



Comparação econômica dos processos de produção de etanol de 2ª geração a partir do bagaço de cana de açúcar através dos pré-tratamentos de explosão de vapor e de hidrólise ácida.

André Mano Silva
Maria Aparecida de Paula Lima

Projeto Final de Curso

Orientadora
Eliana Mossé Alhadeff

Agosto 2010

Comparação econômica dos processos de produção de etanol de 2ª geração a partir do bagaço de cana de açúcar através dos pré-tratamentos de explosão de vapor e de hidrólise ácida.

André Mano Silva
Maria Aparecida de Paula Lima

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção dos graus de Engenheiro Químico e Engenheiro de Bioprocessos.

Aprovado por:

Prof. Daniel Weingart Barreto, D.Sc.

Gabriel Jaime Vargas Betancur, D. Sc.

Pedro Macedo Gomes, Eng. Químico.

Orientador:

Profª. Eliana Mossé Alhadef, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Agosto de 2010

Mano Silva, André.; Paula Lima, Maria Aparecida de.

Comparação econômica dos processos de produção de etanol de 2ª geração a partir do bagaço de cana de açúcar através dos pré-tratamentos de explosão de vapor e de hidrólise ácida. / André Mano Silva & Maria Aparecida de Paula Lima. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010
xiv, 118 p.;

(Projeto Final) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadora: Eliana Mossé Alhadef.

1. Hidrólise Ácida. 2. Bioetanol de segunda geração. 3. Avaliação Econômica. 4. Projeto Final (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Eliana Mossé Alhadef 6. Explosão de Vapor

I Comparação econômica dos processos de produção de etanol de 2ª geração a partir do bagaço de cana de açúcar através dos pré-tratamentos de explosão de vapor e de hidrólise ácida.

*Aos que sabem que conquista o topo aquele que sonha, acredita,
planeja e age guiado pela certeza de chegar lá.*

“ The real voyage of discovery consists not in seeking new landscapes but in having new eyes ”

(Marcel Proust)

Agradecimentos

Agradecemos primeiramente à professora Eliana pela orientação, paciência e compreensão durante a elaboração desse projeto.

Agradecemos aos membros da banca Daniel, Gabriel e Pedro por terem disponibilizado seu tempo participando desse projeto, mesmo que de última hora.

Agradecimentos de André

Agradeço aos meus pais Regina e José e minha avó Altair pelo incentivo que me deram durante toda a minha vida. Sem eles eu não seria nada.

Agradeço à minha companheira de projeto, Maria, por todo o incentivo que me deu ao longo da minha faculdade e por me mostrar que amizade verdadeira supera todas as dificuldades.

Agradeço ao Gabriel J. Vargas por toda amizade e conhecimento transmitido durante o período que trabalhávamos juntos no LaDeBIO/EQ.

Agradecimentos de Maria

Agradeço a toda a minha família que sempre me incentivou a estudar durante toda a vida, em especial à minha mãe que me ajudou a superar todas as dificuldades encontradas e que é a principal responsável pela viabilização deste e de muitos projetos que já tive e que um dia terei na minha vida.

Agradeço à Marina pelo amor incondicional que me foi dado através de todas as palavras e gestos possíveis que me deram motivação para continuar a cada instante mesmo diante de todas as pedras encontradas no caminho.

Agradeço ao meu companheiro de projeto André, por ter estado sempre ao meu lado nos melhores e piores momentos do início até o fim e que juntamente comigo foi capaz de superar todas as dificuldades.

Agradeço aos meus amigos por terem compreendido minhas ausências e ao Pedro por ter me ajudado com extrema boa vontade a concretizar este projeto.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção dos graus de Engenheiro Químico e Engenheiro de Bioprocessos.

André Mano Silva
Maria Aparecida de Paula Lima

Agosto, 2010

Orientadora: Prof. Eliana Mossé Alhadef, D.Sc.

No contexto de produção energética a partir de biomassa, o Brasil tem feito diversas pesquisas, principalmente nas tecnologias das plataformas termoquímica e bioquímica para a fundamentação do conceito de Biorefinaria. Dentro do conceito de plataforma bioquímica, a produção do etanol de 2ª geração de maneira eficiente é um passo muito importante. Devido a essa importância, esse trabalho tem como desafio os estudos do mercado atual e futuro do etanol e das tecnologias de aproveitamento energético da biomassa nas plataformas bioquímica e termoquímica. Também foram elaborados dois processos de produção de etanol com os pré-tratamentos de hidrólise ácida e explosão de vapor. Informações da literatura indicavam que esses dois pré-tratamentos eram os mais promissores industrialmente. As simulações foram feitas no software *SuperPro Designer*, com duas capacidades de produção para verificar a presença de economia de escala. A simulação mostrou que o processo por explosão de vapor, nas condições simuladas, é muito mais caro que o processo por hidrólise ácida, tanto no uso dos reagentes quanto na demanda energética. Esse processo também apresentou piores resultados para a economia de escala. Diante desses péssimos resultados, focamos o estudo em melhorar a simulação do processo com hidrólise ácida com o objetivo de reduzir o custo operacional, atingindo um valor até 60% menor que o valor inicial considerando o contexto de unidade acoplada a uma unidade de produção de etanol de primeira geração.

Sumário

Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Objetivos e justificativas.....	7
Capítulo 3 Estudo de Mercado.	8
3.1 Identificação do Produto:	8
3.1.1 Características técnicas:.....	9
3.1.2 Usos do Etanol.	9
3.1.3 A matéria prima:	11
3.1.4 Capacidade instalada de produção e distribuição geográfica da produção anual.	12
3.2 Análise da relação entre produtor e consumidor:.....	16
3.2.1 Distribuição geográfica e quantidade de consumo.	16
3.2.2 Canais de distribuição.	21
3.3 Análise da relação entre fornecedor e produtor.	22
3.3.1 Distribuição geográfica e quantidade de matéria prima.	22
3.4 Análise da concorrência.	24
3.4.1 Características dos produtos substitutos.....	24
3.4.2 Consumo dos produtos substitutos.	27
3.5 Estrutura de Mercado.....	28
3.5.1 Fatias de mercado e preços dos produtos substitutos.....	29
3.5.2 Formas de competição e comportamento do consumidor.	29
Capítulo 4 Estudo Tecnológico.....	32
4.1 Introdução.....	32
4.2 Plataforma Bioquímica.....	34
4.2.1 Visão Geral Processo.....	34
4.2.2 Matérias primas celulósicas para produção de etanol	36
4.2.3 As leveduras	38
4.2.4 O tratamento mecânico	39
4.2.5 Etapa de Pré-Tratamento: Hidrólise da Hemicelulose.....	39
4.2.5.1 Processos Físicos	40
4.2.5.2 Processos Químicos	41
4.2.5.3 Processos Biológicos	44
4.2.5.4 Processos Combinados	44
4.2.5.5 Resumo e atualidades.....	45

