Figura II.7 – Destilação Extrativa com MEG

Fonte: MEIRELLES, 2006

II.3.4 – Desidratação por Peneiras Moleculares

A desidratação por peneiras moleculares é um processo baseado na adsorção de moléculas. O etanol hidratado é pré-aquecido no topo da coluna retificadora e em seguida alimentado nas peneiras. As peneiras são colunas recheadas com zeólitas, material poroso que aprisiona a água presente na mistura. Contudo, o etanol não fica aprisionado por ter um diâmetro de molécula maior e passa livremente pela coluna e a deixa sob a forma de etanol anidro. As colunas então devem ser regeneradas para alimentação de álcool hidratado, para isso é injetado vapor na camisa das colunas. Com o aquecimento, uma mistura de água-etanol se desprende das zeólitas e é redirecionada para a coluna retificadora da configuração ABB1 através de um reciclo. Tais etapas do processo podem ser mais bem visualizadas na figura 2.5 abaixo.

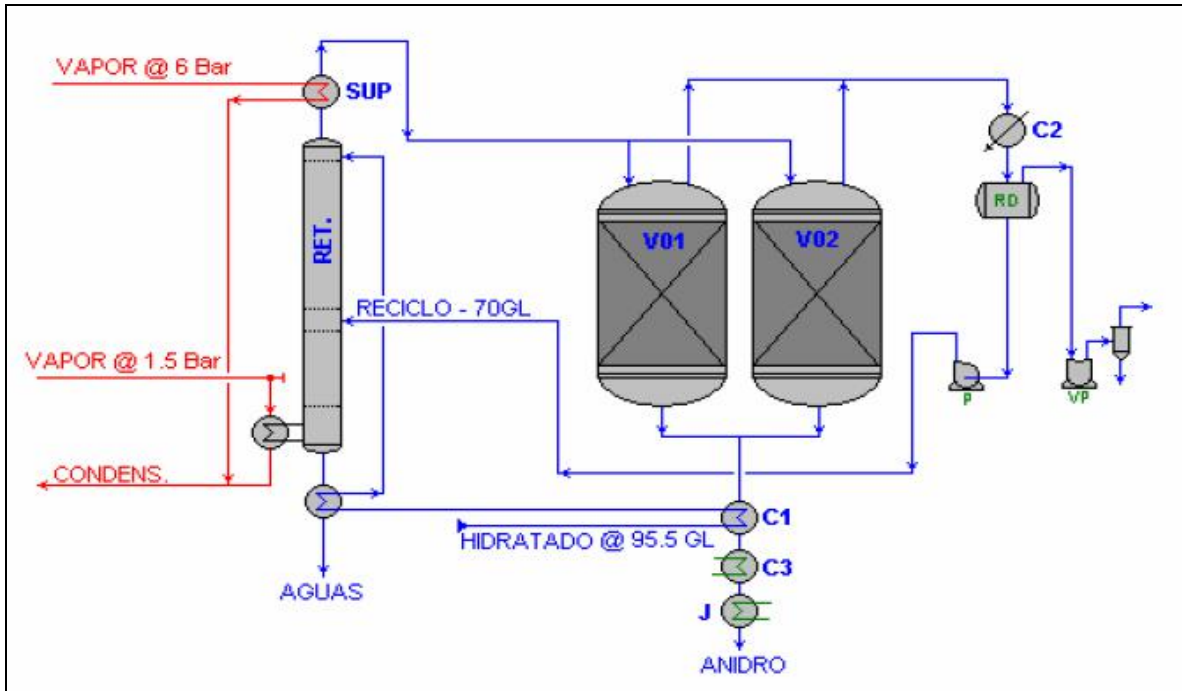


Figura II.8 – Sistema convencional de peneiras moleculares

Fonte: MEIRELLES (2006)

De forma similar ao processo de desidratação extrativa com MEG, o processo com peneiras moleculares também apresenta baixo consumo de vapor. Cerca de 0,55 a 0,6 kg de vapor/L de EtOH produzido, além disso o processo possui menor sensibilidade às economias de escala quando comparado aos processos com destilação. No entanto, o custo de investimento é muito alto porque as zeólitas usadas não são produzidas no Brasil; o que demanda de um custo adicional pela importação (MEIRELLES, 2006).

II.3.5 – Desidratação por Pervaporação

Permeação é o termo designado para descrever o processo de separação por membranas de misturas líquidas que ocorre pela vaporização parcial através da membrana polimérica seletiva. A força motriz que conduz esse processo não é a alta pressão fornecida na alimentação do processo, o que é comum em outros processos de separação por membranas, mas sim a redução da pressão parcial do lado do permeado. Essa redução é geralmente feita através da aplicação de vácuo do lado do permeado, com isso, o composto que possui a maior pressão de vapor se difunde pela membrana polimérica na forma

vaporizada e posteriormente é condensado em um trocador de calor. A figura 2.6 abaixo ilustra um fluxograma do processo de pervaporação desenvolvido em escala laboratorial.

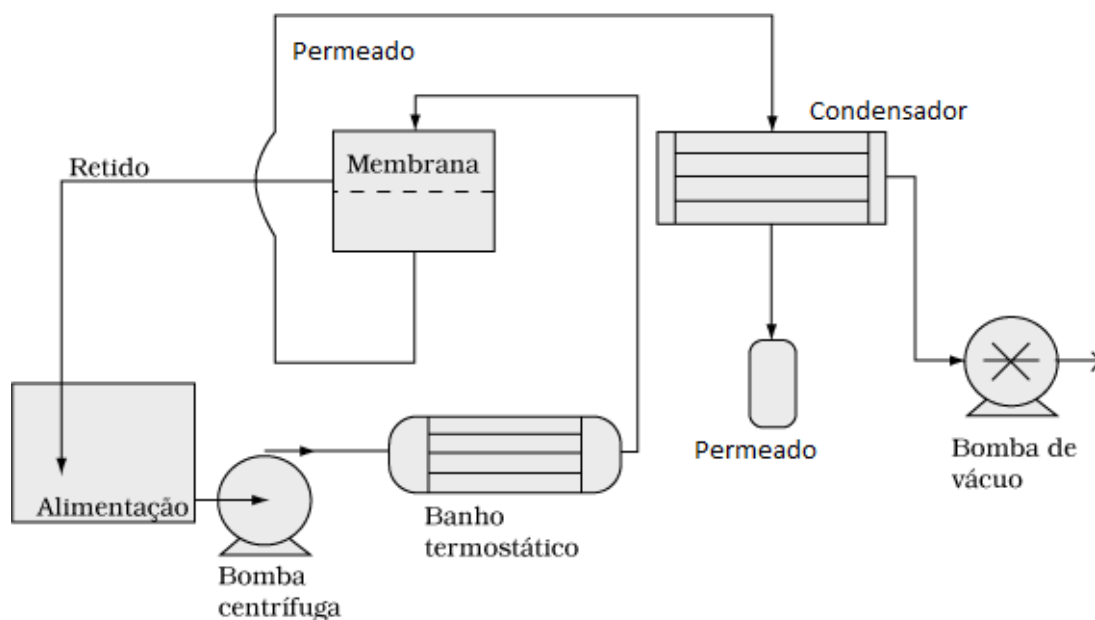


Figura II.9 – Fluxograma do processo de pervaporação

Fonte: Adaptado de Corrêa Cabral *et al.* (2002)

Atualmente, a pervaporação vem sendo aplicada na desidratação de solventes e na retirada de compostos orgânicos da água e do ar. No caso da separação da mistura água-etanol, não há registros de unidades industriais produtoras de álcool anidro que utilizam a pervaporação como metodologia de desidratação. Pois se sabe que esta tecnologia ainda não alcançou as altas produtividades dos processos convencionais citados anteriormente. Com as membranas comerciais disponíveis, o máximo de fluxo obtido neste tipo de processo é de 5 kg/h.m^2 . E de acordo com o trabalho técnico desenvolvido por Meirelles *et al.* (2006), o custo de implementação deste processo é cerca de 1,5 vezes maior em relação a desidratação com peneiras moleculares. Portanto, para a concepção deste trabalho, não será considerado o consumo energético para desidratação do etanol por pervaporação.

II.4 – Cogeração de Energia

Cogeração de energia é o termo usado para definir a produção simultânea de energia térmica para calor de processo e energia elétrica ou mecânica (ELETROBRÁS, 2000). Uma das principais vantagens do etanol da cana-de-açúcar é a cogeração de energia através da queima do bagaço residual. No Brasil, maior produtor mundial de cana-de-açúcar, produz-se entre 20 a 30 kWh por tonelada de cana moída (BNDES, 2008). A geração de energia proporciona ao etanol de cana-de-açúcar uma sustentabilidade energética incomum em termos de produção de combustíveis, pois o balanço energético num ciclo de produção é positivo (Macedo *et. al.*, 2006). O uso da biomassa para geração de energia apresenta algumas vantagens em relação às fontes de energia fósseis (BNDES, 2008):

- Menor percentual de poluição atmosférica global e localizado;
- Estabilidade do ciclo do carbono;
- Formação de co-produtos derivados da queima;
- Alta densidade energética;
- Facilidade de armazenamento e transporte;

Seguindo esta tendência de aproveitamento de biomassas para geração de energia, este trabalho propõe o uso da cogeração para o aproveitamento da lignina que será detalhado a seguir.

II.4.1 - Aproveitamento da Lignina

A lignina é uma macromolécula amorfa que confere rigidez, proteção e impermeabilidade aos tecidos vegetais. Além disso, esta macromolécula possui um alto poder calorífico (entre 5700 e 6000 kcal/kg) (FOELKEL, 2004) prestando-se à produção de energia e pode ser também aproveitada como matéria-prima para obtenção de outros produtos.

Após a etapa de deslignificação, é formado um efluente rico em lignina e que na abordagem deste trabalho, será aproveitado para a geração de energia. Para tal

aproveitamento se faz necessária uma metodologia de concentração e separação bem estabelecidas. De acordo com Azevedo *et al.* (2007), o uso de evaporadores de múltiplo efeito é bastante eficiente na concentração do licor negro, efluente rico em lignina produzido na indústria de papel e celulose. Neste processo, os evaporadores concentram o licor até que este possua cerca de 75% de concentração de sólidos e logo, em seguida, esse licor concentrado é alimentado nas caldeiras ou fornalhas para a queima. A energia liberada na queima é usada para a geração de vapor d'água.

Esta metodologia de concentração será inserida no contexto deste trabalho, uma vez que a queima da lignina poderá reduzir consideravelmente o consumo de energia das plantas propostas.

II.5 – Síntese e Análise de Processos

A síntese de processos se define pela etapa criativa da Engenharia de Processos (Perlingeiro, 2005) onde são estabelecidas as dimensões dos equipamentos e a forma que são conectados no fluxograma. Para isto, o engenheiro ou profissional responsável pela síntese de um determinado processo químico ou bioquímico deve ter conhecimentos em diversas áreas, como: fenômenos de transporte, projeto de equipamentos, operações unitárias, cinética, termodinâmica e engenharia bioquímica.

A forma mais usual de representação de um processo é o fluxograma. Nele estão representados todos os equipamentos industriais necessários para a realização das etapas essenciais para a transformação da matéria-prima em produto final. Antes de gerarmos um fluxograma de um processo devemos considerar quatro aspectos importantes: as características do produto final a ser produzido, as rotas tecnológicas conhecidas para obtenção deste, a estrutura do processo inserida no contexto da rota tecnológica escolhida e os parâmetros escolhidos para análise do projeto (geralmente, representado por uma função objetivo).

A análise de processos é uma importante ferramenta na avaliação de desempenho de processos. Muitos são os parâmetros utilizados para análise de um processo. Podemos usar parâmetros econômicos como: capital fixo, valor presente líquido, tempo de retorno do investimento, ou até parâmetros operacionais, tais como: consumo de água, consumo de energia, produtividade, capacidade produtiva, consumo de insumos e também parâmetros

ambientais, como: emissão de CO₂, DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente gerado, salinidade de efluentes despejados e etc.

Caso quiséssemos realizar a síntese e análise de um processo manualmente, é fato que muito tempo seria consumido para pesquisar as rotas tecnológicas para obtenção do produto, realizar o dimensionamento dos equipamentos, fazer os cálculos relacionados aos balanços de massa e energia e analisar todos os parâmetros que determinam a viabilidade do projeto. No intuito de reduzir este tempo usado com cálculos, muitos deles complexos e repetitivos, muitos *softwares* vem sendo desenvolvidos. E com o auxílio da linguagem de programação, diversas rotinas são criadas para diferentes funções e implementadas nesses *softwares*.

Atualmente, inúmeros procedimentos, rotinas e modelos de equipamentos já se encontram inseridos em pacotes de *software*, que integram os cálculos realizados entre todos os equipamentos de um fluxograma, desenhado pelo engenheiro, realizando os balanços de massa e energia de equipamentos e correntes do processo. Esses pacotes são conhecidos como simuladores de processo, e também podem conter rotinas de cálculos e estimativas econômicas e energéticas do processo descrito. O que auxilia ainda mais o engenheiro responsável pela síntese do processo. O crescente uso ferramentas computacionais disponíveis tem permitido ao engenheiro usar as técnicas da engenharia de processos para alcançar uma autonomia jamais vista, permitindo que o trabalho seja focado na criatividade.

No âmbito internacional devemos destacar o uso das seguintes ferramentas computacionais: *UniSim Desing Suite* (Honeywell), *Aspen Plus* (AspenTech), *ChemCAD* (Chem Station), *SuperPro Designer* (Intelligent). Enquanto no Brasil, cabe citar os conhecidos PETROX (CENPES/Petrobras) e EMSO (Projeto ALSOC).

II.5.1 – O simulador *SuperPro Designer*

O simulador *SuperPro Designer* é o mais utilizado nas indústrias do ramo farmacêutico e de outros produtos de origem biotecnológica. Sabe-se que dos simuladores disponíveis hoje, este é o que possui o maior número de operações comuns aplicadas na indústria de bioprocessos. Não é em vão que empresas como *Amersham Biosciences*, *Bayer*, *GlaxoSmithKline*, *Roche Vitamins*, *Novo Nordisk*, *Merck & Co.* utilizam o programa em seus experimentos visando a síntese de novos processos,

extrapolação de escala e melhorias de processo. Por isso, parte do trabalho será desenvolvida com esta ferramenta.

Dentre as funções mais usadas no programa estão a “*Set Master Relationship*” onde duas operações têm as durações das suas atividades relacionadas, sendo uma operação mestre e outra escrava e a “*Scheduling*”, onde é feito o agendamento de uma atividade de um equipamento ao final ou início de outra operação realizada no mesmo ou em outro equipamento. Desta forma é possível colocar em ordem as operações realizadas na batelada.

Como foi visto anteriormente, na seção de Síntese e Análise de Processos, existe uma gama de parâmetros que podem servir de discussão da viabilidade de um processo. Seria ideal que ao realizarmos a análise de um processo químico e/ou bioquímico levássemos em conta o máximo de parâmetros sob diferentes aspectos, mas ao englobarmos mais parâmetros, mais complexo fica o problema e mais difícil é encontrar uma solução ótima. Por isso, cabe ao engenheiro ou profissional responsável priorizar os parâmetros a serem avaliados.

No presente trabalho será considerado como aspecto prioritário a sustentabilidade na forma de consumo energético. Nos últimos anos, muito tem se falado sobre a sustentabilidade da produção de biocombustíveis, principalmente o etanol. E um parâmetro chave que serve para medir a sustentabilidade de um processo ou ciclo energético é o NEV (“*Net Energy Value*”) que significa valor energético líquido. O valor energético líquido, ou seja, a energia produzida (“*output energy*”) em forma de etanol e co-produtos menos a energia requerida para sua produção (“*input energy*”) é uma forma bem definida e estabelecida para medir o ganho energético e a sustentabilidade do bioetanol e outros biocombustíveis (Shapouri *et.al.*, 2002; Pradhan *et.al.*, 2008 e Persson *et. al.*, 2009). Em resumo, para o cálculo do NEV se estima toda a energia produzida no processo em forma de produto menos a energia gasta para obtenção do produto. Geralmente as unidades usadas para ilustrar o NEV são Btu/gal.de etanol e o MJ/L de etanol. Conforme a pesquisa feita na literatura, o NEV para produção de etanol a partir de biomassas deve considerar toda energia gasta no seu ciclo de produção, desde a energia consumida nas etapas de plantio e irrigação da biomassa em questão até a energia consumida no processo industrial para a produção de etanol (Persson *et. al.*, 2009). Porém, no caso do bagaço de cana-de-açúcar, só será considerada a energia

consumida no processo industrial proposto, dado que o bagaço é um resíduo agro-industrial, gerado nas próprias usinas/destilarias de produção de etanol.

Outro parâmetro que será usado para a análise do processo sintetizado será a produção por biomassa consumida representada por litro de etanol/ tonelada de bagaço (L EtOH/ ton. bagaço). Através deste parâmetro é possível comparar com as produtividades de produção de etanol de outras biomassas citadas na literatura. Entre elas estão a cana-de-açúcar, o milho e até a madeira.

Um aspecto importante a ser considerado por qualquer trabalho desta temática é o econômico. De início a proposta é de que seria realizada uma avaliação econômica, mas o fato é que o modelo do simulador *SuperPro Designer 6.0* é deficiente de modelos termodinâmicos representativos para a simulação da destilação da mistura água- etanol. Deste modo fica difícil sintetizar uma seção de destilação e desidratação usando o *software*, logo, a avaliação econômica seria restrita às etapas anteriores a destilação, o que tornaria o trabalho “incompleto”. Em virtude disso, a análise econômica não foi realizada e para análise do consumo energético por parte da destilação e desidratação do etanol, foram levantados dados citados na literatura.

Capítulo III

Objetivos do Projeto

Dada a grande importância atual do etanol como grande exemplo de alternativa energética com menos impacto ambiental, o aumento da demanda pela produção deste produto com o uso crescente dos carros tipo “flex” e o bom desempenho de outros mercados relacionados. Fica nítida a necessidade de maior produção de etanol, bem como a realização de trabalhos que visam o melhor aproveitamento das biomassas residuais geradas com a produção de bicompostíveis no Brasil. Como no caso do bioetanol a partir da cana-de-açúcar e do bagaço.