4.2.5.6	Fatores que influenciam o pré-tratamento	47
4.2.5.7	Destoxificação	49
4.2.6	Hidrólise da Celulose.....	50
4.2.6.1	Hidrólise Ácida	50
4.2.6.2	Hidrólise Enzimática.....	51
4.2.7	Fermentação	54
4.2.7.1	Hidrólise e fermentação em separado (SHF)	56
4.2.7.2	Sacarificação e fermentação simultâneas (SSF).....	57
4.2.7.3	Sacarificação com co-fermentação simultânea (SSCF)	58
4.2.7.4	Bioprocesso consolidado (CBP).....	59
4.2.7.5	Comparação entre os métodos.....	60
4.3	Plataforma Termoquímica	62
4.3.1	Gaseificação	63
4.3.1.1	Gaseificadores de Leito Fixo	65
4.3.1.2	Gaseificadores Leito Fluidizado.....	71
4.3.1.3	Gaseificadores Leito Arrastado	72
4.3.2	Pirólise.....	73
4.3.2.1	Fundamentos da Pirólise de biomassa	73
4.3.2.2	Cinética da pirólise de materiais lignocelulósicos.....	73
4.4	Comparativo da plataforma bioquímica e termoquímica	76
Capítulo 5 Estudo de Viabilidade Econômica.....		81
5.1	Investimento Fixo:.....	82
5.1.1	Índices de custos:.....	82
5.1.2	Estimativa de custo por escala.....	82
5.1.3	Fatores de correção	83
5.1.4	Métodos de estimação do investimento fixo.	83
5.1.5	Métodos matemáticos	84
5.1.6	A escolha do método e os cálculos de investimento fixo	87
5.2	Investimento variável:	87
5.2.1	Simulação computacional.	87
5.3	Ponto de equivalência.....	88
5.4	Retorno sobre investimento	88
5.5	Tempo de retorno	88

Capítulo 6 Simulação computacional.....	90
6.1 Processo utilizando hidrólise ácida.....	91
6.1.1 Pré-tratamento:	91
6.1.2 Transformação	91
6.1.2.1 Hemicelulose.....	91
6.1.2.2 Celulignina.....	92
6.1.3 Etapa de separação.....	92
6.2 Processo utilizando explosão de vapor.....	94
6.2.1 Pré-tratamento:	94
6.2.2 Transformação	94
6.2.2.1 Hemicelulose.....	94
6.2.2.2 Celulignina.....	94
6.2.3 Etapa de separação.....	95
Capítulo 7 Resultados e discussões	97
7.1 Processo com Hidrólise ácida a partir de 1ton de bagaço.....	97
7.2 Processo com Hidrólise ácida a partir de 1000ton de bagaço.....	99
7.3 Processo com explosão de vapor a partir de 1ton de bagaço	100
7.4 Processo com pré-tratamento por explosão de vapor a partir de 1000ton de bagaço	101
Capítulo 8 Conclusões.....	112
Capítulo 9 Referências bibliográficas.....	114

Índice de Tabelas:

Tabela 1: Equipamentos utilizados para cada etapa do processo de fabricação de etanol com hidrólise ácida.....	90
Tabela 2: Equipamentos utilizados para cada etapa do processo de fabricação de etanol com pré-tratamento por explosão de vapor.....	90
Tabela 3: Preço unitário de cada componente.....	97
Tabela 4: Resumo da operação.....	98
Tabela 5: Custo anual por matéria prima.	98
Tabela 6: Resumo da avaliação econômica.	98
Tabela 7: Resumo da operação.....	99
Tabela 8: Custo anual por matéria prima.	99
Tabela 9: Resumo da avaliação econômica.	99
Tabela 10: Resumo da operação.....	100
Tabela 11: Custo anual de matéria prima.....	101
Tabela 12: Resumo da avaliação econômica.	101
Tabela 13: Resumo da operação.....	101
Tabela 14: Custo anual por matéria prima	102
Tabela 15: Resumo da avaliação econômica.	102
Tabela 16: Dados gerais do processo.....	105
Tabela 17: Custo anual com matéria prima.....	105
Tabela 18: Consumo anual de mão de obra	106
Tabela 19: Custo anual com utilidades	106
Tabela 20: Resumo do custo operacional.....	107
Tabela 21: Participação de cada item no preço do etanol.	107
Tabela 26: Legenda dos equipamentos do fluxograma	109
Tabela 23: Resumo da avaliação econômica.	109
Tabela 24: Detalhes do investimento fixo do processo.....	110
Tabela 25: Comparação dos resultados entre os diferentes processos.	111

Índice de Figuras:

Figura 1: Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de etanol de 1ª geração.....	5
Figura 2: Alternativas para a bioprodução de etanol.	6
Figura 3: Distribuição geográfica da produção mundial de etanol 2007.....	16
Figura 4: Distribuição geográfica de postos com GNV.....	27
Figura 5: Fluxograma do Processo Etanol Celulósico.....	32
Figura 6: Plataformas Bioquímica e Termoquímica: a biorefinaria.	34
Figura 7: Principais etapas do processo da plataforma Bioquímica.	35
Figura 8: Arquitetura da parede celular vegetal.	37
Figura 9: Esquematização do pré-tratamento lignino-hemicelulósico.....	40
Figura 10: Visão simplificada dos principais mecanismos que limitam a hidrólise enzimática da celulose:	53
Figura 11: Diagrama de blocos do processo SHF	56
Figura 12: Diagrama de blocos do processo SSF.....	58
Figura 13: Diagrama de blocos do processo SSCF.....	59
Figura 14: Diagrama de blocos do processo CBP	60
Figura 15: Fluxograma simplificado do processo de produção de etanol de segunda geração.....	62
Figura 16: Fluxograma do processo BTL (“biomass to liquid”)	62
Figura 17: Plataforma Termoquímica.	63
Figura 18: Gaseificador de leito fixo - contra-corrente.....	66
Figura 19: Gaseificador Contracorrente Pressurizado da Lurgi.	68
Figura 20: Gaseificador de leito fixo – co-corrente.....	69
Figura 21: Esquema do Gaseificador de Fluxo cruzado.	71
Figura 22: Gaseificador BFB / CFB.....	72
Figura 23: Gaseificador de Leito Arrastado	73
Figura 24: Fluxograma do processo de produção de etanol com pré-tratamento por hidrólise ácida.....	93
Figura 25: Fluxograma do processo de produção de etanol utilizando Pré-tratamento por explosão de vapor.	96
Figura 26: Gráfico de Gantt para a produção de etanol com 2 reatores de celulose em paralelo.	104
Figura 27: Fluxograma do processo de produção de etanol com pré-tratamento por hidrólise ácida e dois reatores para celulose.	108

Índice de Gráficos:

Gráfico 1: Matriz energética Mundial e Brasileira.....	1
Gráfico 2: Variação do preço do petróleo ao longo dos anos.	2
Gráfico 3: Destinação do etanol nacional.....	12
Gráfico 4: Evolução da produção de etanol anidro, hidratado e total.	13
Gráfico 5: Distribuição percentual da produção de álcool etílico anidro e hidratado, segundo Grandes Regiões – 2008	15
Gráfico 6: Previsão da oferta de etanol.....	15
Gráfico 7: Consumo nacional de etanol hidratado por região.	17
Gráfico 8: Exportação brasileira de etanol por região geográfica.	19
Gráfico 9: Preço do petróleo e exportação de etanol.	20
Gráfico 10: Projeção de demanda do etanol brasileiro até 2020.....	20
Gráfico 11: Destinação de ATR (%) por produto.....	23
Gráfico 12: Distribuição percentual do fornecimento de cana de açúcar.....	23
Gráfico 13: Evolução da oferta de gasolina tipo C e gás natural veicular.....	28
Gráfico 14: Distribuição percentual dos combustíveis.....	29
Gráfico 15: Preferência nacional por combustível.....	30
Gráfico 16: Combustível utilizado por consumidores considerando o preço e rendimento.....	31

Índice de Quadros:

Quadro 1: Produção, exportação e preço médio do etanol. Fonte: ANP (2009).....	14
Quadro 2: Composição mássica de diversas biomassas. Fonte: CASTRO (2006)	38
Quadro 3: Processos para pré-tratamento da biomassa para hidrólise.....	46
Quadro 4: Procedimentos para destoxificação para os hidrolisados de hemicelulose.	49
Quadro 5: Processos de hidrólise (sacarificação) de lignocelulósicos.	50
Quadro 6: Rendimentos da produção de etanol lignocelulósico por hidrólise enzimática a partir de diferentes matérias-primas (extraído de GENENCOR®, 2007)	54
Quadro 7: Comparação das estimativas de rendimentos e custos para produção de bioetanol por meio da hidrólise.....	61
Quadro 8: Características de tecnologias de conversão. Fonte: (BABU, 2006)	65
Quadro 9: Tecnologias de conversão de biomassa em biocombustíveis e energia elétrica.	77
Quadro 10: Comparativo das Plataformas Bioquímica e Termoquímica.Fonte: [CEC, 2007]	79
Quadro 11: Equações e valores para o método do módulo de função. Adaptado de (Chauvel, Fournier, & Raimbault, 2003).....	85

Introdução

Durante o século 20, todo investimento na matriz energética mundial foi baseado na exploração de fontes fósseis baratas e disponíveis como o petróleo, gás natural e carvão. Atualmente, essas fontes não são mais consideradas sustentáveis, e sua utilização é questionada do ponto de vista econômico, ecológico e ambiental (Kamm B, 2006). A queima dessas fontes energéticas é o grande contribuidor para o aumento do nível de CO₂ atmosférico, responsável pelo aquecimento global observado nas últimas décadas.

Já no século 21, a grande demanda energética mundial aliada aos problemas ambientais relacionados ao aquecimento global e as imposições do Tratado de Kyoto têm aumentado o interesse em fontes de energia renováveis. Dentre essas possíveis fontes, as biomassas (resíduos agrícolas e agro-industriais) apresentam potencial para a produção de compostos químicos e combustíveis orgânicos, atualmente produzidos a partir do petróleo, de maneira sustentável e reduzindo consideravelmente as emissões de gás carbônico (CO₂) na atmosfera. Devido a isso, uma conversão eficiente de material lignocelulósico em etanol combustível tem se tornado uma prioridade mundial para a produção de energia renovável ambientalmente amigável (Hill *et al.*, 2006).

Atualmente apenas 13,3% da matriz energética mundial provem de fontes alternativas renováveis (**Gráfico 1**), mostrando claramente a urgência em se desenvolver processos eficientes para a produção de energia a partir de material renovável. No Brasil, 44,7% da matriz energética (incluindo hidroelétricas) provem de fontes renováveis, sendo 29,7% de cana de açúcar e outras biomassas.

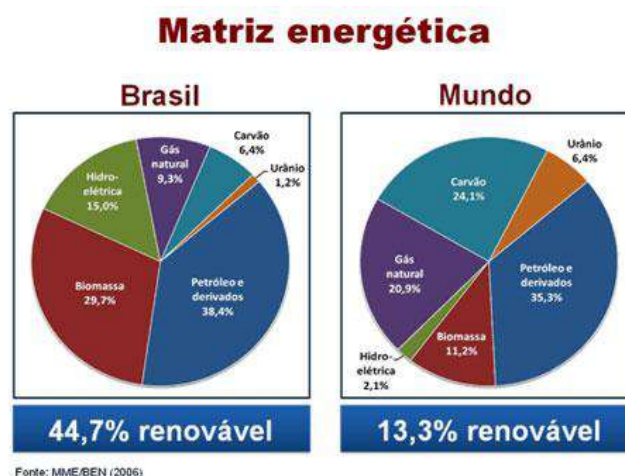


Gráfico 1: Matriz energética Mundial e Brasileira. Fonte: Ministério de Minas e Energia (2006).

O desenvolvimento da produção energética a partir de fontes alternativas renováveis não é apenas uma necessidade ambiental, também se mostra como uma forte estratégia política para tornar o país menos dependente de mercados externos fornecedores de petróleo e derivados. Historicamente, os países produtores de petróleo demonstraram diversos problemas políticos. Diversas guerras, como a guerra árabe-israelense (guerra de Yom Kippur) de outubro de 1973, a Guerra do Golfo de 1991, e a Guerra Iran-Iraq de 1979, provocaram grandes aumentos no preço do petróleo (Gráfico 2).

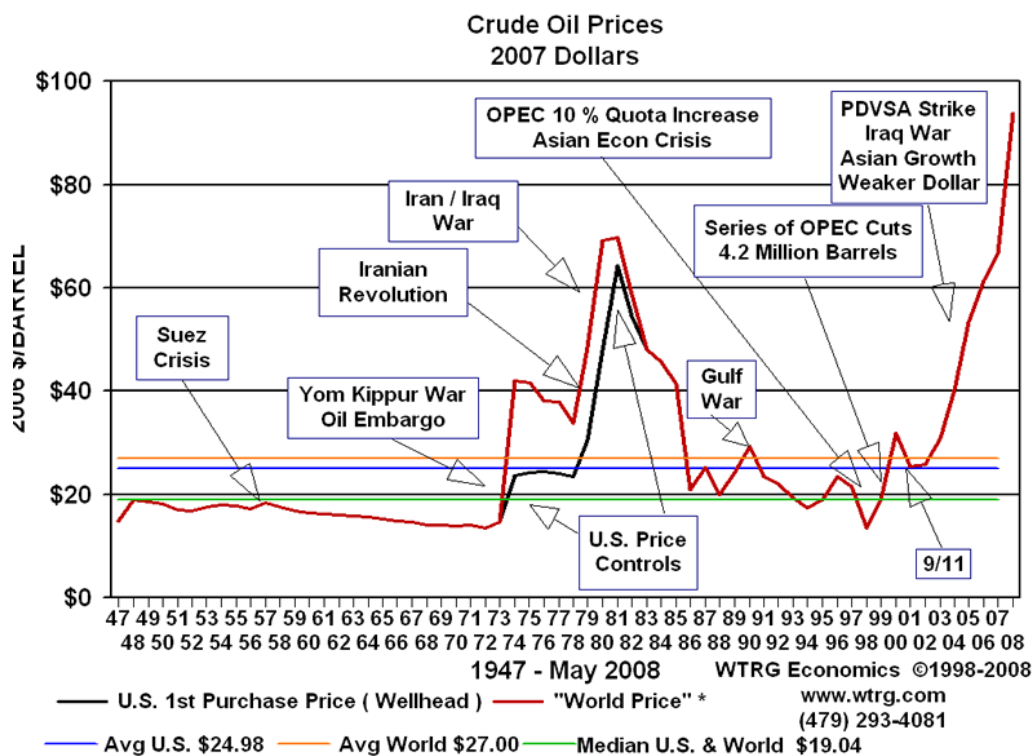


Gráfico 2: Variação do preço do petróleo ao longo dos anos.