Neste contexto o projeto final de curso descrito teve como objetivos principais:

- A concepção de duas plantas (uma piloto e outra industrial) produtoras de etanol a partir do bagaço da cana – de – açúcar;
- Estimar o consumo energético das plantas geradas;
- Analisar a sustentabilidade energética das plantas desenhadas através do cálculo do NEV e da relação “*input:output*” de energia;

Além destes, cabe estabelecer outros objetivos específicos inseridos no contexto do trabalho realizado.

- Definir qual a alternativa de desidratação do etanol mais eficiente energeticamente para ambas as plantas;
- Estimar a demanda de bagaço das plantas e avaliar o impacto destas em três usinas de cana-de-açúcar produtoras de etanol de três escalas diferentes.

Capítulo IV

Metodologia

Nesta parte do trabalho serão apresentados os procedimentos realizados para a concretização dos objetivos deste trabalho. A seguir, visualizaremos que a maioria destes envolvem o uso do *software SuperPro Designer 6.0*.

IV.1 – Componentes Utilizados Pelo Programa

A maioria dos *softwares* de simulação possui registrados no seu banco de dados os componentes químicos, as misturas que são usadas na síntese do processo e seus respectivos parâmetros de natureza química e físico-química. Porém, nem sempre todos os componentes necessários estão disponíveis no banco. Para isso, o programa possui uma aba “Tasks → Edit Pure Component/ Edit Mixture” onde o usuário pode criar os componentes ou misturas que serão usadas.

Na tabela abaixo estão representados todos os componentes usados neste trabalho presentes no banco de dados do simulador e os componentes criados estão na tabela IV.2.

Tabela IV.1 – Componentes usados no trabalho presentes no programa

Componente	Fórmula	Massa molar (g/gmol)
Água	H ₂ O	18,02
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄	136,14
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,01
Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	74,09
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07
Urea	CO (NH ₂) ₂	60,06
Gás Carbônico	CO ₂	44,00

Tabela IV.2 – Componentes criados para o trabalho

Componente	Fórmula	Massa molar(g/gmol)	Diâmetro (µm)
Celulose*	(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₁₁₀₀₀	1782000,00	----
Hemicelulose*	(C ₅ H ₈ O ₄) ₂₀₀	26400,00	----
Lignina	C _{7,3} H _{13,9} O _{1,3} **	122,49	-----
Lignina Solúvel	C _{7,3} H _{13,9} O _{1,3}	122,49	-----
Inerte	----	-----	-----
Extrato de Leved.	CH _{1,64} N _{0,23} O _{0,39} **	23,2	----
<i>Saccharomyces sp.</i>	CH _{1,64} N _{0,23} O _{0,39} **	23,20	8 ⁽¹⁾
<i>Pichia stipitis</i>	CH _{1,64} N _{0,23} O _{0,39} **	23,20	8 ⁽¹⁾
Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	150,00	----

*O grau de polimerização médio para celulose foi de 11000 unidades e para a hemicelulose de 200 unidades;

**As fórmulas empíricas usadas para representação destes compostos foram as propostas no trabalho de Wooley *et al.* (1996);

(1) – Diâmetro médio de uma levedura proposto por Glenn Elert *et al.*(2000)

Além dos componentes, houve a necessidade da criação de misturas que não se encontram registradas no banco de dados. A tabela a seguir mostra as misturas usadas no programa para a síntese do processo, inclusive as criadas.

Tabela IV.3 – Mistura de componentes usadas

Mistura	Composição
Bagaço	Celulose (38,1%), Hemicel. (23,3%), Lignina(18,1%) e Inerte(20,5%) - d _p = 600 µm *
Ácido Sulfúrico 1%	Água (99%) e Ácido Sulfúrico (1%)
Ar	Nitrogênio (76,7%) e Oxigênio (23,3%)

*Diâmetro médio do bagaço estimado por Betancur *et. al.*, 2007.

IV.2 – Sínteses das Plantas produtoras de Etanol

Antes de tudo, é válido definir a capacidade de consumo de bagaço das plantas. Partindo da premissa de que uma planta piloto produz cerca de 100 a 10.000 L de produto e considerando que 1 tonelada de bagaço de cana-de-açúcar produz cerca de 270 L de etanol (Santanna *et. al.*, 2004). Uma planta piloto com a capacidade de produzir 4.000 L de etanol consumiria cerca de

15 toneladas de bagaço. Tomando este valor como base, a extrapolação de escala foi feita em trinta vezes para a concepção da planta em escala industrial. Em resumo, para a planta piloto (A) será considerado o valor de consumo de bagaço de 15 toneladas/batelada. Enquanto a planta industrial (B) consumirá cerca de 450 toneladas/batelada. A partir desses valores foram realizados os balanços de massa e energia pelo programa.

IV.2.1 – Seção de Pré-tratamento Ácido

Na seção de pré-tratamento ácido foi representada a etapa na qual a hemicelulose é solubilizada e hidrolisada com o ácido sulfúrico diluído (1%) (BETANCUR, 2005). Em seguida, o hidrolisado deverá ser filtrado para o aproveitamento da celulose presente no resíduo sólido conhecido como celulignina ácida que será destinada a Seção de Deslignificação.

Para a planta piloto foram selecionados através do ícone “*Unit Procedures*”, dois equipamentos para a composição desta etapa: um reator de mistura perfeita e um filtro prensa. No entanto, na planta industrial o filtro prensa foi substituído por um filtro rotativo à vácuo, uma vez que o filtro prensa não tem a área necessária para processar o hidrolisado gerado (PROCKNOR ENGENHARIA, 2007). Na figura abaixo estão representados graficamente os equipamentos e suas correntes de entrada e saída.

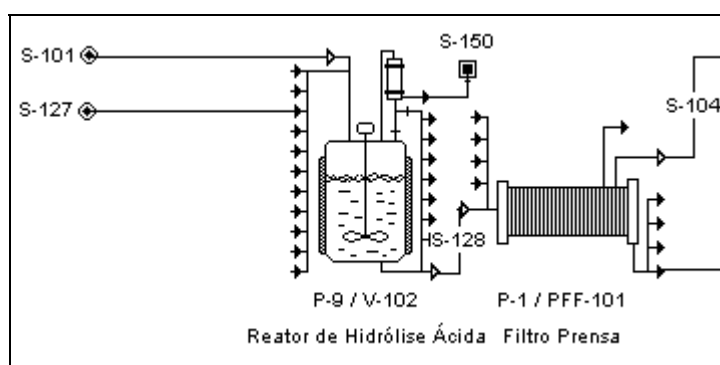


Figura IV.1 – Seção de Pré-tratamento Ácido (Planta piloto)

Ao selecionarmos a corrente de entrada, podemos definir a composição desta. A figura a seguir ilustra a janela aberta para a definição da composição. Após a definição das correntes de entrada, são definidas as operações a serem realizadas em cada equipamento. As

opções de operações disponíveis variam de acordo com a função do equipamento. Na figura 4.3 podemos visualizar as opções de operação de cada equipamento da seção de hidrólise ácida.

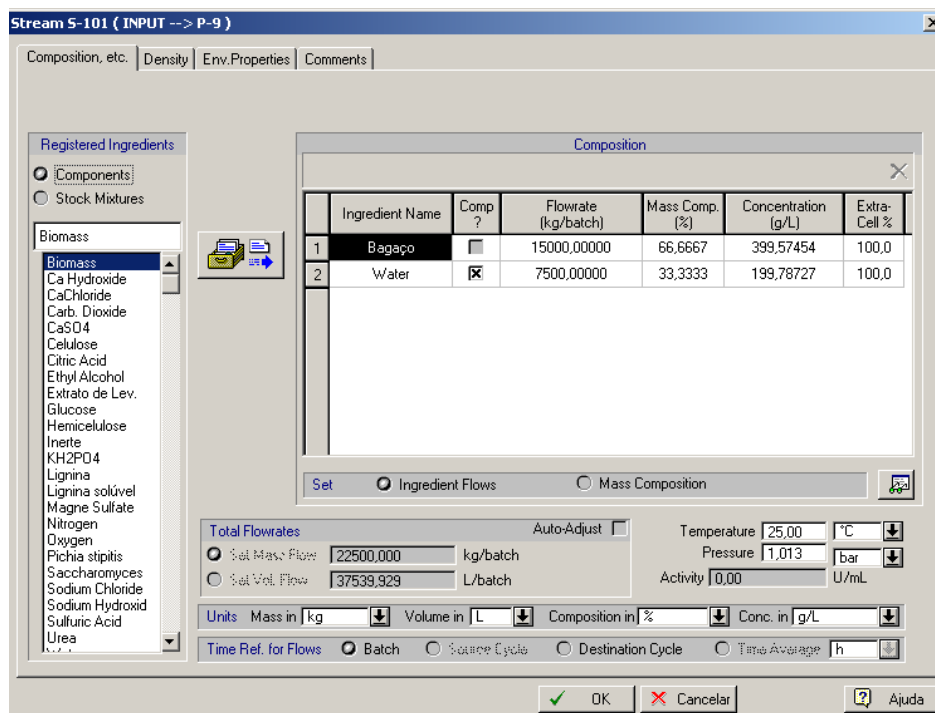


Figura IV.2 – Definição da composição de uma corrente

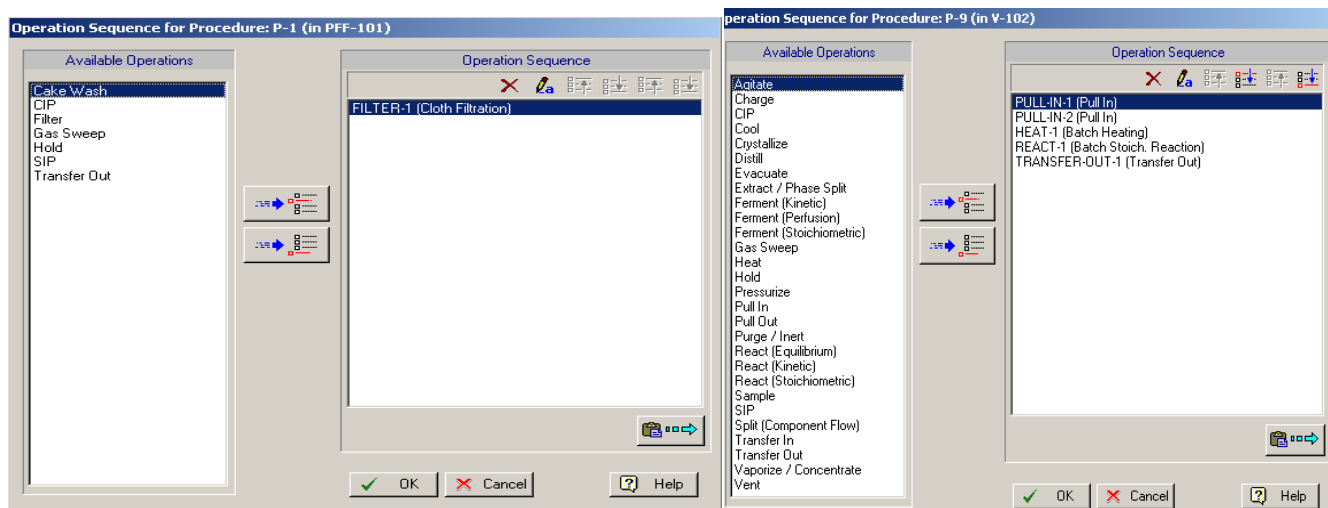


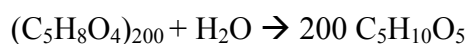
Figura IV.3 – Operações disponíveis para o filtro prensa (PFF-101) e reator CSTR (V – 102)

Como é possível perceber na imagem acima, temos uma lista de operações disponíveis para o equipamento e ao selecionar cada uma delas, elas são transferidas para uma segunda lista (“*Operation Sequence*”), onde as operações ficam devidamente

seqüenciadas. Na janela de operações do reator (V-102) temos as operações: PULL-IN-1, PULL-IN-2, HEAT-1, REACT-1 e TRANSFER-OUT-1 e na janela do filtro (PFF-101) está apenas a operação FILTER-1.

IV.2.1.1- Reator (V-102)

- PULL-IN-1: esta operação ocorre a carga do reator pela corrente S-101 que contém bagaço com 50% de umidade. Para a planta piloto, configurou-se na composição da corrente a quantidade de 15000 kg de bagaço e 7500 kg de água e para a planta industrial: 450000 kg de bagaço e 225000 kg de água. A duração desta operação foi configurada pelo usuário para 20 minutos.
- PULL-IN-2: nesta operação, o reator é carregado pela corrente S-127 com ácido sulfúrico 1% considerando a relação sólido:líquido de 1:2 estabelecida no trabalho de BETANCUR (2005).
- HEAT – 1: esta é a operação de aquecimento com vapor saturado a 152°C até que o reator atinja a temperatura de 121°C.
- REACT-1: é a operação na qual se simula a reação estequiométrica que ocorre no reator que é a hidrólise da fração hemicelulósica. A reação de hidrólise especificada foi:



Não há registros na literatura sobre a entalpia de reação para esta reação especificamente. Mas como este trabalho é baseado em experimentos, devemos presumir que o próprio aquecimento prévio a reação fornece a energia necessária para a reação acontecer. No *software* é possível configurar a quantidade de produto final através de duas formas: a conversão do reagente ou a concentração final de produto. Ao selecionarmos o equipamento e seguir os passos: “*Operation Data* → *REACT-1* → *Reactions*” é possível observar a seguinte janela:

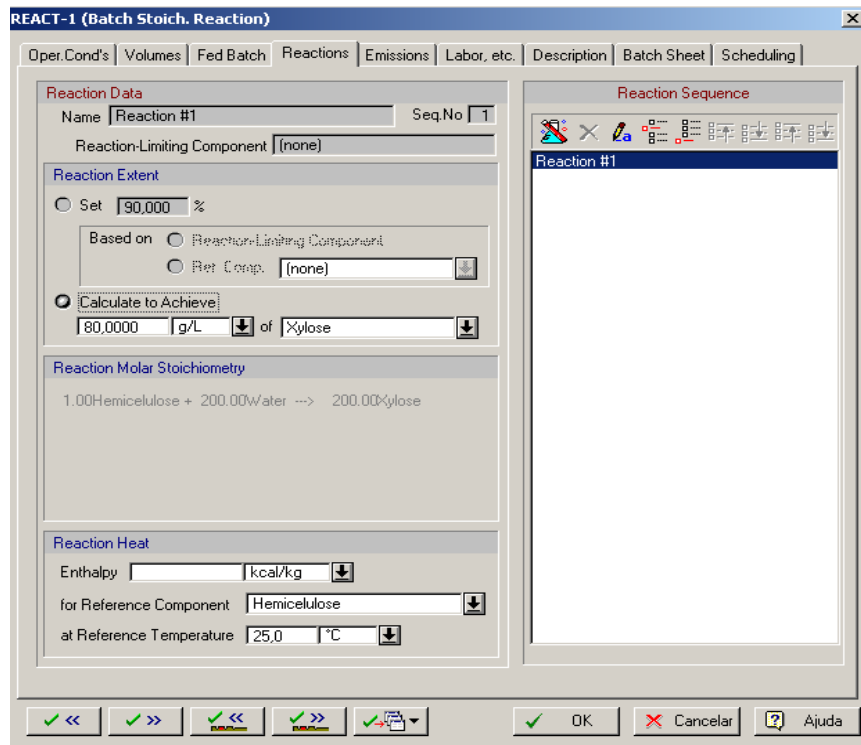


Figura IV.4 – Janela de especificações da reação

Pelo que é possível observar, foi especificado uma concentração final de 80 g/L de xilose. Resultado aproximado ao obtido nos experimentos de BETANCUR (2005) - 81,3 g/L.

- TRANSFER-OUT-1: esta operação é simplesmente o esvaziamento completo do reator.

IV.2.1.2 - Filtro (PFF-101)

- FILTER-1: A operação FILTER é simplesmente a filtração do meio alimentado no filtro. Nesta operação devem ser definidos todos os componentes a serem retidos na filtração e ainda verificar se durante a operação a espessura da torta não ultrapasse a máxima estabelecida pelo programa ($L = 15$ cm) e se a área necessária para o alcance dos fluxos de permeado não exceda a área máxima configurada de 80 m^2 . O tempo de filtração configurado no programa é de 4 horas, mas como neste tempo a espessura da torta era muito menor que 15 cm, o tempo de filtração foi reduzido para 2 horas.

A tabela abaixo mostra os coeficientes de remoção dos componentes presentes na mistura bagaço-hidrolisado.

Tabela IV.4 – Componentes removidos na filtração do hidrolisado

Componente	Remoção de particulado (%)
Água	0
Ácido sulfúrico	0
Xilose	0
Celulose	100
Hemicelulose	100
Lignina	100

O início de qualquer operação deve ser configurado utilizando a ferramenta “*Scheduling*” que é uma das abas presentes em todas as operações do equipamento. Por exemplo, a operação FILTER-1 se inicia assim que a TRANSFER-OUT-1 começa. As duas operações ocorrem em paralelo, logo para a configuração do início desta operação, deve-se abrir a aba “*Scheduling*” e especificar da forma encontrada na figura abaixo.

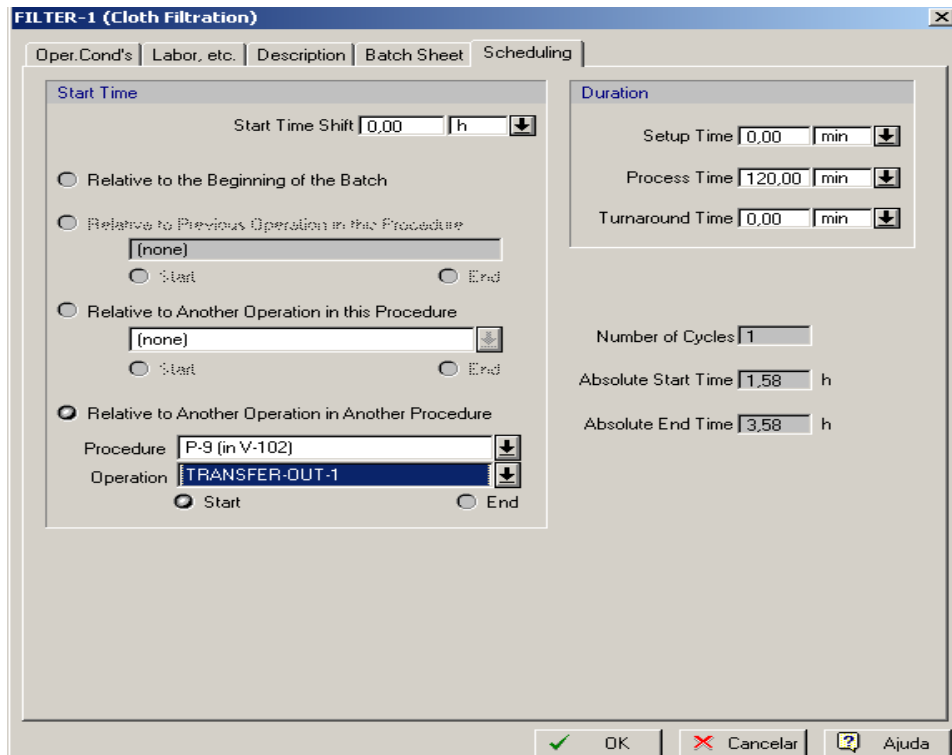


Figura IV.5 – Uso da ferramenta “Scheduling”

Através desta janela, podemos observar que o início de uma operação pode ser especificado num determinado tempo a partir do início da batelada, ou relacionada com o início ou fim de uma operação prévia no mesmo procedimento, ou relacionada com outra operação no mesmo procedimento e até relacionada ao início ou fim de uma operação em outro procedimento da planta.

IV.2.1.3 – Filtro Rotativo à Vácuo (RVF – 101)

O filtro rotativo à vácuo foi selecionado para substituir o filtro prensa na escala industrial. Trata-se de um tipo de filtro amplamente usado em diversos segmentos industriais como produção de álcool a partir da cana-de-açúcar, produção de enzimas e outros produtos do ramo alimentício. A operação FILTER-1 tem os mesmos princípios do filtro prensa. A única diferença é que para o filtro rotativo não há especificação para o limite máximo de espessura da torta. Os componentes a serem removidos pelo RVF-101 são os mesmos do filtro PFF-101.

IV.2.2– Seção de Neutralização do Hidrolisado

Após o pré-tratamento ácido, o hidrolisado rico em xilose se encontra em um pH muito ácido para a fermentação. Considerando o uso do cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como elemento de neutralização, o excesso de íons sulfato no hidrolisado e o valor comercial do gesso (CaSO_4). Usado na construção civil e como material de imobilização de ossos fraturados. O aproveitamento desse produto formado foi inserido no contexto do presente trabalho através da etapa de filtração. A seguir, está esquematizada a seção de neutralização e separação do gesso.

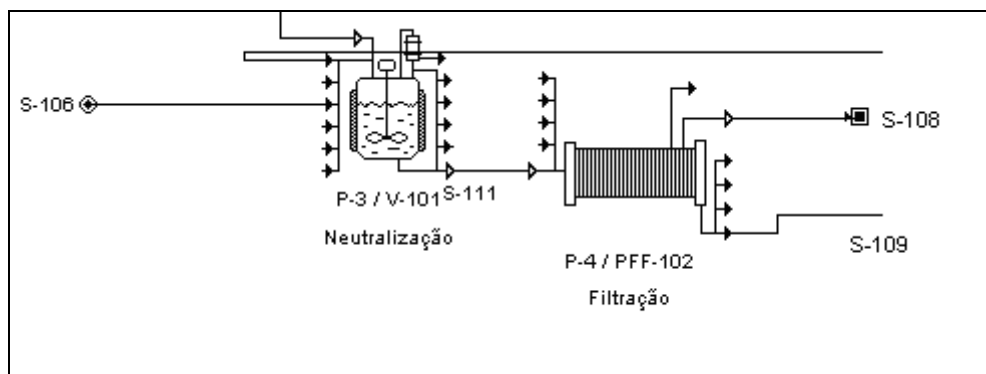
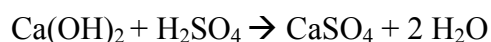


Figura IV.6 – Seção de Neutralização do Hidrolisado

IV.2.2.1 – Reator de Neutralização (V-101)

- PULL-IN-1: Através da corrente S-105, o reator é carregado de hidrolisado proveniente da filtração da Seção de Pré-tratamento Ácido. O tempo de duração para esta operação foi de 30 minutos.
- PULL – IN-2: Esta operação representa a entrada de hidróxido de cálcio pela corrente S-106 e tem o mesmo tempo de duração que a anterior. A massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ especificada foi a necessária para neutralizar o ácido sulfúrico presente no hidrolisado.
- REACT – 1: A reação representada por esta operação foi:



A reação forma um produto (sulfato de cálcio) que é insolúvel a 25°C e a conversão em sulfato foi especificada de 99%. O tempo de reação foi especificado em 30 minutos.

- TRANSFER-OUT-1: Nesta operação, 10% do volume de hidrolisado presente no reator é descarregado para o filtro PFF-102 através da corrente S-111. Esse volume inicial será usado na Seção de Propagação e Adaptação Celular. O tempo desta operação foi configurado para 15 minutos.
- TRANSFER – OUT-2: Assim como a anterior, essa operação representa a descarga do restante do hidrolisado para filtro PFF – 102. Onde o gesso formado será removido e o hidrolisado neutralizado será processado pela Seção de Microfiltração e depois utilizado na Fermentação das Pentoses.

IV.2.2.2– Filtro Prensa (PFF – 102)

- FILTER – 1: Diferentemente da Seção de Hidrólise Ácida, o tempo de filtração foi configurado para 40 minutos e o único composto a ser removido no procedimento é o sulfato de cálcio. Só que este equipamento trabalhará duas vezes por batelada. Uma para filtrar apenas 10% do hidrolisado que será usado na seção de propagação e adaptação das células e o restante será filtrado para ser aproveitado na seção de Fermentação de Pentoses. A corrente S-108 representa o resíduo sólido formado, conhecido como celulignina e o hidrolisado rico em xilose é destinado para a seção de microfiltração pela corrente S-109.

IV.2.3 – Seção de Microfiltração do Hidrolisado

Esta etapa do processo é fundamental para a manutenção da esterilidade do hidrolisado. A microfiltração é um processo de separação por membranas amplamente usada como forma de esterilização de meios de cultivo em bioprocessos desenvolvidos em escala laboratorial. É natural pensar que ao aumentarmos a escala do processo, deve-se utilizar uma forma mais rentável e rápida de esterilizar como o aquecimento num trocador de calor. Porém, no caso deste processo, o hidrolisado a ser esterilizado (rico em xilose) pode conter componentes que inibem a fermentação, tais como: os furfural e hidroximetilfurfural, produtos formados da degradação térmica de açúcares em geral. A fim de evitar este problema, este trabalho propõe o uso de microfiltração para a esterilização do hidrolisado. A figura a seguir mostra a Seção de Microfiltração desenvolvida no programa *SuperPro Designer*.

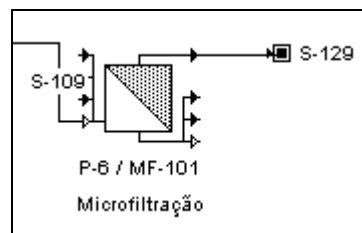


Figura IV.7 – Seção de Microfiltração

IV.2.3.1 – Unidade de Microfiltração (MF – 101)

- **CONCENTRATE – 1:** Esta será a única operação realizada por esta unidade. Por configuração padrão do programa, esta operação tem a duração de 6 horas, mas como neste tempo, o fluxo de permeado é baixo e a área usada era bem menor do que a máxima, o tempo de operação será reduzido para 4 horas. O hidrolisado dá entrada na unidade pela corrente S – 109 e o permeado sai pela corrente S-129. A membrana escolhida para a composição do sistema foi a MF Membrane (Biotech) com 0,45 µm de diâmetro médio de poro.

IV.2.4 – Seção de Propagação e Adaptação Celular

Conforme mencionado anteriormente, uma etapa de adaptação celular ao hidrolisado é extremamente necessária. Para a concepção desta etapa foi considerado o resultado de um experimento utilizando batelada alimentada em biorreator, onde a taxa de crescimento específica (μ) foi de $0,14 \text{ h}^{-1}$. Esta seção da planta está representada na figura abaixo.

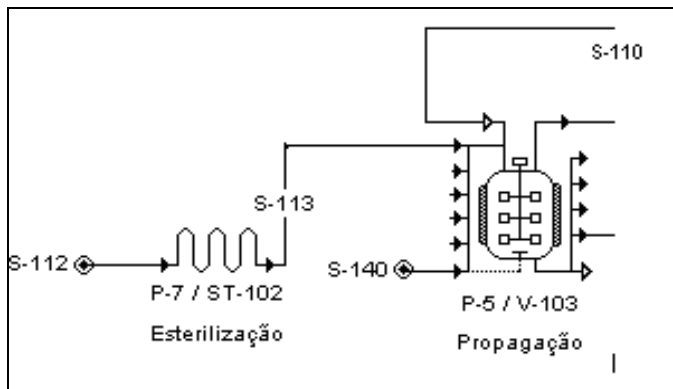


Figura IV.8 – Seção de Propagação e Adaptação Celular

IV.2.4.1 – Esterilizador (ST - 102)

No equipamento ST-102, o meio de cultivo (concentrado em sais minerais e fonte de nitrogênio) é esterilizado em um trocador de calor do tipo UHT (*Ultra High Temperature*) bastante usado em processos de esterilização.

- **STERILIZER – 1:** A operação se define por uma esterilização térmica, tendo vapor saturado a $152 \text{ }^\circ\text{C}$ como agente. A temperatura de esterilização foi estabelecida em 140°C e a duração em uma hora. O critério de esterilização usado pelo programa é a equação proposta por Wang et al. (1979): $-dN/dt = k N$, onde N é a concentração de microrganismos vivos em n° de microrganismos/L e k é uma constante obtida pela equação de Arrhenius ($k = A \exp(-\Delta E/RT)$). Desta forma, o usuário pode especificar a relação $\ln(N_0/N)$ ou simplesmente considerar a relação padrão do

programa: $\ln (N_0/N) = 37,0$ que foi realizado na concepção de todos os esterilizadores utilizados nas plantas.

IV.2.4.2 – Biorreator de Propagação e Adaptação Celular

- SIP-1: A sigla SIP é a abreviação da operação *Steam In Place*, que traduzindo rigorosamente é a vaporização local para garantir a assepsia do local onde o processo fermentativo será conduzido. O tempo estabelecido pelo próprio programa é de 15 minutos e a vazão de vapor especificada também pelo programa é de 600 kg/h.
- PULL-IN-1: Operação de carga do reator com o meio de cultivo concentrado em sais minerais e fonte de nitrogênio pela corrente S-113.
A duração desta operação foi estabelecida de 15 minutos.
- FERMENT – 1: É a operação mais importante desta seção. Nesta, a produção de *Pichia stipitis* é representada por uma reação estequiométrica, onde os coeficientes estequiométricos foram calculados a partir de um experimento realizado por Betancur *et al.* no LADEBIO/UFRJ. O experimento resume-se por uma batelada alimentada com o hidrolisado a 45g/L de xilose e a taxa de aeração média de 1 vvm. Ao final de 24 horas, foi adicionado ao biorreator um volume de 317 mL de hidrolisado e obteve-se uma concentração de 12,5g/L de células de *Pichia stipitis*. Através dos cálculos podemos concluir que 14,43 gramas de xilose foram convertidas em 9,88 gramas de *Pichia stipitis*. A tabela a seguir mostra os coeficientes estequiométricos da reação.

Tabela IV.5 – Coeficientes estequiométricos da produção de *Pichia stipitis*

Reagentes	Coefficiente	Produtos	Coefficiente
Extrato de Lev.	0,13	Dióxido de Carb.	0,17
Oxigênio	0,1	<i>Pichia stipitis</i>	0,42
Xilose	0,1	Água	0,36

Cabe ressaltar que a única fonte de nitrogênio considerada na reação é o extrato de levedura porque é a fonte em maior concentração no meio (2,0 g/L). Além da

reação, devemos também configurar a taxa de produção de células dentro do item “*Reactions*” possui o ícone **R** que ao ser selecionado, a janela ilustrada abaixo é aberta.

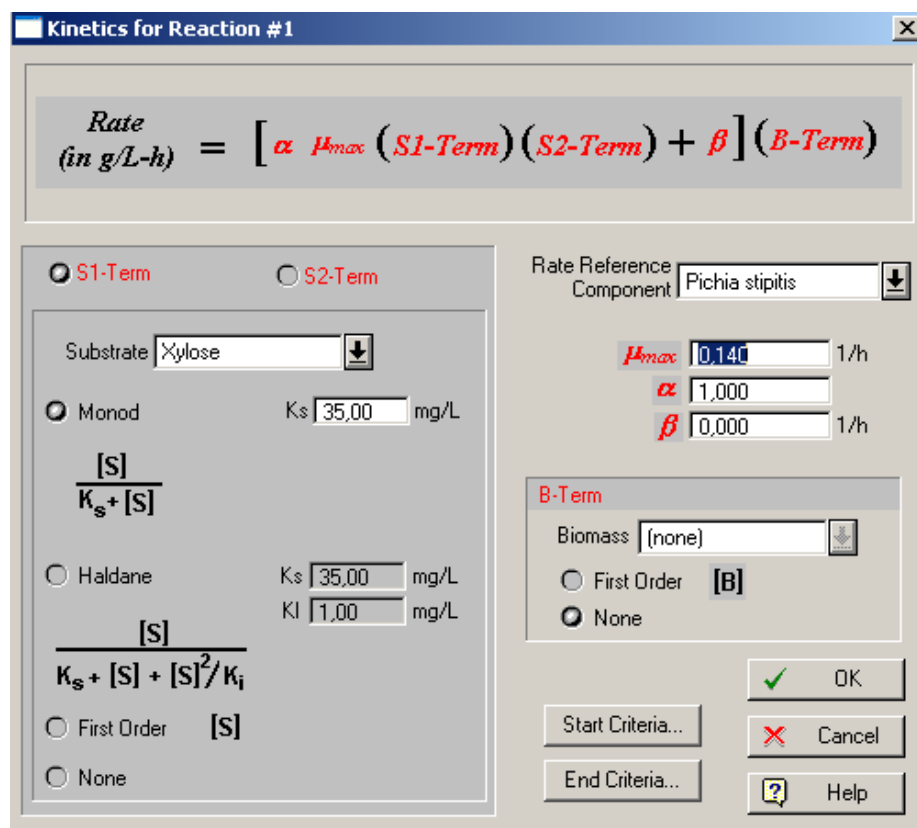


Figura IV.9 – Ícone “*Kinetics of Reaction*”

Podemos observar na figura que o modelo cinético definido é o de Monod, bastante apropriado para um bioprocesso. O valor de K_s estipulado é o padrão do programa (35 mg/L).

As correntes S-110 e S-114 representam as entradas de hidrolisado e ar, respectivamente. Através do item “*Fed Batch*” é possível especificar a vazão de entrada do hidrolisado (185L/h) considerando o volume total de 3700L a serem adicionados durante 20 horas de fermentação. No item “*Oper. Conditions*” também podemos especificar a aeração do processo, no caso 1,0 vvm e (usual em bioprocessos) o modo térmico em que ele é conduzido, que no caso foi configurado o modo isotérmico na temperatura de 30°C.

- TRANSFER – OUT- 1: Operação na qual o reator é esvaziado. A duração desta operação é de 15 minutos.

IV.2.5 – Seção de Fermentação das Pentoses

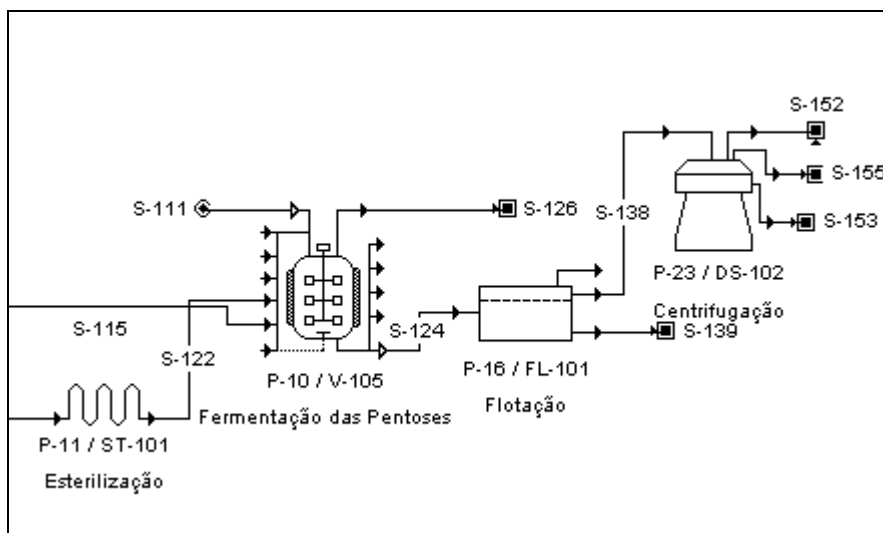


Figura IV.10 – Seção de Fermentação das Pentoses

Na seção de Fermentação das Pentoses temos 4 equipamentos: um esterilizador UHT, um biorreator para produção de etanol, um sedimentador para separar primariamente os células de *Pichia sp.*, que é uma levedura com alta capacidade de floculação e ainda uma centrífuga que isolará as células definitivamente para o aproveitamento destas na batelada seguinte.

IV.2.5.1 - Esterilizador (ST-101)

- STERILIZER-1: Bem como na seção de Propagação Celular, esta operação tem como agente vapor saturado a 152°C. A temperatura de esterilização é de 140°C e tempo de 1 hora. E o meio de cultivo é esterilizado com o mesmo critério ao da seção anterior: $\ln(N_0/N) = 37$.

IV.2.5.2 – Biorreator (V-105)

O principal equipamento desta seção foi dimensionado considerando a mesma razão altura/diâmetro do biorreator de escala laboratorial usado na dissertação de BETANCUR (2005), logo a razão H/D foi especificada para 1,6. No equipamento ocorre a principal operação da seção, a de fermentação do hidrolisado, que será descrita com as outras a seguir.