Fonte: <http://www.wtrg.com/prices.htm>

No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar, subproduto da indústria sucro-alcooleira, representa uma das biomassas com maior potencial tecnológico para a produção biotecnológica de etanol, tanto pelas suas características estruturais, quanto pelas quantidades produzidas e seu baixo custo (Pandey *et al.*, 2006). Atualmente, estima-se que por safra são produzidos, aproximadamente, 350 milhões de toneladas de bagaço como excedente (Pereira Jr *et al.*, 2008)

Estudos mostram que cada tonelada de cana-de-açúcar destinada para a produção de etanol de 1ª geração absorve aproximadamente 0,17ton de CO₂ (já contabilizadas as emissões resultantes do processo industrial e da queima do álcool como combustível) (Goldemberg, 1999). Ou seja, o ciclo de produção do etanol (plantação da cana, processamento e queima) absorve CO₂. Desse modo, a produção de energia a partir dessa biomassa apresenta um potencial para absorver ainda mais CO₂ atmosférico, mostrando-se como uma grande vantagem política e econômica em relação aos créditos de carbono definidos pelo Tratado de Kyoto para a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa e o conseqüente aquecimento global.

Outras biomassas promissoras também podem ser encontradas em nosso país, como exemplo o Sorgo sacarino, que apresenta rendimento muito parecido com a cana de açúcar. O Sorgo sacarino (*Sorghum sacharatum*) pode atingir até 3m de altura, e é bastante cultivado nas regiões semi-áridas do Brasil devido à sua adaptação às condições de escassez de água. As vantagens tecnológicas do uso do sorgo incluem: possibilitar seu crescimento na entressafra da cana (janeiro a abril), reduzindo o período de ociosidade das destilarias; a grande produção de biomassa em um curto período de tempo; e o baixo consumo de água, permitindo seu crescimento no período de seca e em locais semi-áridos (Embrapa Milho e Sorgo).

A produção de etanol a partir de biomassa pode ainda posicionar o Brasil como um potencial fornecedor de biocombustíveis. Por ser um país historicamente produtor de etanol, o Brasil já detém grande quantidade da produção mundial, porém a maior parte é voltada para o mercado interno. Para atingir níveis de exportação consideráveis, é ainda necessário implantar a produção do etanol de biomassa. O etanol de primeira geração é produzido aproveitando apenas os açúcares redutores (ART) presente no caldo da cana. Devido ao alto grau de avanço tecnológico obtido pelo Brasil para a produção de etanol de 1ª geração, para aumentar a produção utilizando essa tecnologia é necessário aumentar a área plantada. Com a produção do etanol a partir de biomassa, seria possível aumentar significativamente a produção de etanol sem aumentar a demanda por uma maior área de plantio da cana (Canilha, et al., 2010).

O etanol de primeira geração, no Brasil, é um produto da fermentação alcoólica do caldo da cana-de-açúcar utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Estudos mostram que essa é atualmente a melhor levedura para esse tipo de fermentação por apresentar o melhor desempenho considerando parâmetros cinéticos como a eficiência de fermentação; taxa de

conversão do substrato em produto e velocidade específica de crescimento (Pereira Jr *et al*, 2008). Nesse processo, o bagaço é utilizado apenas na queima para gerar energia.

As principais etapas de produção são:

- Tratamento do caldo para destilaria: consiste no peneiramento e esterilização do caldo.
- Preparo do mosto: ajuste do mosto para uma concentração de sólidos de aproximadamente 19-22º Bx¹.
- Preparo do fermento: em um processo industrial, a levedura é reutilizada. Por isso é necessário uma etapa de preparação para uma nova fermentação.
- Fermentação: etapa em que ocorre a reação simplificada de Gay Lussac:
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2 + 23,5 \text{ kcal}$$
- Centrifugação do vinho: é a etapa que ocorre a recuperação da levedura para que ela possa ser reutilizada.
- Destilação: série de etapas que tem como finalidade separar o etanol do vinho fermentado. O vinho após a fermentação possui entre 7º e 10º GL. O etanol ao final dessa etapa sai como uma mistura azeotrópica etanol-água a 96º GL².

¹ Concentração Brix: (símbolo °Bx) é uma escala numérica que mede a quantidade de sólidos solúveis em uma solução de sacarose.

² O “**grau GL**” é a fração em volume.

- Desidratação: o etanol que não for utilizado na forma hidratada passa por um processo de desidratação para formação do etanol anidro.
- Armazenamento do álcool: finalmente o etanol produzido, tanto hidratado quanto anidro, é levado para grandes tanques de armazenamento para que sejam distribuídos

A figura 1 representa o diagrama de blocos desse processo.



Figura 1: Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de etanol de 1ª geração.

O etanol de segunda geração utiliza o bagaço residual do processamento como matéria prima para a bioconversão e geração de etanol. A energia necessária para as unidades industriais seriam provenientes da queima da lignina, resíduo desse processo, que possui uma capacidade calorífica superior ao bagaço.

Nos EUA, atualmente o maior produtor de etanol do mundo, a produção é baseada na cultura no milho. O processo simplificado consiste em:

1. O milho passa por um processo de moagem e sai em forma de pó;
2. Uma mistura feita do pó do milho, água e enzima α -amilase entram em um forno de aquecimento alto, onde ela é liquefeita. A enzima ajuda a quebrar o composto do grão para ajudar no processo de liquefação;
3. A mistura liquefeita é resfriada e recebe outra enzima, a amiloglicosidase. Esta enzima converte o amido em açúcares que podem ser fermentados para fabricar álcool;
4. A levedura é acrescentada à mistura de açúcar para iniciar o processo de fermentação. Os açúcares são catabolizados em etanol e em dióxido de carbono;
5. A mistura fermentada é destilada. O etanol é separado dos sólidos;

6. Um processo de desidratação remove a água do etanol separado para produzir o etanol anidro.

O etanol feito a partir do milho utiliza uma grande carga enzimática, elevando os custos de produção. O etanol brasileiro a partir do caldo de cana tem um custo muito inferior, e a queima do bagaço para a produção de energia elétrica torna as usinas auto-sustentáveis energeticamente. A figura 2 faz uma comparação lado a lado das produções brasileiras de etanol de caldo de cana e bagaço e a americana do etanol de milho (material amiláceo).