- SIP-1: A fim de garantir a assepsia do equipamento, utilizou-se a vaporização local com vapor saturado a 152°C por 30 minutos.
- PULL-IN-1: Carga do reator pela corrente S-122, contendo o meio de cultivo esterilizado. O tempo de duração desta carga é de 20 minutos.
- PULL-IN-2: Carga do reator através da corrente S-110, que contem o hidrolisado recém processado na Seção de Microfiltração. A duração desta operação é de 20 minutos.
- PULL-IN-3: Carga do reator através da corrente S-115, oriunda da Seção de Propagação e Adaptação Celular. A duração desta operação foi fixada pela ferramenta “*Master Slave – Relationship*”, onde podemos especificar a duração da operação PULL-IN-3 como escrava da operação TRANSFER-OUT-1 do biorreator de propagação celular.
- REACT-1: É a principal operação desta etapa do processo, que representa a produção de etanol. Nela devemos especificar todas as condições estabelecidas na dissertação desenvolvida por BETANCUR (2005). Deste modo, a operação foi conduzida no modo isotérmico a 30°C por 24 horas e com aeração de 0,05 vvm. A reação estequiométrica simplificada na operação foi:



A produção final de etanol foi fixada pela concentração final de 26,4 g/L, considerando o Qp de 1,1 g/L.h obtido nos resultados publicados por Betancur *et al.*, 2005.

- TRANSFER-OUT-1: A operação de descarga do biorreator foi especificada em 30 minutos.

IV.2.5.3 –Sedimentador (SD – 101)

Este equipamento visa o aproveitamento da levedura *Pichia stipitis* que possui uma alta capacidade de floculação. A floculação é uma operação bastante comum em tratamento de água. Cujo princípio se baseia na coagulação de partículas sólidas, formando flocos que são partículas maiores e mais fáceis de separar. O equipamento terá somente a operação de decantação.

- DECANT-1: O único componente a ser retirado nesta operação é a levedura *Pichia stipitis*, então no ícone “Oper. Cond’s ” foi definido que a 80% da *Pichia stipitis* será decantada e que a taxa de decantação estabelecida foi a padrão do programa (11500 L/m².dia). A duração desta operação foi estabelecida para duas horas. O meio concentrado de células é conduzido a centrifugação pela corrente S-138 e o restante é destinado para a mistura com a corrente do meio fermentado da SSF pela corrente S-139.

IV.2.5.4 - Centrífuga (DS – 102)

A unidade de centrifugação foi proposta visando o aproveitamento das células presentes para a batelada seguinte e também o não descarte da massa de etanol ainda presente na mistura. O tipo de centrífuga escolhido é a de rotor de discos (*Disc Stack*) que possui rendimentos satisfatórios para misturas com teor de sólidos superior a 1,5%. E das centrífugas disponíveis no programa é a que possui o menor custo de compra. A centrífuga só terá a operação de centrifugação, descrita abaixo.

- CENTRIFUGE-1: A operação de centrifugação é baseada num diâmetro de corte, que no caso é de 5 μ m e na porcentagem de sólidos removidos. Para a *Pichia stipitis*, foi configurada a remoção de 100%, além disso, o usuário pode estabelecer uma eficiência de sedimentação. De acordo com o manual do programa, uma eficiência de 30% é um valor usual para processos em geral. O tempo de processo pode ser especificado pelo usuário ou configurado pelo programa. Neste caso foi mantido o valor padrão do programa de 4 horas de processo.

IV.2.6 – Seção de Deslignificação

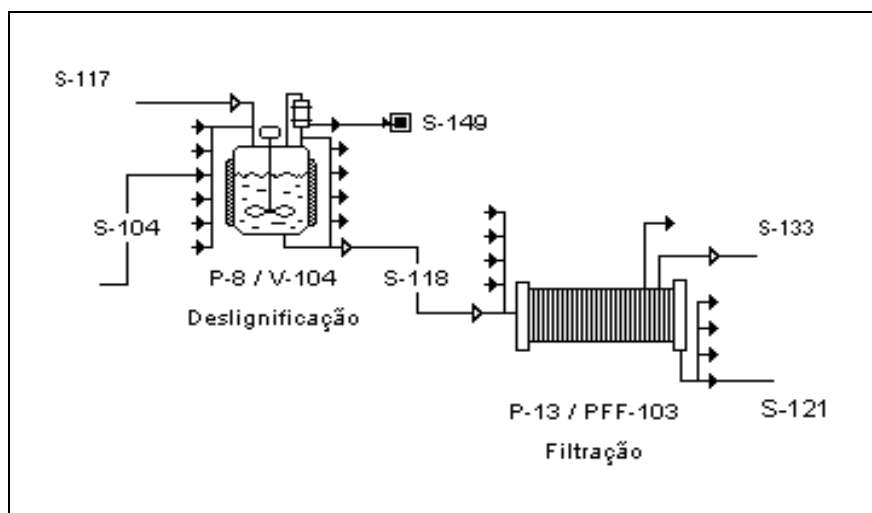


Figura IV.11 – Seção de Deslignificação

Na seção de deslignificação grande parte da lignina é removida para que a etapa de hidrólise enzimática seja bem sucedida, pois sabe-se que esta macromolécula tenha a função de impermeabilizar e proteger o tecido vegetal, rico em celulose. Para a concepção desta etapa do processo, foram utilizados os dados levantados na revisão bibliográfica.

De acordo com a figura 4.12, o procedimento possui um reator (ou reatores) onde ocorre a deslignificação e um filtro prensa (no caso da Planta Piloto) onde a celulignina deslignificada é separada para o uso no processo SSF.

IV.2.6.1 – Reator (V-104)

- PULL-IN-1: Carga do reator pela corrente S-104, oriunda da etapa de filtração da seção de hidrólise ácida. A celulignina disponível na corrente abastece o reator por 30 minutos.
- PULL-IN-2: Através desta operação, a solução de NaOH 1% é alimentada no reator. O volume despejado está relacionado com a relação sólido:líquido otimizada em experimentos realizados no LADEBIO/UFRJ, 1:14,7. A duração desta operação foi estabelecida em 30 minutos.
- HEAT-1: Esta operação representa o aquecimento do reator até a temperatura de 120 °C, na qual ocorre a solubilização da lignina. O fluido que conduz o aquecimento é o vapor saturado a 152° C e o tempo da operação foi especificado em 1 hora.
- REACT-1: É a principal operação desta seção. A reação de solubilização da lignina foi simplificada para:



A reação foi conduzida no modo isotérmico (120 °C) e a conversão da lignina em lignina solúvel foi configurada em 90%, considerando que 10% da lignina não é solubilizada. O tempo da reação foi especificado em 30 minutos, conforme os experimentos otimizados no LADEBIO/UFRJ.

- TRANSFER-OUT-1: Operação de descarregamento do reator, que foi configurada no tempo de 30 minutos.

IV.2.6.2 – Filtro (PFF -103)

- FILTER-1: A operação FILTER é simplesmente a filtração do meio alimentado no filtro. O tempo de filtração configurado no programa é de 4 horas, mas como neste tempo a espessura da torta era muito menor que 15 cm (espessura máxima configurada pelo programa), o tempo de filtração foi reduzido para 2 horas.

A tabela abaixo mostra os coeficientes de rejeição dos componentes presentes na celulignina.

Tabelas IV.6 – Componentes a serem removidos na filtração da Seção de Deslignificação

Componente	Remoção de particulado (%)
Água	0
NaOH	0
Lignina	100
Celulose	100
Lignina solúvel	0
Inerte	100

Assim como na seção de Pré-tratamento Ácido, o filtro prensa foi substituído por um filtro rotativo a vácuo (RVF – 102) para a concepção da planta em escala industrial.

IV.2.7 – Seção do Processo SSF

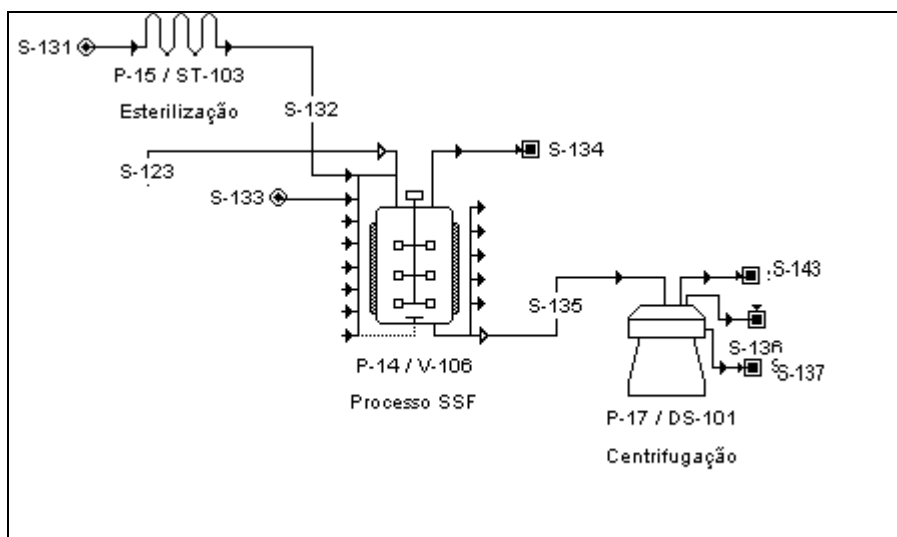


Figura IV.12 – Seção do Processo SSF

Na seção do Processo SSF temos três equipamentos: o esterilizador (ST-103), o biorreator (V-106) e a centrífuga (DS-101). Esta etapa do processo foi fundamentada nos resultados obtidos na tese de VÁSQUEZ (2007) conforme descrito no capítulo 2, de revisão bibliográfica.

IV.2.7.1 – Esterilizador (ST-103)

O equipamento ST-103 será responsável pela esterilização do meio de cultivo contendo sais minerais e fonte de nitrogênio. O volume de meio a ser processado foi especificado de acordo com os dados levantados na revisão bibliográfica, ou seja, os cálculos foram realizados da forma que no processo SSF tivéssemos uma concentração de 20% de sólidos. Logo, o volume de meio aquoso a ser esterilizado é 4 vezes maior ao da soma dos volumes dos componentes celulose e inerte na corrente S-123, únicos considerados sólidos.

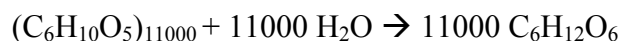
- STERILIZER – 1: Esta operação é idêntica às dos outros esterilizadores descritos anteriormente, inclusive o tempo de duração (1 hora).

IV.2.7.2 – Biorreator (V-106)

O principal equipamento desta seção foi dimensionado considerando a mesma razão altura/diâmetro do biorreator de escala laboratorial usado na tese de VÁSQUEZ (2007), logo a razão H/D foi especificada para 1,33. No equipamento ocorre as principais operações da seção, a de hidrólise enzimática da celulose e a fermentação da glicose gerada, e serão descritas juntamente com as outras a seguir.

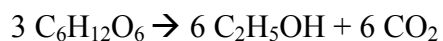
- SIP-1: Para garantir a esterilidade local, foi usada a vaporização com vapor saturado a 152 °C por 30 minutos.
- PULL-IN-1: Carga do biorreator através da corrente S-123 que traz em sua composição a celulignina deslignificada produzida na filtração da seção de deslignificação. O tempo da operação foi estabelecido em 30 minutos, 15 a mais do estabelecido do programa. Tal mudança foi feita visando à redução das altíssimas vazões obtidas com o tempo de 15 minutos.
- PULL-IN-2: Carga do biorreator através da corrente S-132 com o meio de cultivo devidamente esterilizado. E tempo da operação também foi aumentado para 30 minutos, pelo mesmo motivo da operação anterior a esta.

- PULL-IN-3: Carga do biorreator pela corrente S-133 com a levedura *Saccharomyces cerevesiae* prensada, de forma que no volume final do reator tenha uma concentração de 6,0 g/L de células (valor usado no processo SSF desenvolvido no LADEBIO).
- REACT-1: Uma das principais operações desta seção. Para efeito de simulação, a hidrólise enzimática foi simplificada para uma reação estequiométrica:



A reação é conduzida no modo isotérmico a 37 °C e a quantidade de glicose produzida foi baseada na conversão de 85% da celulose, supondo que o processo é conduzido sob uma carga enzimática de 25 FPU/g. de CLD da Genencor (G220). A duração desta operação foi fixada em 24 horas.

- FERMENT -1: Esta operação representa a produção de etanol no processo SSF. Bem como outras reações descritas anteriormente, esta também foi simplificada:



Através da ferramenta “*Scheduling*”, o início da reação de fermentação foi estabelecido concomitantemente com a operação anterior, a de hidrólise enzimática da celulose. O tempo de fermentação também é de 24 horas e o modo de operação também é isotérmico (37 °C).

- TRANSFER-OUT-1: Operação de esvaziamento do biorreator V-106. A duração dessa operação foi fixada em 30 minutos.

IV.2.7.3 – Centrífuga (DS – 101)

A centrifugação proposta na seção de Processo SSF objetiva o aproveitamento da celulose não convertida em glicose em conjunto com a reutilização das células de leveduras *Saccharomyces cerevesiae* na batelada posterior. O mosto dá entrada na centrífuga pela corrente S-135. As partículas sólidas acumuladas na centrífuga são liberadas pela corrente

S-137 enquanto a fase líquida produzida é basicamente composta de água e etanol, e representada pela corrente S-143. A única operação usada neste equipamento é a de centrifugação.

- CENTRIFUGE – 1: Nesta operação deve ser especificado o diâmetro mínimo do componente a ser removido. Neste caso, temos que especificar $5\mu\text{m}$ que é o diâmetro médio do componente *Saccharomyces cerevesiae*. Em consequência, a centrifugação removerá outros componentes que possui diâmetros maiores como a celulose e a lignina ($600\mu\text{m}$). Além disso, o usuário deve especificar a eficiência de sedimentação e a viscosidade do fluido na alimentação. Por padronização do *software*, os valores usados foram de 30% e 1,5 cP, respectivamente. A duração da centrifugação foi fixada em 2 horas.

IV.2.8 – Seção de Aproveitamento da Lignina

No intuito de aproveitar a capacidade calorífica da lignina, este trabalho propõe uma seção onde o resíduo rico em lignina originado da filtração da Seção de Deslignificação é concentrado por evaporação em evaporadores de múltiplo efeito em série até que a concentração de sólidos atinja 75%. Esse procedimento é o mesmo do utilizado nas indústrias de papel e celulose. A seção será representada por um único equipamento: o evaporador de múltiplo efeito.

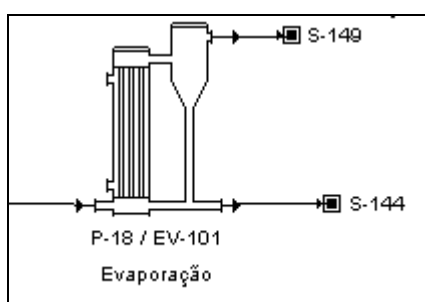


Figura IV.13 – Seção de Aproveitamento da Lignina

Os evaporadores de múltiplo efeito são assim chamados, primeiramente, pelo fato de aproveitar o vapor formado no primeiro evaporador como fonte de calor para a evaporação no segundo evaporador e assim por diante. Ao mesmo tempo, vácuo é aplicado no topo do

último evaporador que é conectado com os topos dos evaporadores que antecedem a este por uma única corrente, provocando assim uma queda da pressão até o primeiro evaporador. E pra finalizar, os concentrados obtidos em cada evaporador são alimentados no evaporador anterior, o que causa a maior concentração na corrente de fundo na medida em que se aproxima do primeiro evaporador. A figura 4.14 ilustra claramente a sistemática de uma série de evaporadores múltiplo efeito.

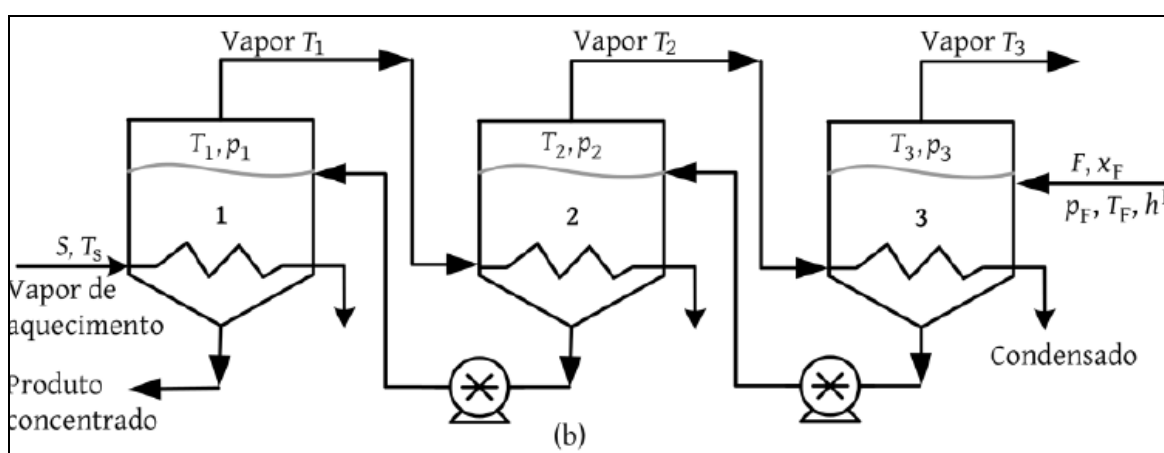


Figura IV.14 – Evaporadores de Múltiplo Efeito em série

Fonte: Azevedo *et. al.* (2007)

O procedimento EV-101 pode simular tanto um único evaporador, quanto mais de um evaporador, dependendo da área requerida para realizar a evaporação. Na concepção deste trabalho foi definido que serão usados 10 evaporadores em série, que é o máximo permitido pelo programa. A única operação a ser realizada nesta seção é a de evaporação.

- EVAPORATE-1: Nessa operação, o usuário deve especificar quais componentes a serem removidos na evaporação e qual porcentagem mássica do componente que será evaporada. Tanto na planta industrial quanto na planta piloto foi estabelecido que 98% da massa de água é evaporada para que a mistura da corrente de fundo possuísse 75% de sólidos. A fonte de energia escolhida foi vapor saturado a 152 °C e o tempo da operação foram mantidos o padrão do programa (6 horas).

Observação: Cabe destacar que na concepção da planta em larga escala, todas as operações de carga (PULL-IN e TRANSFER-OUT) tiveram seus respectivos tempos de duração dobrados, enquanto as outras operações dos equipamentos tiveram seus tempos mantidos.

IV.3 – Estimação do Consumo Energético das Plantas

Esta parte do trabalho descreverá quais serão as considerações para a estimação do consumo energético da planta por batelada. Para os procedimentos desenhados no SuperPro Designer foram estimados os gastos energéticos das seguintes operações: bombeamento de líquido nas operações de carga na entrada de reatores (PULL-IN), carga de sólidos que também está relacionada a mesma operação, agitação nas operações que envolvem reações (REACT e FERMENT), uso de vapor nas operações de aquecimento e vaporização local (HEAT, SIP), pressurização do ar que foi usada somente na Seção de Propagação e Adaptação Celular e uso de vácuo que foi considerado somente nos Filtros Rotativos à Vácuo utilizados na planta industrial.

IV.3.1 – Bombeamento de líquido

O bombeamento de líquido é fundamental para concretização da carga do meio de cultivo e outros reagentes encontrados no sistema. A fim de aproveitar ao máximo a ferramenta computacional disponibilizada, o cálculo da energia usada neste tipo de operação foi feito no SuperPro simulando-se separadamente a operação PUMP-1 encontrada na bomba centrífuga apresentada na figura abaixo.

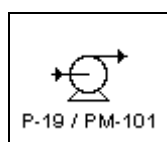


Figura IV.15 – Bomba Centrífuga

Com o objetivo de simplificar a simulação, todos os componentes e misturas presentes no estado líquido a 25°C foram considerados apenas como água na operação. Para

realização dos cálculos é necessário que o usuário informe a variação de pressão a ser vencida pelo líquido, a massa de líquido a ser pressurizado, o tempo de operação e a eficiência global da bomba.

No primeiro cálculo, foi usada a equação de Bernoulli simplificada:

$$\Delta P = \rho . g . h . 10^{-5} \quad (I)$$

Onde ρ é a densidade do fluido (água), g é a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$) e h é a altura do reator ou outro equipamento a ser carregado. O fator de 10^{-5} foi multiplicado para que o resultado da equação seja obtido em bar. A massa de líquido foi especificada somando-se todas as massas dos componentes líquidos nas correntes de entrada do reator. O tempo de bombeamento foi considerado de acordo com a duração das operações de carga do reator com reagente líquido (PULL-IN) e a eficiência global da bomba foi especificada segundo o valor padrão pré-estabelecido: 70%. O resultado obtido era a potência gasta em kilowatts (kW), logo para a conversão de potência em energia, o valor foi multiplicado pelo tempo de operação em hora (h). Com isso o valor de energia foi especificado em kWh.

IV.3.1.a – Bombeamento de líquido na Filtração

No que tange o conhecimento das operações unitárias envolvendo sistemas sólido-líquido, sabe-se que a diferença de pressão é a grande força de campo atuante nos procedimentos de filtração. De acordo com a empresa Grabe, comerciante de diversos tipos de filtro prensa, a maior parte da energia gasta nas filtrações está concentrada na bomba de alimentação que deve trabalhar na faixa de 7 a 12 bar. Então, para os procedimentos de filtração, a única operação que consumirá energia neste trabalho será o bombeamento na alimentação. A pressão de trabalho especificada em todos os filtros prensa do fluxograma gerado foi de 10 bar.

IV.3.2 - Carga de sólidos

A carga de sólidos é utilizada nas seções de Pré-Tratamento Ácido, de Deslignificação, Neutralização e de Processo SSF. Nelas o bagaço, a celulignina e o hidróxido de cálcio são componentes de uma das correntes de entrada dos respectivos reatores. Para a estimação de gastos energéticos das operações PULL-IN que envolvem a carga de componentes sólidos foram simulados o carregamento da massa de sólidos disponível na corrente de entrada através da operação CONVEY-1 disponível no equipamento esteira carregadora do programa.

Para esta operação, o usuário deve especificar a massa de sólido a ser transportada na corrente de entrada do equipamento e o tempo de carregamento que é igual ao tempo da operação PULL-IN, na entrada dos reatores. A figura abaixo mostra a esteira carregadora usada nas simulações.

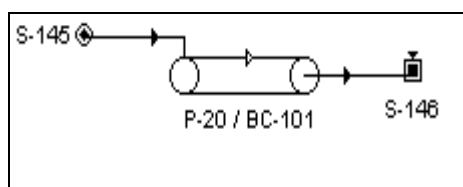


Figura IV.15 – Esteira carregadora

O cálculo da energia gasta para a operação é feito através da taxa de potência consumida por massa e comprimento da esteira recomendada pelo programa: 36 Watts/(kg/s)*m. A potência consumida em Watts (W) foi devidamente convertida em energia de forma semelhante à descrita na seção IV.3.1.

IV.3.3 – Aeração/Compressão

A aeração é usada somente nas Seções de Propagação e Adaptação Celular e Fermentação das Pentoses. Na operação FERMENT-1 do biorreator V-105 é possível especificar a taxa de aeração (vvm), no caso 1,0 vvm. Após a simulação, foi verificada a massa de ar requerida para o processo checando a composição mássica da corrente S-114, com um duplo clique. Da mesma forma foi feita especificação da taxa de aeração da Seção de Fermentação das Pentoses: 0,05 vvm. Em seguida, simulou-se a compressão de ar através da

operação COMPRESS-1 encontrada no modelo de compressor do *software* que está visualizado a seguir.

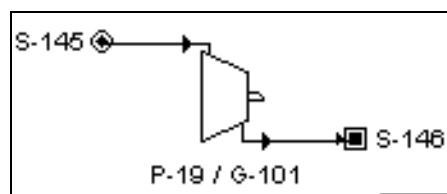


Figura IV.16 - Compressor

Ao simular este equipamento, além da massa de ar, foi especificada a variação de pressão que o compressor exerce (no caso, 1bar) e o tempo de operação que é o mesmo tempo das operações FERMENT-1: 20 horas (Seção de Propagação e Adaptação Celular) e REACT-1: 24 horas (Seção de Fermentação das Pentoses).

IV.3.4 – Agitação

O consumo energético da agitação foi especificado na janela “*Oper Cond's*” de todas as operações que envolvem uma reação (REACT-1 e FERMENT-1) no item “*Power Consumption*” o usuário pode configurar a potência gasta para a agitação em kW/m³ e através desta ferramenta, podemos obter a potência gasta em kW. E da mesma forma das outras operações descritas, estimou-se a energia consumida na operação. Os valores foram especificados seguindo o trabalho publicado pelo professor da UNICAMP, Enrique Ortega, que estima a potência consumida numa faixa de 0,23 a 0,46 kW/m³ para uma agitação média e 0,46 a 0,75 kW/ m³ para agitação forte. Para as operações que envolvem uma concentração superior a 20 % de sólidos foi estipulado um valor de 0,5 kW/m³ e para os processos que não possuem sólidos no meio reacional, foi especificado o valor de 0,25 kW/m³. A energia consumida foi obtida multiplicando-se a potência pelo tempo de agitação que foi considerado igual ao tempo de reação e/ou fermentação, exceto no caso do Pré-tratamento ácido e Deslignificação cujo tempo de aquecimento também foi considerado.

IV.3.5 – O uso de vácuo

A estimação do consumo energético no uso de vácuo é aplicada somente aos filtros rotativos a vácuo inseridos nos procedimentos de filtração nas seções de Hidrólise Ácida e Deslignificação. Conforme o grupo Amazon que comercializa esses equipamentos, o filtro rotativo tem na bomba de vácuo o maior consumo de energia para o seu funcionamento da mesma forma que o filtro prensa possui o bombeamento de líquido na alimentação como principal gasto energético. Então, na concepção deste trabalho, o gasto energético do filtro rotativo será aproximado para o gasto energético da bomba de vácuo.

Para isso foi usado o catálogo da bomba de vácuo comercial OMEL de anel líquido e série BLN/MV. Através da tabela a baixo foi possível especificar a potência usada pela bomba, uma vez especificada a diferença de pressão que ela irá exercer e a vazão de trabalho.

Tabela IV.7 – Dados para estimação da potência aplicada na bomba de vácuo

Tipo Type	RPM RPM	Diâmetro das bocas Flange Diameters	Vácuo em mm.de HG / Vacuum in mm. HG												Consumo de água (pivácuo máx.) m ³ /h / Water Consumption (at max vacuum) in. m ³
			100		200		300		400		500		600		
			m ³ /h	BHP	m ³ /h	BHP	m ³ /h	BHP	m ³ /h	BHP	m ³ /h	BHP	m ³ /h	BHP	
BLN/MV 380/200	960	6"	750	25	770	26	795	27	815	28	800	29	700	29	8,0
BLN/MV 380/300	960		1200	35	1200	37	1200	39	1200	41	1185	42	1100	43	10,0
BLN/MV 380/400	960		1560	48	1560	49	1560	50	1560	52	1520	53	1360	54	10,5
BLN/MV 520/350	735	8"	1950	52	1950	57	1950	63	1950	69	1900	73	1720	76	15,0
BLN/MV 520/450	735		2520	62	2520	68	2520	80	2520	83	2450	96	2220	97	16,0
BLN/MV 520/550	735		3000	87	3000	92	3000	96	2980	104	2890	110	2540	115	18,0
BLN/MV 520/700	735		3750	85	3750	97	3750	108	3750	117	3650	132	3500	140	24,0
BLN/MV 630/540	700	10"	4120	98	4120	113	4120	127	4120	136	4070	150	3850	150	15,0
BLN/MV 630/670	700		5060	114	5060	133	5060	147	5060	158	5000	176	5550	178	16,0
BLN/MV 910/960	475		10.900	230	10.800	270	10.900	310	10.700	335	10.600	350	10.000	365	31,0

Fonte: OMEL Bombas

Na tabela acima são mostrados nas linhas os diferentes tipos de bombas de vácuo com o vácuo que ela exerce em mm Hg e a vazão de sucção de ar rarefeito em m³/h.

Segundo a empresa de consultoria Procknor, voltada especificamente para projetos de equipamentos para a produção de açúcar e álcool a partir da cana-de-açúcar, o vácuo aplicado nos filtros rotativos na filtração do caldo da cana varia de 0,25 a 0,3 bar. Como o material sólido presente nessas filtrações é o mesmo (bagaço) das filtrações simuladas neste trabalho, a variação de pressão considerada neste trabalho será a máxima de 0,3 bar, ou seja, aproximadamente 225 mm Hg. O tipo de bomba escolhido é o primeiro BLN/MV 380/200 e a potência aplicada à bomba em BHP (“British Horse Power”) foi estimada por

interpolação. Em seguida, a potência aplicada foi convertida para kW (1 BHP ~ 0,745 kW) e quando multiplicada pelo tempo de operação, obteve-se a energia consumida em kWh.

IV.3.6 – Energia consumida na forma de vapor

IV.3.6.1 – Energia na forma de vapor nas etapas desenvolvidas no *Super ProDesigner*

O vapor é uma fonte de calor bastante usada no trabalho. Nas seções desenhadas no *SuperPro Designer*, consideramos o consumo de massa de vapor saturado a 152°C nas operações de aquecimento do reator e vaporização local. Uma vez calculada a massa de vapor pelo próprio *software*, a energia fornecida foi estimada através da entalpia específica do vapor na temperatura de 152° C. Esse valor pode ser encontrado em diversas tabelas de vapor saturado em livros didáticos de Termodinâmica Aplicada à Engenharia Química. No presente trabalho a fonte consultada foi o livro “Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química” dos autores J.M. Smith, H.C. Van Ness e M.M. Abbott. No apêndice F podemos encontrar as tabelas de propriedades do vapor saturado.

O valor da entalpia específica (H_v) da fase vapor na temperatura de 152 °C foi de: 2747,7 kJ/ kg. Multiplicando-se este valor pela massa de vapor, é possível calcular a energia na forma de vapor consumida.

IV.3.6.2 – Energia na forma de vapor nas etapas de Destilação Retificadora e Desidratação do Etanol

Nas etapas de recuperação do etanol, a massa de vapor foi estimada de acordo com o trabalho “Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica” realizado pelo professor Antonio Meirelles da UNICAMP. No trabalho publicado, Meirelles *et al.* estabeleceu um relação linear entre o consumo de vapor e a concentração de etanol na entrada da destilação retificadora (configuração ABB1). É válido ressaltar o autor diferencia em dois tipos de vapor usados nas etapas de destilação retificadora e desidratação.

Na primeira etapa só é usado o vapor saturado à baixa pressão (1,5 bar) e nos outros processos de desidratação são usados tanto o vapor de baixa pressão quanto o de alta pressão (10 bar).

Tabela IV.8 – Relação de consumo de vapor por concentração de etanol

Concentração de etanol (° GL)	Consumo de vapor (kg de vapor/ L de EtOH produzido)
6,5	2,30
7,5	2,05
8,5	1,82

Fonte: Meirelles et al. (2006)

Com esses dados foi possível estabelecer a seguinte equação:

$$\text{Consumo de vapor} = - 0,24 * [\text{EtOH}] + 3,857$$

Com a estimativa do consumo de vapor em kg de vapor por litro de etanol produzido e o volume de etanol produzido pelas plantas, a massa de vapor necessária para o processo foi calculada. Como podemos observar na tabela abaixo, os diferentes tipos de processo para a desidratação do etanol se diferenciam também no consumo de vapor.

Tabela IV.9 – Consumo de vapor nos diferentes processos de desidratação

Tipos de Processos de Desidratação	Consumo de vapor (kg / L de EtOH prod.)
Destilação Azeotrópica	1,6 (1,5 bar)
Destilação Extrativa	0,8 (1,5 bar) + 0,45 (10 bar)
Peneiras Moleculares	0,7 (1,5 bar) + 0,05 (10 bar)

Fonte: Meirelles et al. (2006)

A energia consumida na forma de vapor foi calculada da mesma maneira a do tópico anterior. Na tabela de vapor foram encontrados os valores das entalpias específicas nas

pressões de 1,5 e 10 bar. Os valores correspondentes são 2693,36 kJ/kg e 2776,3 kJ/kg, respectivamente.

IV.3.7 – Outras considerações relevantes para o consumo energético

Nos procedimentos de flotação e centrifugação desenhados no *Super ProDesigner*, a forma pela qual é feito o consumo de potência não se encontra esclarecida no programa. Além disso, não foi encontrada nenhuma fonte bibliográfica referente ao assunto. Logo, para o cálculo da potência consumida na sedimentação, foi considerado apenas o bombeamento de líquido no carregamento do sedimentador, cuja altura é igual a profundidade padrão estabelecida no programa: 4 metros. E no procedimento de centrifugação, apesar de não estar clara a forma de cálculo da potência, foi considerado o valor de potência consumida na aba “*Utilities*” encontrada no item “*Operation Data*” da operação CENTRIFUGE-1.

IV.4 – Cálculos do NEV (“*Net Energy Value*”)

Com as estimativas do consumo energético realizadas, os resultados obtidos em MJ foram divididos pelo volume final de etanol produzido na planta. Desse modo podemos expressar o consumo por MJ/L de EtOH.

Existem dois outros parâmetros relevantes para estes cálculos. O primeiro é o valor energético presente em 1 litro de etanol: 21,2 MJ/L (Prakash *et al.*, 1998). O segundo é a energia obtida com a queima da lignina, já que este componente apresenta um bom poder calorífico: 25,2MJ/kg (D. Ferdous *et al.*, 2001). A energia liberada na queima foi convertida na forma de MJ/L EtOH produzido, através da simples equação:

$$EQL = (PC_{\text{lignina}} \times M_{\text{lignina}}) / V_{\text{EtOH}} \quad (\text{II})$$

Onde: PC_{lignina} é o poder calorífico da lignina, M_{lignina} é a massa final de lignina concentrada no final da seção de aproveitamento da lignina, V_{EtOH} é a capacidade de produção de etanol da respectiva planta em litros e EQL é a energia obtida da queima da lignina.

Logo os cálculos de NEV foram realizados de acordo com a equação abaixo:

$$NEV = E_{EtOH} + EQL - CE \quad (III)$$

Onde: E_{EtOH} é a energia contida em um litro de etanol, EQL é a energia liberada com a queima da lignina e CE é o consumo energético modificado. Todos os valores com a unidade em MJ/L de EtOH.

O cálculo do NEV foi feito para os dois processos desenvolvidos sob duas óticas diferentes. Uma abrangendo o processo isoladamente: em que as entradas de energia são equivalentes ao consumo energético dos procedimentos simulados e das etapas de destilação e desidratação. Outra ótica considera que os processos desenvolvidos no *SuperPro Designer* são integrados a uma usina produtora de etanol, o que significa que a mistura de água-álcool gerada seria destilada e desidratada nos equipamentos da usina e conseqüentemente os valores de consumo energético relativos as etapas de destilação retificadora e desidratação foram desprezados. Pelo fato de considerar os processos integrados, o NEV da cana-de-açúcar foi atualizado somando-se o NEV da cana-de-açúcar atual ou NEV do etanol de 1ª geração com os NEVs das plantas produtoras simuladas no *software*. A equação a seguir esclarece este cálculo citado.

$$NEV \text{ mod.} = NEV (1^a \text{ geração}) + NEV' \quad (IV)$$

Onde NEV (1ª geração) é o valor energético líquido da produção de etanol de 1ª a partir da cana-de-açúcar, o NEV' é o valor energético líquido das plantas desenhadas no simulador para produção de etanol a partir do bagaço. E finalmente, o NEV mod. é o valor energético líquido da produção de etanol englobando as duas tecnologias que tem como base a mesma matéria-prima: a cana-de-açúcar.

A tabela a seguir mostra como o cálculo do NEV (1ª geração) é feito com base em dados publicados na literatura.