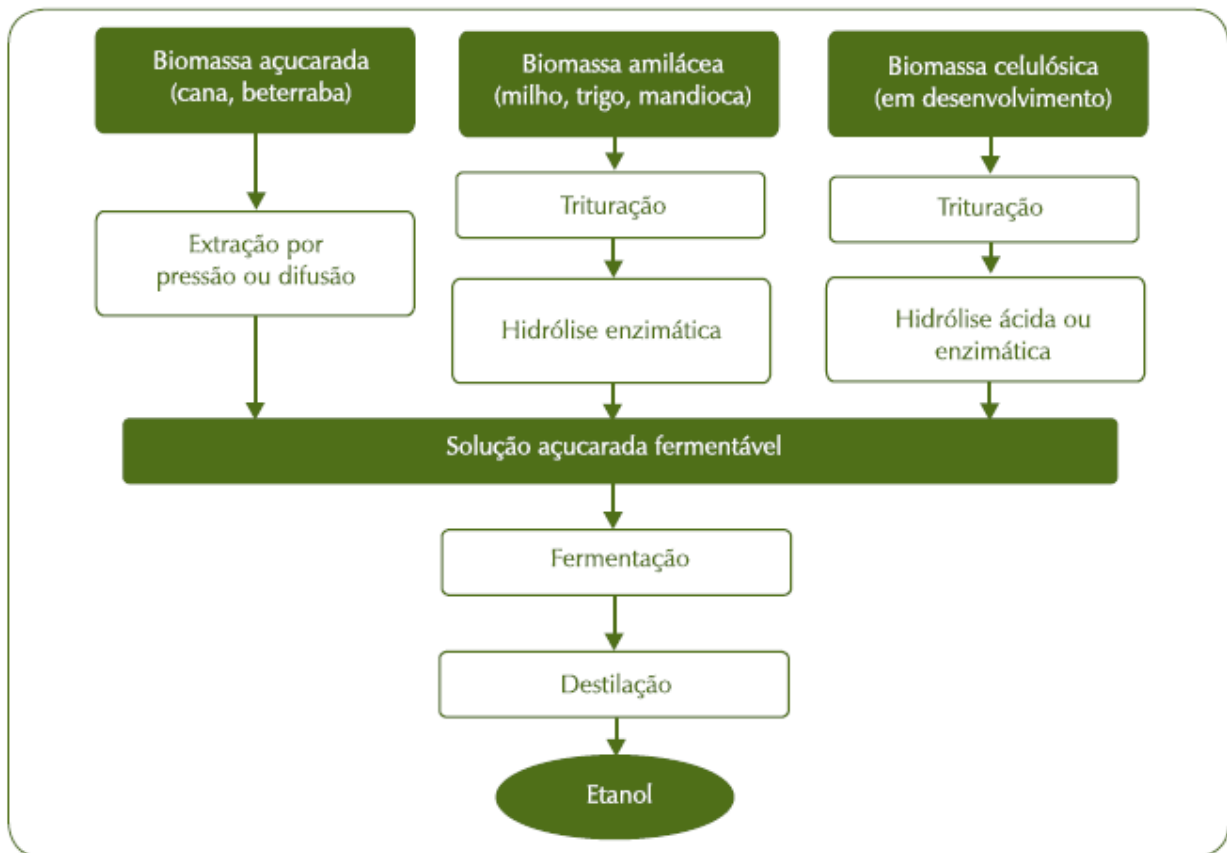


Figura 2: Alternativas para a bioprodução de etanol.

Fonte: BNDES (2008).

Objetivos e justificativas

Diante dos altos preços do petróleo e de problemas ambientais, cada vez mais o mundo busca formas alternativas de produção energética de maneira sustentável. Historicamente, o Brasil já mostrou que a produção de etanol a partir da cana de açúcar pode ser uma boa alternativa na substituição parcial dos combustíveis fósseis utilizados. Porém, toda essa produtividade é questionada do ponto de vista do uso das terras agricultáveis, onde se estima que em um curto espaço de tempo não haverá mais espaço para aumentar a produção de etanol sem criar consequências negativas em outras atividades agrícolas.

O etanol de 2ª geração apresenta-se como uma solução em potencial para esse problema, já que não demanda de uma maior área plantada para a sua produção. No entanto, esse processo ainda se mostra atualmente muito caro, com um custo muito acima dos praticados.

Diante das necessidades urgentes em aprimorar a tecnologia de produção de etanol a partir de biomassas residuais renováveis em um curto espaço de tempo, esse trabalho tem como objetivos: um estudo da situação atual e futura do mercado de etanol; a elaboração de dois fluxogramas de processo com base nos estudos tecnológicos utilizando pré-tratamento de explosão de vapor e pré-tratamento ácido; uma comparação econômica desses processos através de uma simulação computacional; a discussão das formas mais diretas de se reduzir os custos de produção nos contextos de unidade autônoma e acoplada.

Estudo de Mercado.

Um estudo de mercado tem como objetivo básico o conhecimento da demanda atual e de sua provável evolução ao longo de sua vida útil. Dessa forma, o estudo pode ser dividido em duas etapas: conhecimento do mercado atual e previsão do mercado futuro.

Com o conhecimento do mercado atual, podemos saber quanto é vendido e a que preço. Esse estudo do mercado foi baseado em Neves (1990). Esse método consiste na análise do mercado dividido em 5 grupos: Identificação do produto; Análise da relação entre empresa e consumidor; Análise da concorrência; Estrutura do mercado e outras Informações relevantes. Esse último tópico inclui incentivos governamentais, substitutibilidade do produto e relação entre fornecedores, e foi difundido ao longo da elaboração dos outros tópicos.

Já a previsão do mercado futuro foi feita através de extrapolação de tendências utilizando a função PREVISÃO do Software Microsoft Excel. Essa função é específica para previsão de comportamento quando se tem dados referentes a um intervalo de tempo e se deseja obter o comportamento para os próximos intervalos de tempo calculados através de regressão linear.

3.1 Identificação do Produto:

O uso do etanol como insumo na indústria química teve início na década de 1920 para a produção de cloreto de etila e acetato de celulose (UNICA). No final dos anos 50, o etanol era utilizado para a fabricação de eteno, éter etílico e ácido acético, até que foi substituído pelo eteno vindo da indústria petroquímica.

Em 1975, diante da primeira crise do petróleo, o Brasil decidiu investir no uso de etanol como combustível veicular alternativo. Inicialmente, havia adição de álcool anidro à gasolina em proporção de 20 a 22%, e a partir de 1980, iniciou-se o uso de álcool hidratado puro como combustível veicular. A produção de veículos puramente movidos a álcool respondeu por 94,4% da produção em 1984, decaindo até representar apenas 0,6% em 2000. A partir de 2003 foi desenvolvida a tecnologia dos motores *flex*, capazes de utilizar tanto o etanol quanto a gasolina misturados em qualquer proporção.

O etanol pode ser obtido pela utilização de biomassa, através de uma rota bioquímica, ou por duas rotas químicas: a esterificação do eteno ou a hidratação catalítica do eteno. A rota bioquímica é a mais utilizada. No Brasil, o etanol é obtido principalmente pela fermentação do

caldo de cana, matéria prima rica em carboidratos, produzida em grandes quantidades desde a época colonial para a produção de açúcar.