Tabela IV.10 – Cálculo do NEV (1ª geração)

Componente do balanço energético	Cenário 2005/2006
Produção e transporte da cana (input)	2,34 MJ/ L. EtOH
Produção de bioetanol (input)	0,26 MJ/ L.EtOH
Bioetanol (output)	21,2 MJ/ L.EtOH
Excedente de Bagaço (output)	1,96 MJ/L.EtOH
Eletricidade (output)	0,92 MJ/L.EtOH
NEV (1ª geração)	21,48 MJ/ L. EtOH

Fonte: Adaptado de Macedo et. al. (2008)

IV.5 – Relação “*input:output*” de energia

Esta relação foi calculada objetivando especificamente a comparação com dados da literatura. Para este cálculo do consumo energético das plantas (CE) e dividiu-se pela energia total obtida ao final do processo em forma de produto, ou seja, a simples equação:

$$\text{Relação “input:output”} = \text{CE}/(\text{E}_{\text{EtOH}} + \text{EQL})$$

Nos cálculos da relação “*input:output*” das plantas integradas foram considerados os dados da tabela IV.10.

Capítulo V

Resultados e discussão

V.1 – Sínteses das plantas

Nesta seção serão apresentados os fluxogramas gerados no SuperPro Designer além da composição das correntes de cada planta.

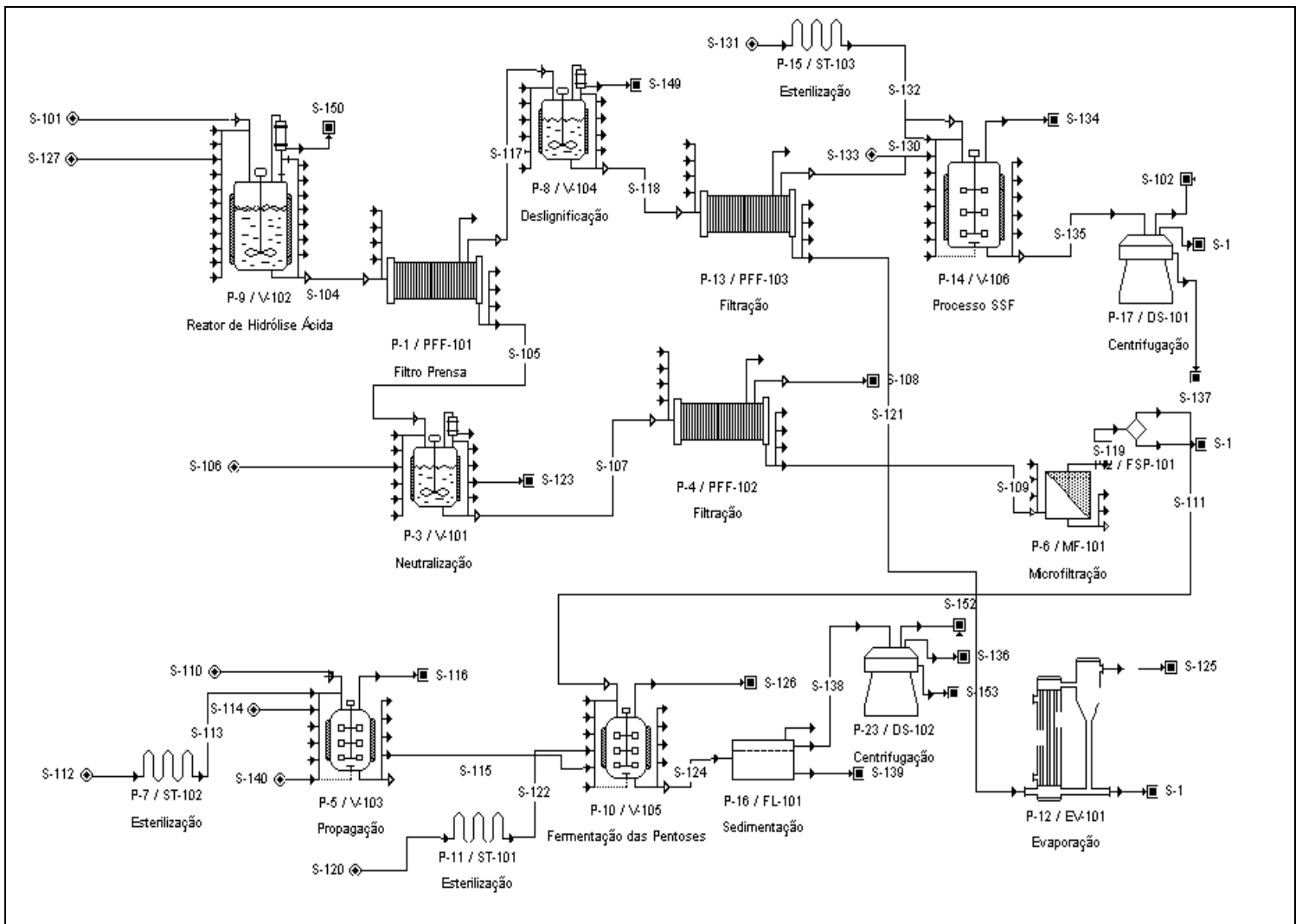


Figura V.1 – Planta piloto

A imagem acima mostra todas as seções desenhadas devidamente conectadas sem considerar os elementos de transporte como bombas e esteiras transportadoras, com intuito de facilitar a visualização. Na tabela abaixo está apresentada a composição de cada corrente do processo e de acordo com a tabela foi possível definir a capacidade produtiva da planta A.

Tabela V.1 - Relatório das principais correntes do processo da planta piloto (planta A)
(Componentes em kg/batelada)

Correntes	Hemicel.	Celulose	Lignina	Inerte	Ácido sulfúrico	Hidróxido de cálcio	Sulfato de Cálcio	Água
S-101	3495	5715	2715	3075	0	0	0	7500
S-127	0	0	0	0	549	0	0	29451
S-128	69,9	5715	2715	3075	549	0	0	34636,39
S-105	0	0	0	0	520	0	0	32825,91
S-106	0	0	0	0	0	394	0	0
S-107	0	0	0	0	0,64	0,98	7,22	33016,71
S-108	0	0	0	0	0	0	722,22	162,3
S-109	0	0	0	0	0,64	0,98	0	33016,71
S-110	0	0	0	0	0	0	0	3362,03
S-112	0	0	0	0	0	0	0	400
S-114	0	0	0	0	0	0	0	100
S-140	0	0	0	0	0	0	0	
S-115	0	0	0	0	0	0	0	3891,26
S-120	0	0	0	0	0	0	0	100
S-111	0	0	0	0	0	0	0	29465
S-124	0	0	0	0	0	0	0	32927,03
S-138	0	0	0	0	0	0	0	2713,85
S-139	0	0	0	0	0	0	0	30213,18
S-152	0	0	0	0	0	0	0	2713,85
S-153	0	0	0	0	0	0	0	0
S-104	69,9	5715	2715	3075	28,69	0	0	1818,48
S-117	0	0	0	0	0	0	0	170138
S-118	69,9	5715	271,5	3075	28,69	0	0	163351,06
S-130	69,9	5715	271,5	3075	0,27	0	0	1556,71
S-121	69,23	0	0	0	28,42	0	0	161794,35
S-131	0	0	0	0	0	0	0	28575
S-133	0	0	0	0	0	0	0	0
S-135	0,67	211	271,5	3075	0,27	0	0	30633,15
S-102	0	0	0	0	0	0	0	30633,15
S-137	0,67	211	271,5	3075	0	0	0	0
S-125	0	0	0	0	0	0	0	158558,45
S-103	69,23	0	0	0	28,42	0	0	3235,89

Tabela V.1 -
continuação

Correntes	Xilose	NaOH	Extrato de Lev.	Lignina solúvel	Pichia sp.	Glicose	Etanol	Saccharomyces cerev.	Oxigênio
S-101	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-127	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-128	3892,96	0	0	0	0	0	0	0	0
S-105	3681,71	0	0	0	0	0	0	0	0
S-106	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-107	3681,71	0	0	0	0	0	0	0	0
S-108	18,17	0	0	0	0	0	0	0	0
S-109	3681,71	0	0	0	0	0	0	0	0
S-110	368,17	0	0	0	0	0	0	0	0
S-112	0	0	6	0	0	0	0	0	0
S-114	100	0	0	0	10	0	0	0	0
S-140	0	0	0	0	0	0	0	0	245,78
S-115	140,66	0	0	0	142,4	0	0	0	0
S-120	0	0	0	0	113,92	0	0	0	0
S-111	3313	0	0	0		0	0	0	0
S-124	0	0	0	0		0	1969,06	0	0
S-138	0	0	0	0	139,48	0		0	0
S-139	0	0	0	0	28,48	0	1829,56	0	0
S-152	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-153	0	0	0	0	113,92	0	0	0	0
S-104	203,45	0	0	0	0	0	0	0	0
S-117	0	1701,38	0	0	0	0	0	0	0
S-118	203,45	1701,38	0	2443,5	0	0	0	0	0
S-130	1,93	16,21	0	23,28	0	0	0	0	0
S-121	201,51	1684,79	0	2420,22	0	0	0	0	0
S-131	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-133	0	0	0	0	0	0	0	174	0
S-135	1,94	16,21	0	23,28	0	698,36	2773,32	174	0
S-102	0	0	0	0	0	0	2773,32	17,4	0
S-137	0	0	0	0	0	698,36	0	156,6	0
S-125	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-103	201,51	1684,79	0	2420,22	0	0	0	0	0

Como foi observado na tabela V.1, a planta A tem a capacidade de produzir 4602,76 kg de etanol. Considerando a densidade desta molécula igual a 0,789 kg/L a 25°C, o volume total produzido pela planta é de 5833,66 L de etanol numa concentração 7,57 ° GL (% p/p). Essas estimativas realizadas foram fundamentais para o cálculo do consumo de vapor, pois o consumo de vapor especificado por Meirelles *et al.* (2006) está especificado em kg de vapor por litro de etanol produzido.

A seguir serão apresentados o fluxograma da planta B e o relatório de composição das correntes através da tabela V.2.

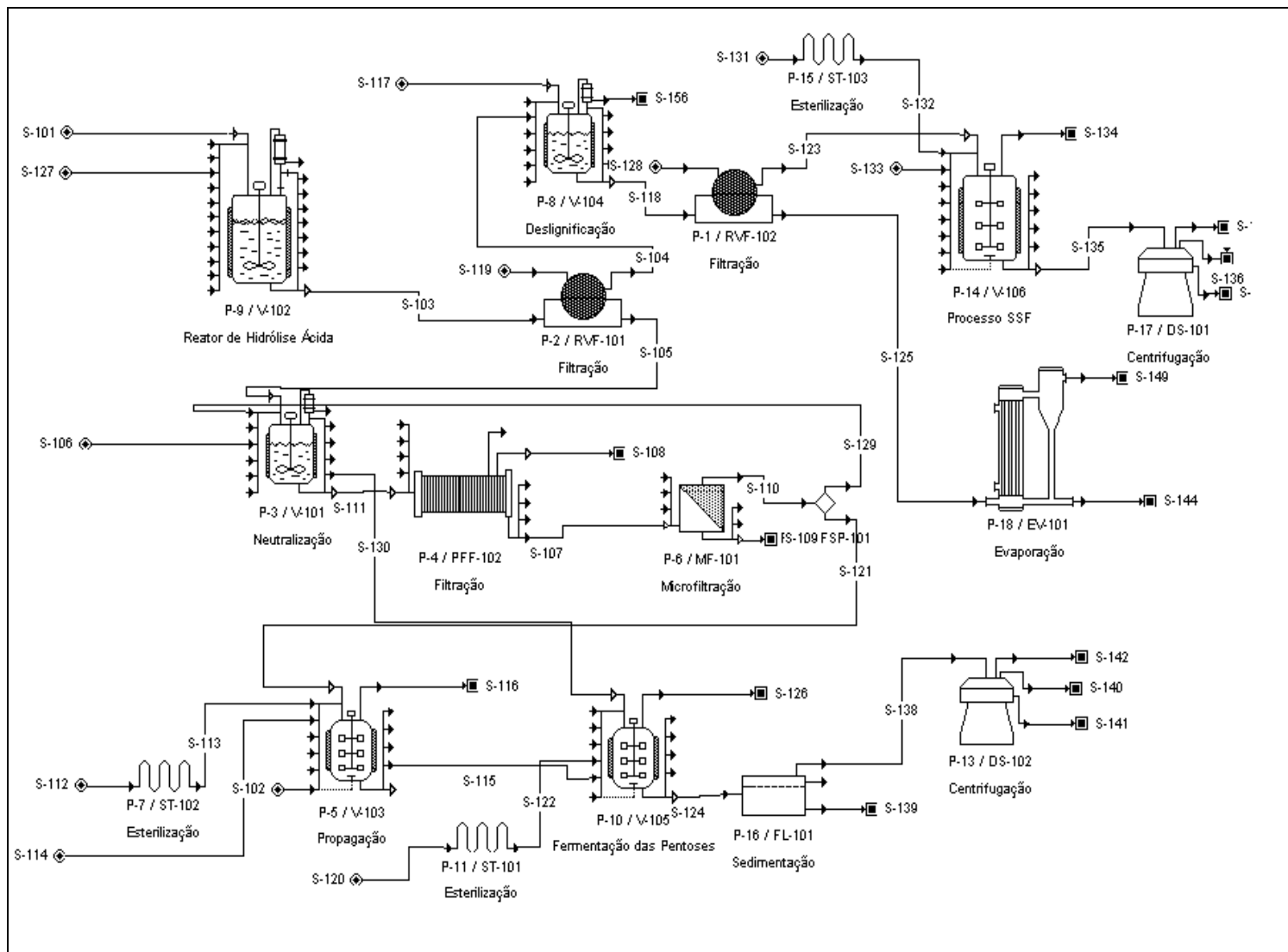


Figura V.2 – Planta B (Larga escala)

Tabela V.2 - Relatório das principais correntes do processo da planta B (Escala industrial)
(Componentes em kg/batelada)

Correntes	Hemicel.	Celulose	Lignina	Inerte	Ácido sulfúrico	Hidróxido de cálcio	Sulfato de Cálcio	Água
S-101	104850	171450	81450	92250	0	0	0	225000
S-127	0	0	0	0	16470	0	0	883530
S-103	10485	171450	81450	92250	16470	0	0	1095662
S-105	10483	0	0	0	16468,05	0	0	1095542,89
S-106	0	0	0	0	0	12435	0	0
S-111	10483	0	0	0	1652,09	1244	20564,66	1100980,19
S-107	0	0	0	0	1641,64			1093633,69
S-110	0	0	0	0	1641,73	0	0	1093616
S-121	0	0	0	0	16,41	0	0	10936,16
S-129	0	0	0	0	1625,31	0	0	1082679
S-130	0	0	0	0	1625,31	0	0	1082679
S-102	0	0	0	0	0	0	0	0
S-112	0	0	0	0	0	0	0	107938
S-114	0	0	0	0	0	0	0	1000
S-115	0	0	0	0	16,41	0	0	1202554
S-120	0	0	0	0	0	0	0	3000
S-124	0	0	0	0	1641,72	0	0	1206103
S-138	0	0	0	0	13,37	0	0	9820
S-139	0	0	0	0	1628,36	0	0	1196283
S-141	0	0	0	0	0	0	0	0
S-142	0	0	0	0	6,638	0	0	9722
S-104	1,24	171450	81450	92250	1,95	0	0	129,75
S-117	0	0	0	0	0	0	0	5073705
S-118	1,24	171450	8145	92250	1,95	0	0	4566451
S-123	1,24	171450	8145	92250	0	0	0	97,27
S-125	0	0	0	0	1,95	0	0	4566364
S-131	0	0	0	0	0	0	0	857250
S-133	0	0	0	0	0	0	0	0
S-135	0	25717	8145	92250	0	0	0	842268
S-137	0	25717	8145	92250	0	0	0	84227
S-143	0	0	0	0	0	0	0	842267,78
S-149	0	0	0	0	0	0	0	4475037
S-144	0	0	0	0	1,95	0	0	91327

Tabela V.2-continuação

Correntes	Xilose	NaOH	Extrato de Lev.	Lignina solúvel	Pichia sp.	Glicose	Etanol	Saccharomyces cerev.	Oxigênio
S-101	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-127	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-103	107233	0	0	0	0	0	0	0	0
S-105	107220,25	0	0	0	0	0	0	0	0
S-106	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-111	107220,26	0	0	0	0	0	0	0	0
S-107	106505	0	0	0	0	0	0	0	0
S-110	106504	0	0	0	0	0	0	0	0
S-121	1065,05	0	6	0	0	0	0	0	0
S-129	105439	0	0	0	10	0	0	0	0
S-130	105439	0	0	0	0	0	0	0	0
S-102	0	0	0	0	0	0	0	0	48653
S-112	0	0	137	0	0	0	0	0	0
S-114	0	0	0	0	100	0	0	0	0
S-115	376,58	0	0	0	515,27	0	0	0	0
S-120	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-124	37423	0	0	0	515,27	0	35009	0	0
S-138	304,7	0	0	0	412,22	0	285	0	0
S-139	37119	0	0	0	103,05	0	34724	0	0
S-141	152,35	0	0	0	412,22	0	0	0	0
S-142	0	0	0	0	0	0	282,19	0	0
S-104	12,7	1701,38	0	0	0	0	0	0	0
S-117	0	50737	0	0	0	0	0	0	0
S-118	12,7	50737	0	73305	0	0	0	0	0
S-123	0	1,08	0	1,56	0	0	0	0	0
S-125	12,7	0	0	73303	0	0	0	0	0
S-131	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-133	0	0	0	0	0	0	0	6000	0
S-135	0	1,08	0	1,56	0	11299,31	77108	6000	0
S-137	0	0	0	0	0	0	0	5400	0
S-143	0	0	0	0	0	11299,31	77108	600	0
S-149	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-144	12,7	50735	0	73303	0	0	0	0	0

De acordo com a tabela acima, a planta B tem a capacidade de produzir 111832 kg de etanol, o que corresponde a um volume de 141739 L numa concentração de 5,5 ° GL. Em resumo, as plantas geradas apresentaram as seguintes relações de conversão:

Planta A: 15000 kg de bagaço (3495 kg de hemicelulose + 5715 kg de celulose) geraram 4602,76 kg de etanol, dos quais 1869,33 são oriundos das pentoses e 2773,32 das hexoses. Esses dados resultam numa conversão de 90% no aproveitamento das pentoses e 87% no processo SSF.

Planta B: 450000 kg de bagaço (104850 kg de hemicelulose + 171450 kg de celulose) produziram 111832 kg de etanol, dos quais 34724 foram obtidos das pentoses e 77108 foram obtidos das hexoses. Resultando numa conversão de 57% no aproveitamento das pentoses e 81% no processo SSF.

Esses resultados mostram que a fermentação das pentoses se mostra mais sensível ao aumento da escala do bioprocessamento e isso também pode ser explicado pelo fato da concentração final de etanol considerando o Q_p de 1,1 g/L.h ser especificada pelo usuário. Uma vez especificada a concentração final, a reação é finalizada pelo *software* mesmo com o reagente presente no meio.

Com base nos dados obtidos, o cálculo da produção por tonelada de bagaço foi realizado e está ilustrado abaixo, junto com outros valores apresentados na literatura.

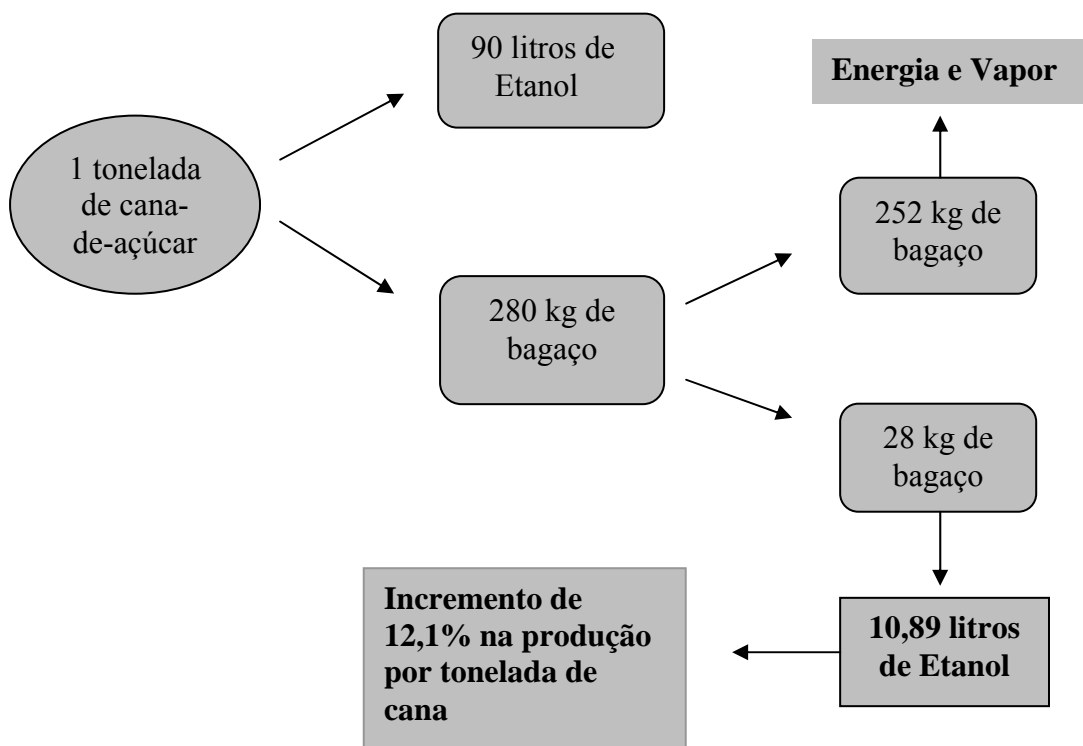
Tabela V.3 – Produtividade por tonelada de biomassa consumida

Biomassa	Produção por tonelada de matéria-prima
Palha do Milho	302,8 L de EtOH/ ton. de palha (Tiffany-Eidman et al.,2007)
Milho	371 L de EtOH/ ton. de milho (Andreoli et al.,2006)
Cana-de-açúcar	90 L de EtOH/ ton. de cana (Andreoli et al.,2006)
Madeira	308,03 L/ ton. de madeira seca (Alzate et al., 2006)
Bagaço da cana-de-açúcar (planta A – escala piloto)	388,91 L de EtOH/ ton. de bagaço seco (este trabalho)
Bagaço da cana-de-açúcar (planta B – escala industrial)	314,98 L de EtOH/ton. de bagaço seco (este trabalho)

Conforme os valores da tabela acima, a única biomassa que supera o bagaço é o milho e mesmo assim só nas condições de maior escala, pois a planta A do presente trabalho mostrou uma produtividade 4,8% maior do que a do milho. Mesmo assim, ambos os valores obtidos se

mostraram compatíveis com outras biomassas citadas o que reforça o poderio do bagaço e da cana-de-açúcar como fonte de carbono para a produção do etanol. Ao considerarmos que o bagaço está inserido na cadeia de produção de etanol a partir da cana e que a integração das plantas produtoras de etanol a partir do bagaço seria fundamental para o estabelecimento das tecnologias abordadas; convém realizar uma avaliação do incremento da produtividade de etanol encontrada neste trabalho sobre a produtividade a partir da cana. Levando em conta a mesma matéria-prima para os processos: a cana-de-açúcar. Esta análise de incremento na produtividade por tonelada de cana-de-açúcar consumida é ilustrada nas figuras a seguir.

Planta A - Integrada (Escala Piloto)



Planta B - Integrada (Escala Industrial)

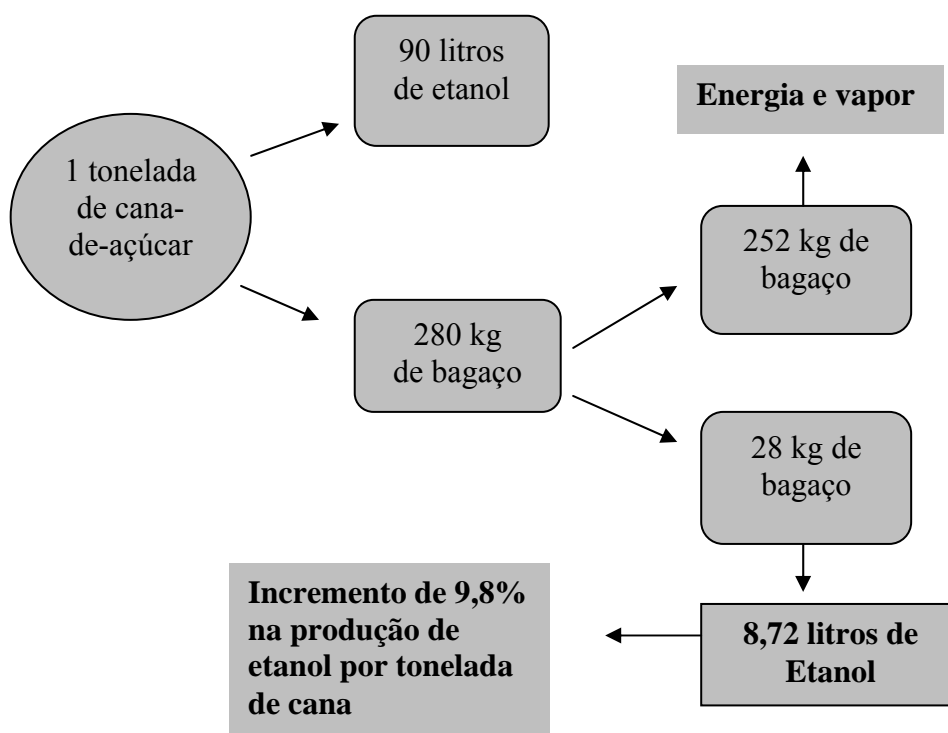


Figura V.3 – Incremento do Aproveitamento do Bagaço na Produção de Etanol a partir da Cana

Como previsto, o uso do bagaço para incrementar a produção de etanol se mostra uma alternativa em potencial para alcançar maiores produções em litros/ tonelada de cana-de-açúcar. Tanto a planta A, quanto a B apresentaram incrementos significativos mesmo no cenário realista de um excedente de 10% de bagaço residual mal utilizado. Adicionalmente, podemos concluir que o aumento da escala do processo pode reduzir a produtividade do bioprocessamento estudado, pois na medida em que se aumenta a massa de bagaço processado e mantêm-se as conversões das reações descritas, maior é a massa de açúcares não convertidos a etanol no final do processo. Este problema verificado nas simulações elucida a necessidade de estudos a serem realizados em escalas maiores, visando a reprodutibilidade dos resultados obtidos em escala laboratorial.

V.2 – Análises do consumo energético

O consumo energético de cada planta foi estimado de acordo com a metodologia descrita anteriormente. As tabelas apresentadas a seguir mostram o consumo energético de cada planta e foram usadas para a estimativa dos NEVs.

Tabela V.4 – Consumo energético da planta A de Escala Piloto e das etapas de destilação e desidratação

Procedimentos	Energia gasta nas operações (kWh)						Total por proc.
	Vaporização	Bombeamento	Agitação	Energia térmica(vapor)	Carga de sólidos	Aeração	
Reator de Hidrólise Ácida V-102		0,94	3,765	6522,73	7,5		6534,94
Filtração PFF - 101		20,75					20,75
Neutralização V-101		0,62	0,475		0,4		1,495
Filtração PFF - 102		15,7					15,7
Microfiltração MF - 101		7,96					7,96
Esterilização ST-102				261,03			261,03
Propagação P-5	114,49	0,4	4	0,00		481	599,89
Esterilização ST-101				156,47			156,47
Fermentação das Pentoses P-10	228,98	0,73	255,6	0,00		200,83	686,14
Sedimentação SD - 101		0,51					0,51
Deslignificação V-104		6,52	6,37	25921,00	14,85		25948,74
Filtração PFF - 103		98,12					98,12
Esterilização ST-103				2791,97			2791,97
Processo SSF V-106	228,98	0,46	487,68	0,00	10,34		727,46
Centrifugação DS - 101							773,28
Evaporador EV-101		19		14750,63			14769,63
Centrifugação DS - 102							16,10
						Subtotal:	53410,17 kWh
						Subtotal convert.	192276,60 MJ
Destilação ABB1	7,57 °GL correspondente a 2,06 kg de vapor/L de EtOH						32369,91 MJ
		Opções de Desidratação					
		Destilação Azeotrópica	Destilação Extrativa	Peneiras Moleculares			
	Consumo	24630,28	19455,09	11568,11			MJ
	TOTAL	261066,86	255891,67	236214,61			MJ

A tabela mostra que os maiores consumos energéticos ocorrem nas etapas de deslignificação e destilação retificadora ABB1 independentemente do processo de desidratação aplicado. Além disso, é possível concluir que o processo de adsorção em peneiras moleculares é o mais vantajoso do ponto de vista energético e que o consumo total correspondente a este processo será usado no cálculo do NEV.

Tabela V.5 – Consumo energético da planta B de Escala Industrial e das etapas de destilação e desidratação

Procedimentos	Energia gasta nas operações (kWh)							Total por procedimento
	Vaporização	Bombeamento	Agitação	Energia térmica (vapor)	Carga de sólidos	Uso de vácuo	Aeração	
Reator de Hidrólise Ácida V-102				195581,29		225		196132,88
Filtração RVF - 101						19023		19023
Neutralização V-101		76,08	12,17		14,35			102,6
Filtração PFF - 102		495,54						495,54
Microfiltração MF - 101		266,88						266,88
Esterilização ST-102				1523,45				1523,45
Propagação P-5	228,98	0,66	80,76				1448,4	1758,80
Esterilização ST-101				475,35				475,35
Fermentação das Pentoses P-10	686,93	8,36	4089,6				603,33	5388,22
Sedimentação SD - 101		20,45						20,45
Deslignificação V-104		303,6	187,11	454571,74	345,3			455407,75
Filtração RVF - 102						279750		279750
Esterilização ST-103				13431,67				13431,67
Processo SSF V-106	457,95	30,78	476,64			85,73		1051,10
Centrifugação DS - 101								71242,4
Evaporador EV-101		183,72		392472,31				392656,03
Centrifugação DS - 102								396,80
							Subtotal	1439122,91 kWh
							Subtotal conv.erti	5180842,48 MJ
Destilação ABB1	5,7 ° GL --> 2,54 kg de vapor/L EtOH							680216,66 MJ
				Opções de Desidratação				
				Destilação Azeotr.	Destilação Extrativa	Peneiras Moleculares		
				Consumo				
				468967,84	370443,21	220280,22	MJ	
				6330026,98	6231502,35	6081339,36	MJ	

Assim como na planta A de escala piloto, os maiores gastos energéticos foram encontrados nas etapas de deslignificação e destilação retificadora. Para a estimativa do NEV desta planta também será considerado somente o valor relativo ao consumo energético do processo que envolve as peneiras moleculares.

V.3 – Cálculos dos NEVs e da Relação “input:output”

Os valores referentes à massa de etanol produzida, massa de lignina solubilizada, consumo energético das plantas A e B foram encontrados nas tabelas 5.1, 5.2, 5.4, 5.5. Com estes valores foi possível realizar os cálculos dos NEVs que está sistematicamente representado na tabela V.6 abaixo. Enquanto na tabela V.7 estão apresentados os valores do NEVmod. , que representa o impacto energético das plantas simuladas no NEV da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar considerando a abordagem em que as plantas estão integradas a uma usina. O NEV’ só é diferenciado por considerar o consumo energético anterior às etapas de destilação e desidratação (o subtotal convertido nas tabelas 5.4 e 5.5) e o NEV (1ª geração) é semelhante ao NEV estimado por Macedo *et. al.* (2008) da produção de etanol da cana-de-açúcar, mas sem o adicional de 1,96 MJ/ L. EtOH correspondente ao excedente de bagaço: 19,52 MJ/ L EtOH.

Tabela V.6 – Cálculos dos NEVs ($NEV = E_{EtOH} + EQL - CE$)

Parâmetros	Planta A	Planta B
E_{EtOH}	21,2 MJ/L. EtOH	21,2 MJ/L. EtOH
EQL	10,45 MJ/L. EtOH	13,03 MJ/L. EtOH
CE	40,49 MJ/L. EtOH	42,91 MJ/L. EtOH
NEV	-8,84 MJ/L. EtOH	-8,68 MJ/L. EtOH

Legenda: E_{EtOH} = energia presente em 1L de etanol, EQL = energia liberada com a queima da lignina, CE = consumo energético da planta e NEV = valor energético líquido (“*net energy value*”).

Tabela V.7 – Cálculo do NEV mod.

NEVs	Usina integrada à Planta A	Usina integrada à Planta B
NEV(1ª geração)	19,52 MJ/L. EtOH	19,52 MJ/L. EtOH
NEV'	-1,31 MJ/L. EtOH	-2,32 MJ/ L. EtOH
NEVmod.	18,21 MJ/L. EtOH	17,20 MJ/ L. EtOH

Legenda : NEV(1ª geração) = valor energético líquido do etanol de 1º geração (cana-de-açúcar) sem o excedente de bagaço, NEV' = valor energético líquido das plantas geradas neste trabalho, sem considerar as etapas de destilação e desidratação e NEV mod. = valor energético líquido global da cana-de-açúcar.

Conforme as tabelas V.6 e V.7 apresentadas, verificamos que ambos os NEVs das plantas A e B isoladas são negativos. Isso quer dizer que os dois processos desenhados no *SuperPro Designer* acoplados a seções de destilação retificadora e desidratação por peneiras moleculares não apresentam a sustentabilidade energética desejada. No intuito de viabilizar energeticamente as plantas, foi realizada a análise do ponto de vista integrado a uma usina produtora de etanol. De acordo com a tabela V.7, os NEVs das plantas A e B apresentados também têm um impacto negativo no NEV da cana-de-açúcar. Este fato pode ser explicado ao lembrar que na integração dos processos, apenas uma das duas etapas que consomem mais energia é eliminada. No caso da integração, o consumo energético da destilação retificadora é negligenciado, porém o consumo da etapa de deslignificação permanece no cálculo do NEV.

Para melhorar a visualização do efeito da deslignificação no consumo energético, a tabela V.9 mostra o impacto do consumo de energia nos NEVs gerados.

Tabela V.8 – Impacto da Deslignificação nos NEVs

NEVs	Planta A	Planta B	Usina integrada à planta A	Usina integrada à planta B
NEV	-8,84 MJ/L	-8,68 MJ/L	18,21 MJ/L	17,20 MJ/L
NEV s/ deslignificação*	6,07 MJ/L	4,64 MJ/L	35,30 MJ/L	28,01 MJ/L

*O consumo energético das etapas de deslignificação e evaporação foram ignorados para o cálculo desses valores e em compensação, a energia obtida da queima da lignina (EQL) também não foi considerada.

Como previsto, a etapa de deslignificação compromete a sustentabilidade energética de todos os processos analisados. Se não fosse o grande consumo de energia desta etapa, esses processos, sob diferentes óticas, seriam viáveis. Em contraste, sabe-se que esta etapa é importante para o sucesso do processo SSF, pois a não realização desta compromete a eficiência da hidrólise enzimática. Este impacto negativo da etapa de deslignificação contradiz a intenção inicial deste trabalho de aproveitamento da energia gerada na queima da lignina que é geralmente feita na indústria de papel e celulose através do processo Kraft. A etapa de deslignificação do processo Kraft, chamada “Cozimento”, se difere bastante do processo abordado neste trabalho. Ao compararmos os dois tipos de deslignificação vimos que no processo Kraft usa uma relação sólido:líquido alta - 1:4, enquanto o processo de deslignificação deste trabalho utiliza a relação de 1:14,7. Como ambos os processos utilizam soluções aquosas para a deslignificação e a água é o elemento de maior calor específico presente ($C_p = 1,0 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$), podemos concluir que quanto maior a relação sólido:líquido do processo, maior é o consumo energético com aquecimento do meio. Com isso, os processos que apresentam altas relações sólido:líquido sempre terão vantagem sob tal ponto de vista.

Logo, o que resta ao presente trabalho é recomendar a análise do consumo energético de outras metodologias de deslignificação já citadas no capítulo 2 e o estudo de outras formas de redução do consumo energético do processo de deslignificação usado no trabalho.