3.1.1 Características técnicas:

O etanol é um líquido incolor, combustível, de fórmula química C_2H_6O , capaz de provocar irritações aos olhos, nariz e vias respiratórias quando à exposição em concentrações entre 5000 e 10000 ppm no ar, e a exposição diária pode causar danos ao fígado. Concentrações acima de 1000ppm podem causar dor de cabeça.

Seu uso como combustível veicular apresenta diversas vantagens. Por ser um produto mais puro que a gasolina, ajuda na limpeza das partes internas dos motores. Além disso, veículos movidos a álcool apresentam melhor desempenho em relação a veículos a gasolina já que o etanol é rico em oxigênio, o que facilita a combustão. O etanol emite apenas 25% dos poluentes em relação à gasolina e é isento de enxofre e nitrogênio em sua composição, componentes causadores de alguns problemas ambientais como a chuva ácida.

O etanol também apresenta baixa toxicidade comparada a outros alcoóis, como o metanol, utilizado na fabricação de biodiesel.

3.1.2 Usos do Etanol.

Em todo o mundo, o uso do etanol está centrado na produção energética, seja diretamente como combustível, seja na adição à gasolina ou para a produção de outros combustíveis como o biodiesel. No entanto, o etanol tem diversos outros usos não energéticos. O etanol é a matéria prima para a alcoolquímica, que demanda em torno de 5% da produção anual. Estima-se que no futuro, a maioria dos produtos derivados da petroquímica serão produzidos a partir de etanol (Cardoso, 2006).

O Brasil, um país tradicionalmente produtor de etanol para combustível veicular, já possui um mercado estabelecido. Entretanto, com o recente desenvolvimento dos automóveis bicombustíveis para o mercado nacional e o maior investimento por parte do governo em promover o uso do álcool, esse mercado encontra-se em grande crescimento. Estima-se que cerca de 80% da produção brasileira de etanol tem como destino o uso como combustível, 5% é destinado ao uso alimentar, perfumaria e alcoolquímica e 15% para exportação (UNICA, 2007).

a) O etanol como combustível veicular.

O etanol hidratado puro deve ser utilizado em veículos com motores do tipo ciclo Otto fabricados ou adaptados especificamente para o uso com o etanol. As principais modificações em relação a motores à gasolina são o uso de um material mais resistente à corrosão (já que o etanol é mais corrosivo que a gasolina) e taxas de compressão mais elevadas (visando utilizar adequadamente o maior poder de combustão do etanol). Outras diferenças estão no sistema de injeção e ignição para compensar a diferença da relação ar-combustível. A partir de 2003 foi desenvolvida no Brasil a tecnologia dos veículos tipo *flex fuel*. A grande vantagem dessa tecnologia é que permite que em um mesmo veículo se utilize gasolina, álcool ou qualquer mistura desses componentes.

Nos Estados Unidos, no Canadá e na Suécia, também são comercializados veículos com motores *flex*, mas sob outro conceito. Nesses países, os veículos vêm operando em uma faixa de teores de etanol que vai da gasolina pura, sem etanol, até uma mescla com 85% de etanol anidro e 15% de gasolina, produto disponível em uma quantidade crescente, mas ainda limitada, de postos, sob a sigla E85 (BNDES e CGEE, 2008).

No entanto, o uso mais freqüente e imediato do etanol como combustível veicular é a sua mistura à gasolina. Esse é o principal objetivo tanto para os países em desenvolvimento que podem produzir etanol e dependem de importações de combustíveis para seu abastecimento, a custo cada vez mais elevado, quanto para os países industrializados que têm, atualmente, um potencial limitado de produção interna de etanol, mas que podem diversificar sua matriz de combustíveis líquidos, agregando o etanol importado à produção local.

b) A Alcoolquímica

A utilização do etanol é muito mais abrangente do que seu uso como combustível. O etanol também pode ser utilizado como matéria prima, solvente e catalisador para diversas reações químicas, como por exemplo seu uso para a reação de esterificação na formação de biodiesel. Durante a fabricação, os triglicerídeos reagem com o álcool para a reação de esterificação. Inicialmente, era utilizado o metanol, mas para adequar a produção de Biodiesel à realidade brasileira, pesquisadores desenvolveram este processo utilizando etanol.

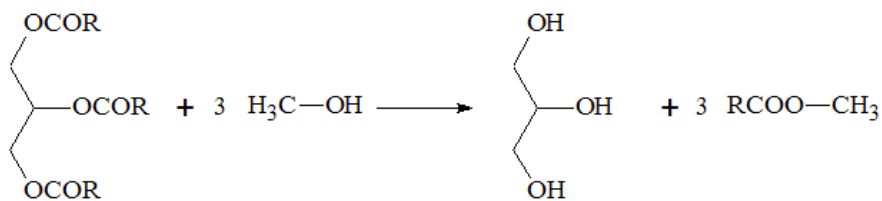


Figura 4: Reação de esterificação utilizando metanol.

O Brasil tem uma capacidade instalada para produzir 3.351.000,3 m³ de Biodiesel (B100) por ano (ANP, 2009), sendo que a produção de biodiesel foi de apenas 1.167.128,1 em 2008, consumindo 3% do etanol anidro produzido. O processo atual utiliza em torno de 250L de etanol anidro na reação para produzir 1000L de Biodiesel (Dabdoub, 2007). Para atender a toda essa produção, seriam necessários 837.750 m³ de etanol anidro, que corresponde a aproximadamente 9% da produção atual de etanol anidro.

Alem do uso como combustível, aproximadamente 5% da produção nacional é destinada para usos não energéticos. No Rio Grande do Sul, a Braskem inaugurou no final de 2009 uma planta de produção de polietileno a partir de etanol, chamado de polietileno verde. A nova fábrica tem capacidade de produção de 200 mil toneladas/ano de eteno e polietileno a partir do etanol e está localizada no Pólo Petroquímico de Triunfo, ao lado da Planta 2 da Unidade de Petroquímicos Básicos da empresa.

Esse processo de obtenção de eteno a partir de etanol consiste na desidratação do álcool na presença de catalisadores de acordo com a reação $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Esse processo gera água como subproduto que pode ser reutilizada em diferentes etapas do processo industrial.

Outro uso não energético do etanol está na produção de PVC. A empresa Solvay possui atualmente em Santo André – SP uma unidade industrial de PVC verde com capacidade de produção de 120 mil toneladas por ano. O PVC é um plástico composto por 57% de cloro e 43% de eteno. Assim como no processo da Braskem, o etanol é desidratado para formar o eteno utilizado no PVC.

3.1.3 A matéria prima:

A cana de açúcar é uma gramínea do gênero *Saccharum*, que cresce idealmente em clima que apresenta duas estações distintas: uma quente e úmida, e outra fria e seca. É

composta basicamente por 28% de bagaço e 72% de caldo (UNICA, 2007). Portanto, para cada tonelada de cana processada, gera-se em torno de 280kg de bagaço.