No entanto, é válido citar que mesmo com a deslignificação os NEVs atualizados da cana-de-açúcar (NEV*) ainda permaneceram positivos e bem compatíveis com outros NEVs citados na literatura de produção de etanol a partir de outras biomassas.

Tabela V.9 – Comparação com NEVs citados na literatura

Fontes de Açúcares	Valores de NEVs para produção de etanol
Milho	- 6,17 X 10 ⁻³ MJ/ L.EtOH (Pimentel & Patzec, 2005)
Madeira	18,93 MJ/ L.EtOH (Cardona Alzate et al., 2006)
Beterraba e trigo	- 11,70 MJ/ L.EtOH (Henke et. al., 2005)
Cana-de-açúcar	18,21 MJ/ L.EtOH (este trabalho)
	17,20 MJ/ L.EtOH (este trabalho)

O aproveitamento do bagaço como biomassa para produção de etanol pode trazer prejuízos no que tange o consumo energético das plantas geradas. Mas, o incremento na produtividade por tonelada de matéria-prima é uma vantagem que nem todas as biomassas apresentam. Tornando assim, a viabilidade dos projetos desenvolvidos bastante discutível.

Dos valores mostrados na tabela V.8, o único trabalho que ilustra o NEV compatível com o presente trabalho é de Cardona Alzate *et. al.* (2005) que analisa o consumo energético do etanol produzido a partir da madeira. Porém, cabe destacar que este trabalho considera a energia gerada na forma de biogás oriunda do tratamento anaeróbio de efluentes. Com essa vantagem, o trabalho citado apresentou 6,36 MJ/ L. EtOH adicionais referentes a formação de biogás como um dos produtos finais do processo.

No que diz respeito ao aproveitamento da lignina para a cogeração de energia, verificou-se que na planta A (piloto), a energia a ser obtida com a queima da lignina (EQL) é maior (10,45 MJ/ L. EtOH) do que a energia consumida na Seção de Aproveitamento da Lignina (9,11 MJ/ L. EtOH). O mesmo foi verificado na planta B (industrial), onde a energia da queima da lignina é igual a 13,03 MJ/L. EtOH e o consumo energético é igual a 9,97 MJ/L.EtOH.

Tabela V.10 – Cálculo da Relação “*input:output*” de energia

Plantas produtoras de Etanol	Relação “ <i>input:output</i> ” de energia
Planta A isolada	1 : 0,74 (este trabalho)
Planta B isolada	1 : 0,91 (este trabalho)
Planta A integrada*	1 : 8,84 (este trabalho)
Planta B integrada*	1 : 8,89 (este trabalho)
Usina de Cana-de-Açúcar	1 : 9 (Macedo <i>et al.</i> , 2008)
Unidade de Produção de Etanol do Milho	1 : 0,77 (Pimentel & Patzec, 2005)

*No caso das plantas integradas, os gastos energéticos relativos à destilação e desidratação por peneiras moleculares foram ignorados pois na visão da integração, a mistura etanol-água gerada nas plantas simuladas seria purificada nos equipamentos da usina.

Na tabela V.8 podemos visualizar melhor que as plantas A e B isoladas não são sustentáveis energeticamente. Por outro lado, destacam-se a relação “*input:output*” de energia das plantas A e B integradas a uma usina de etanol de cana-de-açúcar. Na planta A de escala piloto, é possível recuperar 8,84 vezes a energia consumida enquanto na planta B, a recuperação chega a 8,89 vezes a unidade de energia consumida. O presente trabalho ressalta a necessidade de futuros estudos visando a redução no custo energético com a integração dos processos. Mesmo assim, os valores apresentados são melhores do que o etanol do milho (com exceção da planta A isolada), o que permite concluir que o bagaço é uma matéria-prima mais recomendada para sustentabilidade energética do que o milho.

Um aspecto a ser questionado é a quantidade de bagaço disponível nas usinas tanto para a produção de etanol quanto para o fornecimento de energia necessária para o processo. Portanto, a análise do impacto energético das plantas A e B em três usinas de capacidades diferentes foram realizadas.

V.4 – Análises do Impacto Energético em Usinas Produtoras de Etanol

Foi considerada, nesta parte do projeto, a existência de três usinas hipotéticas com capacidades de produção na faixa abrangida por Meirelles *et. al.* (2006): a usina X com capacidade de 300000 L EtOH/dia, usina Y com capacidade de 600000 L EtOH/dia e a usina Z com 1000000 L EtOH/dia.

A seguir será apresentada a capacidade de geração de bagaço excedente nessas usinas através de uma tabela de conversão.

Tabela V.11 – Tabela de conversão

90 Litros de Etanol → 280 kg de bagaço (50% de umidade)
1 kg de bagaço → 0,33 kWh
0,45 kg de bagaço → 1 kg de vapor

Tabela V.12 – Capacidade de produção de bagaço das usinas

Usinas	Capacidade produtiva (L/dia)	Produção de bagaço (toneladas/dia)	Excedente de bagaço sem destino apropriado (10% da produção em toneladas/dia)
Usina X	300000	933,33	93,33
Usina Y	600000	1866,67	186,67
Usina Z	1000000	3111,11	311,11

Considerando a tabela acima e a duração das bateladas nas plantas A e B são 85,6 horas e 91,2 horas, respectivamente, a análise do impacto energético por planta foi realizada.

Tabela V.13 – Estimação da Demanda Total de Bagaço por Planta

Plantas	Massa de vapor Requerida (kg/dia)	Energia não-térmica Requerida (MJ/dia)	Consumo de bagaço como matéria-prima (ton./dia)	Demanda Total de Bagaço para Produção de Etanol (ton./dia)
Planta A	20116,06	34909,89	4,22	42,61
Planta B	442670,47	544425,35	118,42	775

Pelo visto a planta A em escala piloto é capaz de ser abastecida por usinas com a capacidade de produção até menor do que a usina X. Ao contrário da planta B que demanda de 775 toneladas de bagaço por dia, o que corresponde a 24,9% da produção de bagaço/dia da maior usina. Porcentagem maior a de 10% que é a média de excesso de bagaço citada na literatura. Assumindo esse cenário realista, ou seja, não alterando as práticas convencionais de geração de energia a partir do bagaço, considerando-se apenas o excedente deste resíduo mal destinado, devemos concluir que 14,9% do bagaço diário devem ser desviados para a produção de etanol ao invés de ser queimados para produção de energia. Com isso se faz necessária uma análise econômica primária para saber qual produto geraria mais receita para o empreendimento, o etanol ou a energia. Ao notar que o etanol está sendo vendido a R\$ 1,10/L (UNICA, 2009), a energia é vendida no Brasil por R\$ 0,14/kWh (Pagan *et.al.*, 2009), a produtividade por tonelada de matéria-prima consumida da planta B é 314,98 L de EtOH/tonelada de bagaço e a produtividade de energia é de 0,33 kWh/kg de bagaço. A atratividade do etanol em termos de receita gerada é clara, porém, o lucro de cada investimento não é conhecido.

No que tange à variedade de sistemas de geração de energia disponíveis, este trabalho recomenda, se necessário, o estudo de caso a caso por uma análise econômica detalhada para definir qual produto fornece o maior lucro. Vale lembrar que a comparação feita acima e o excesso de bagaço produzido admitem o cenário realista, onde apenas 10% do bagaço não é devidamente aproveitado. Conforme a FAPESP afirma, o excedente de bagaço pode variar de 10 a 40%. Se considerássemos um cenário otimista onde o excedente de bagaço fosse de 40% ao total produzido pela usina, a usina Z forneceria cerca de 1240 toneladas por dia o que corresponde a 60% a mais da demanda total de bagaço da planta B.

Capítulo VI

Conclusões e sugestões

De acordo com os resultados apresentados e as considerações atribuídas a estes, as conclusões deste trabalho são:

- O bagaço de cana-de-açúcar se mostra como uma biomassa em potencial para produção de etanol, uma vez que ambas as plantas desenhadas apresentaram altas produtividades: 388,91 litros/tonelada de bagaço (planta piloto) e 314,98 litros/tonelada de bagaço (planta em larga escala) e puderam incrementar em 12,1% e 9,8% a produção de etanol por tonelada de cana-de-açúcar, respectivamente;
- O aumento da escala pode afetar o rendimento global do processo, o que mostra a necessidade de estudos experimentais em larga escala visando a reprodutibilidade dos estudos realizados em escala laboratorial;
- Ambas as plantas desenhadas combinadas às seções de destilação retificadora e de desidratação por peneiras moleculares apresentaram os menores consumos energéticos, o que permite concluir que o método de desidratação por peneiras moleculares é o mais vantajoso energeticamente;
- O processo de produção de etanol de 2ª geração não é sustentável energeticamente, dado que as plantas A (piloto) e B (larga escala) isoladas possuem NEVs negativos;
- As relações “*input:output*” de energia geradas mostraram que a produção de etanol a partir do bagaço só é energeticamente sustentável sob a ótica da integração com as usinas e destilarias produtoras de etanol, considerando o cenário atual de apenas 10% do bagaço residual da cana-de-açúcar;
- Apesar de terem um impacto negativo sobre o NEV de 1ª geração da cana-de-açúcar, as plantas A e B não comprometem a sustentabilidade energética do etanol produzido a partir da cana, sob a ótica da integração destas com uma usina produtora de etanol;
- A etapa de deslignificação é a maior consumidora de energia dos processos sintetizados: 39% do consumo energético da planta A isolada e 30,1% do consumo

da planta B isolada, o que compromete a sustentabilidade energética da produção de etanol a partir do bagaço;

- O aproveitamento da lignina se mostra como uma boa alternativa para cogeração de energia visto que em ambas as plantas houve geração de energia na forma de lignina maior do que o consumo na seção de aproveitamento da lignina;
- A planta A, em escala piloto, é capaz de ser anexada a qualquer usina mesmo no cenário pessimista, onde 90 % do bagaço é usado para a geração de energia elétrica;
- A planta B, em larga escala, só é capaz de ser anexada uma usina da capacidade de 1000000 litros de etanol/ dia se esta consumir no máximo 75% do bagaço residual na geração de energia elétrica. Do contrário, um estudo de caso envolvendo análise econômica é recomendado.

A partir das conclusões e outras percepções obtidas deste trabalho, cabe recomendar:

- A avaliação do consumo energético de outras metodologias de deslignificação visto ao grande consumo de energia do pré-tratamento com NaOH 1%;
- Melhoria sensível das produtividades volumétricas dos processos de fermentação de xilose e hidrólise e sacarificação simultânea viabilizando um maior aproveitamento dos açúcares disponíveis no bagaço;
- Síntese e análise da sustentabilidade energética de um processo com a abordagem da sacarificação e co-fermentação simultâneas (SSCF);
- Estudos experimentais em maiores escalas, a fim de manter a reprodutibilidade dos resultados obtidos em escala laboratorial.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

Amazon Group, **Filtros Rotativos à Vácuo**. Disponível em:

www.amazongroup.com.br

Acessado em 15 nov. 2009.

Azevedo, E.G., **Processos de Separação I – Instituto Superior Técnico**. Disponível em:http://web.ist.utl.pt/ist10738/ExtDoc/01_Evap.pdf . Acessado em janeiro de 2010.

Betancur, G. J. V., **Avanços em Biotecnologia de Hemicelulose para a Produção de Etanol por *Pichia stipitis*** Dissertação de Mestrado, 2005, EQ/UFRJ.

BNDES, **Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável**. 1ª edição, Rio de Janeiro, Novembro 2008.

Cabral, G. B., Andrade Lopes, G., Bragatto, J., **Análise Comparativa entre o Etanol de Cana-de-açúcar e Etanol Celulósico**. Disponível em:

<http://web.cena.usp.br/apostilas/Cerri/Seminarios/Etanol%20cana%20e%20celulose.pdf> Acessado em 12 set. 2009.

Castro, F., **Energia Brasileira para o Futuro Global**. Disponível em:

<http://www.agencia.fapesp.br/materia/6715/especiais/energia-brasileira-para-o-futuro-global.htm>, Acesso em 12 set. 2009.

Cardona Alzate, C. A., Sánchez Toro O. J., ***Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass***.

Energy, v.31, p. 2447–2459, 2006.

COPERSUCAR, **Álcool**. Disponível em:

<http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/alcool.asp>, Acessado em 03 out. 2009.

De Santana, M.F.E., Souza Antunes, A.M., Pereira Jr., N., **Gestão em Biotecnologia**, 1ª edição, E-papers, 2006.

Drummond, A. A. R., **Separação da mistura binária Água-Etanol através de Membranas de Poliuretano comerciais**. Disponível em:

<http://www.scribd.com/doc/13719710/Pervaporacao-A1a>, acessado em 27 set. 2009.

ELETROBRÁS, 2000, **Plano Decenal de Expansão 2000/2009**, GCPS - Grupo Coordenador do Planejamento dos Sistemas Elétricos, Rio de Janeiro, RJ.

Ellert, G., **Diameter of a Yeast**. Disponível em: <http://hypertextbook.com/facts/2000/JennyNg.shtml>. Acessado em 03 out. 2009.

Foelkel, C. E. B., **Eucaliptus Online Book & Newsletter**. Disponível em: www.eucalyptus.com.br/eucaexpert/Pergunta%2012.doc . Acessado em: 03 fev. 2010.

George Barrichello, L. E., Da Silva Júnior, F.G., Sacon, V.M., Bassa, A., **Polpação kraft convencional e modificada para madeiras de Eucalyptus grandis e híbrido (E.grandis x E.urophylla)**. Disponível em:

<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc085.pdf>.

Acessado em 28 de dezembro de 2009

Godfrey, T. & West, S. **Industrial Enzymology**. 2ª Edição. Tec. Macmillian Press Ltda. London.

Hanh-Hägerbal, B.; Nilverbrant, N.O.; Palmqvist, E.; Jönsson, L.J. (1998).

Detoxification of Wood hydrolisates with laçasse and peroxidase from White-rot Fungus Trametes vesricolor. Applied Biochemistry and Biotechnology, v.49, p. 691- 697.

Macedo, I.C., *Greenhouse gases emissions in the production and use of Ethanol from Sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and prediction for 2020*. Biomass and Bioenergy, v. 32 (4), 2008.

MathPro, *The Net Energy Value of Corn Ethanol: Is it positive or negative?* 1ª edição, Maryland, Novembro 2005.

Meirelles, A. J. A., **Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica**. Disponível em:
http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_4_Antonio_Meirelles.pdf
Acessado em 12 out. 2009.

Mesquita, M. B., Cruz, J. S., **Produção de Celulases a partir do Bagaço da cana-de-açúcar**. Projeto Final de Curso – EQ/UFRJ, 2009.

Pereira Jr, N. ; Bu'Lock, J. D., **The Ionic Character of the Environment in the Flocculation of *Pichia stipitis***. Brazilian Journal of Microbiology, v. 25, n. 1, p. 51-56, 1994.

OMEL Bombas e Compressores LTDA, **Bombas de Vácuo de Anel Líquido, de Simples Estágio**. Disponível em: www.omel.com.br Acessado em 15 nov. 2009.

Olsson, L.; Hanh-hägerbal, B. (1996) *Fermentation of Lignocellulosic Hydrolyses for Ethanol Production*. Ezyme Microbial Technology, v. 18, p. 312 – 331.

Pagan, C. J. B., Januzzi, G. M., **Implicações da Nova Norma Brasileira para Lâmpadas Incadentes**. Disponível em:
<http://www.fem.unicamp.br/~jannuzzi/documents/incandes-port.pdf>. Acessado em: 13 mar. 2010.

Persson, T., Garcia, A. G., Paz, J., Jones, J., Hoogenboom, G., ***Maize ethanol feedstock production and net energy value as affected by climate variability and crop management practices***. Agricultural Systems, v.100, p.11-21, 2009.

Pomponio, R., Gotti, R., Hudaib, M., Cavrini, V., ***Analysis of phenolic acids by micellar electrokinetic chromatography: application to Echinacea purpurea plant extracts***. Journal of Chromatography A, v.945, p.239–247, 2002.

Poutanen, K.; Plus, J.; Niemela, K.; Buchert, J. (1990). ***Improvement in the fermentability of steamed hemicelluloses hydrolysate by ion exclusion***. Process Biochemistry International, October, p. 176-180.

Procknor Engenharia, **Filtro Rotativo à Vácuo X Prensa Desaguadora**.

Disponível em: <http://www.procknor.com.br/stabmarabr99.htm> Acessado em 16 nov. 2009.

Santanna, L.M.M., **Bagaço da cana também produz álcool**. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/especiais/meio-ambiente-em-foco/bagaco-da-cana-tambem-produz-alcool>. Acessado em 13 mar. 2010.

Shleser, R. (1994). ***Ethanol production in Hawaii***. State of Hawaii, Department of Business, Economic Development and Tourism. Disponível em: <http://www.hawaii.gov/dbet/ert/ethanol> Acessado em: 13 set. 2009.

Shapouri, H., Duffield, J.A., Wang, M., ***The energy Balance of Corn Ethanol: An Update***. Agricultural Economic Report 814. Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América, Washington D.C., 2002

Sicchieri, V., Barci, P. S., **A evolução da tecnologia da destilação**. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=302>, Acessado em 12 set. 2009.

Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 5ª edição, LTC Editora, 2004.

UNICA, **Dados e cotações**. Disponível em:

<http://www.unica.com.br/q10/alcanidro.asp>

Acessado em 14 dez. 2009.

Wallis, J., **Etanol como combustível no Brasil**. Disponível em:

http://pt.wikipedia.org/wiki/Etanol_como_combust%C3%ADvel_no_Brasil#A_.22c rise_do_.C3.A1lcool.22, Acessado em 12 set. 2009.

Wallis, J., **Azeótropo**. Disponível em:

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Aze%C3%B3tropo>

Acessado em 12 set. 2009

Wingren, A.; Galbe, M. & Zacchi, G. (2003) *Techno-economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SCF and Identification of Bottlenecks*. Biotechnology Progress, v.19, p. 1109 – 1117.

Wooley, R., Putsche, V., *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components* NREL/MP-425-20685, abril 1996

Vásquez, M. P., **Desenvolvimento de Processo de Hidrólise Enzimática e Fermentação Simultânea para a Produção de Etanol a partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar** Tese de Doutorado, 2007, EQ/UFRJ.