O bagaço contém aproximadamente 50% de umidade, e tem composição aproximada de 20% lignina, 25% hemicelulose e 47% celulose (base seca). Como o bagaço é atualmente usado para a produção de energia, é importante que se conheça seu potencial energético. O bagaço, úmido, tem potencial de 6,9 MJ/kg. Já a lignina pura tem um potencial de 24 MJ/Kg (Schlittler, 2006). Essas informações são de extrema importância para a utilização desse material na fabricação de etanol a partir do bagaço, e serão discutidas mais adiante.

3.1.4 Capacidade instalada de produção e distribuição geográfica da produção anual.

A capacidade de produção instalada no Brasil em 2003 era de 16 milhões de m³/ano, e as projeções mostravam que até o ano de 2015 a demanda nacional seria de aproximadamente 27 milhões de m³/ano (**Gráfico 3**), sendo quase 20 milhões de m³/ano (74%) para o uso como combustível. Para atender o crescimento de mercado, seria necessário instalar no Brasil, até 2015, novas plantas capazes de fornecer 11.000.000m³/ano.

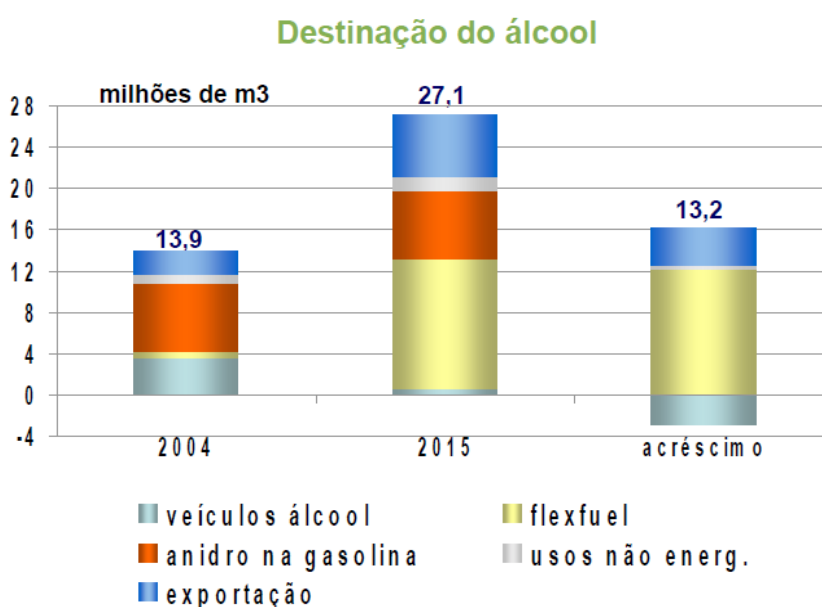


Gráfico 3: Destinação do etanol nacional.

Fonte: Petrobrás 2005

Ao longo dos últimos anos, a produção de etanol brasileira tem aumentado cada vez mais (Gráfico 4). Na produção de etanol, não é de costume ter uma capacidade ociosa de

produção muito grande. Com base nos valores de 2003, onde se utilizava 90% da capacidade instalada, estima-se que o Brasil possui atualmente uma capacidade instalada de 30 milhões de m³/ano.

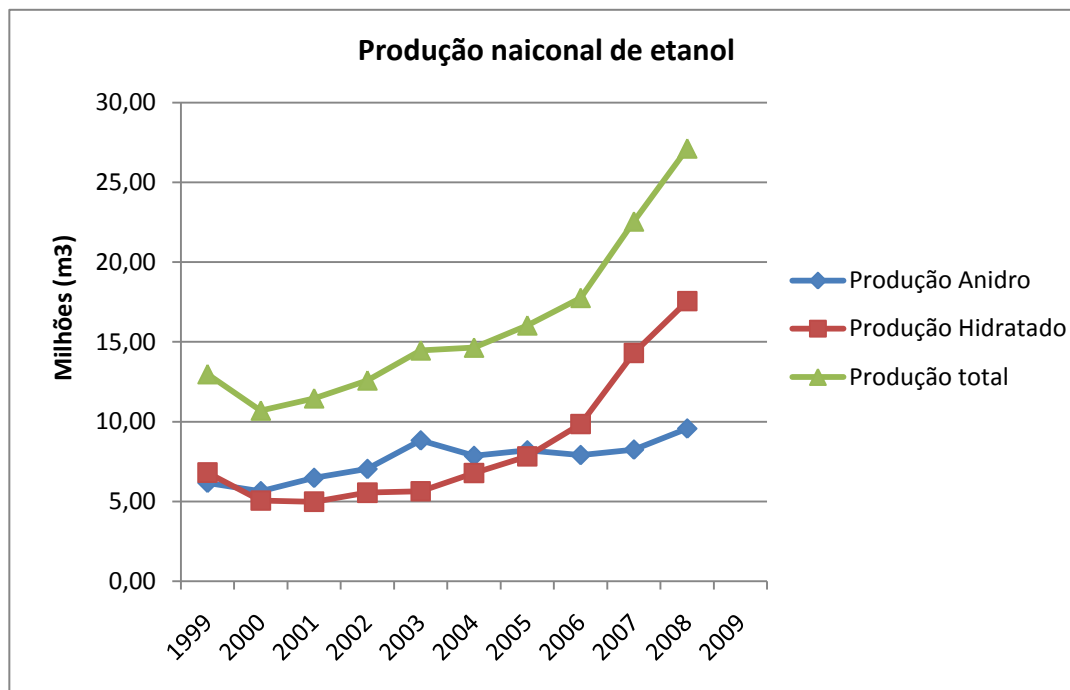


Gráfico 4: Evolução da produção de etanol anidro, hidratado e total.

Adaptado de UNICA (2010).

A produção de etanol anidro atingiu cerca de 9,6 milhões m³ em 2008, apresentando um crescimento de 16% em relação ao ano de 2007 (Quadro 1). A Região Sudeste foi a maior produtora de etanol anidro, com 6,9 milhões m³, responsável por 71,9% da produção Nacional. O Estado de São Paulo contribuiu com 64,1% do total nacional e apresentou um crescimento em relação ao ano anterior de 21,2%. Neste mesmo período (2007–2008), a produção da Região Nordeste apresentou um aumento significativo de 26,9%. A produção da Região Centro-Oeste teve um aumento de 5%. Na Região Sul houve um aumento de 20,9%, já a Região Norte apresentou uma forte queda de 30,2% (ANP, 2009).

A produção de etanol hidratado atingiu 17,5 milhões m³ no ano de 2008, um resultado 22,7% superior ao de 2007 (Quadro 1). No ano de 2008, as maiores taxas de crescimento na produção de álcool hidratado foram certificadas nas regiões Norte (94,9%) e Centro-Oeste (34,1%), seguidas das regiões Sudeste (25%) e Nordeste (22,7%). A Região Sul apresentou um

decréscimo de 5,9%. A Região Sudeste se manteve como a região de maior participação na produção brasileira, com 70,3% do total nacional. No Estado de São Paulo, maior produtor nacional, houve acréscimo de 23,1% na produção, o que fez com que este estado detivesse 59,8% da produção nacional e 85% da produção da Região Sudeste (ANP, 2009).

Quadro 1: Produção, exportação e preço médio do etanol. Fonte: ANP (2009).

Ano Civil	Produção Anidro (m3)	Preço Médio Usineiro (R\$/L)	Produção Hidratado (m3)	Preço Médio Usineiro (R\$/L)	Produção total (m3)	Exportação (m3)	Preço médio Exp. (US\$/L)
2003	8.831.670,00	0,71	5.638.290,00	0,56	14.469.960,00	765.025	0,21
2004	7.858.780,00	0,73	6.788.470,00	0,67	14.647.250,00	2.432.618	0,22
2005	8.207.740,00	0,87	7.832.150,00	0,82	16.039.890,00	2.592.293	0,31
2006	7.912.890,00	0,96	9.851.380,00	0,84	17.764.270,00	3.428.863	0,49
2007	8.254.240,00	0,79	14.302.660,00	0,68	22.556.900,00	3.532.668	0,41
2008	9.576.910,00	0,86	17.556.280,00	0,72	27.133.190,00	5.123.820	0,47

A produção total de etanol em 2008 atingiu um volume de aproximadamente 27,1 milhões m³, que representou aumento de 20,3% em relação a 2007. Em 2008 a região sudeste produziu 19,2 milhões m³ (70,8% da produção brasileira) e apresentou taxa de crescimento de 21,7% em relação a 2007. O Estado de São Paulo, principal produtor nacional, teve um aumento de produção total de 22,4% no período. Foram produzidos, nesse estado, 16,6 milhões m³, correspondendo a 61,3% da produção nacional e a 86,6% da produção da região sudeste. A região sul, por outro lado, teve uma pequena queda na sua produção, com redução de 0,9% em relação a 2007. No Sudeste, houve aumento de produção de 21,7% neste período. A Região Nordeste teve forte crescimento da produção (24,7%) em relação a 2007. Na Região Centro-Oeste, foi registrada taxa de crescimento de 23,6%, com destaque para o Estado de Goiás (49,7%) (ANP, 2009). O mapa a seguir ilustra a distribuição percentual da produção de etanol por regiões.

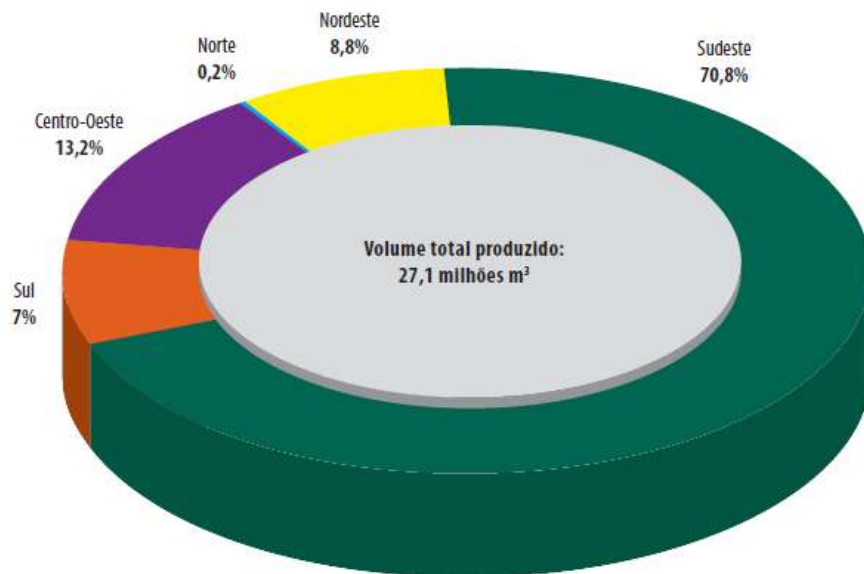


Gráfico 5: Distribuição percentual da produção de álcool etílico anidro e hidratado, segundo Grandes Regiões – 2008 (ANP, 2009).

A projeção de oferta calculada foi baseada nos dados de produção da ANP entre 2003, quando foi introduzido os veículos *flex*, e 2008, e extrapolados em Microsoft Excel até 2020. As projeções mostram que até 2020, o Brasil terá uma oferta de produção de mais de 62 milhões de m³ de etanol, um crescimento de 129% em relação a 2008 (Gráfico 6).

O etanol anidro, usado na mistura com gasolina, deve atingir 12,5 milhões de m³, um crescimento de 30% em relação à produção de 2008. Já o etanol hidratado deve atingir 49,5 milhões de m³, representando um crescimento de 182% em relação a 2008.

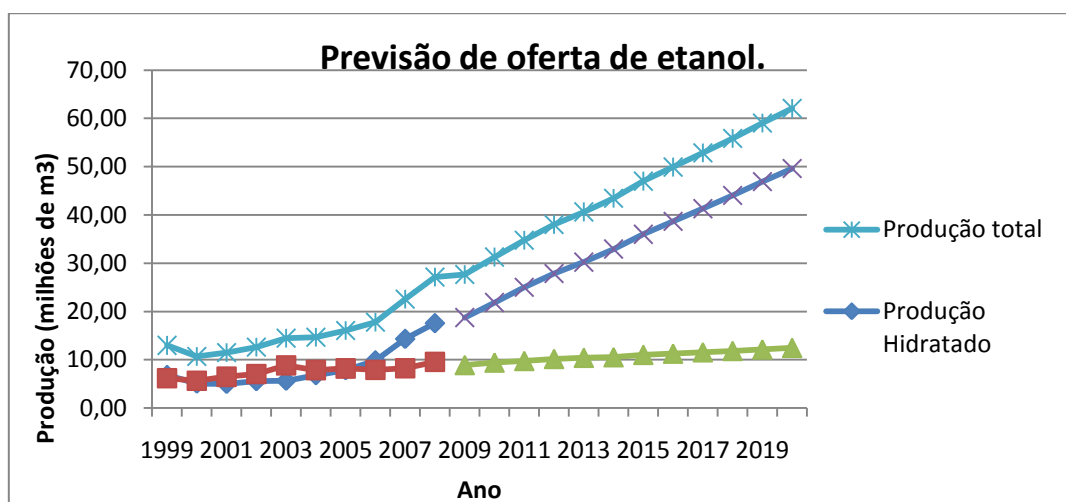


Gráfico 6: Previsão da oferta de etanol. Adaptado de ANP (2009).

(calculado em Microsoft Excel utilizando a função PREVISÃO).

A produção mundial está cada vez maior. Os EUA são atualmente os maiores produtores mundiais, produzindo, em 2007, 29 milhões de m³, correspondendo a 46% da produção mundial. O Brasil foi o segundo maior produtor, com 27 milhões de m³, o equivalente a 43% da produção. Apesar do alto custo de produção do etanol americano, os EUA vêm investindo cada vez mais em pesquisas e são nosso maior concorrente pelo futuro mercado internacional na Europa, que está adotando cada vez mais o uso de etanol. A figura 3 mostra a distribuição geográfica mundial da produção de etanol.

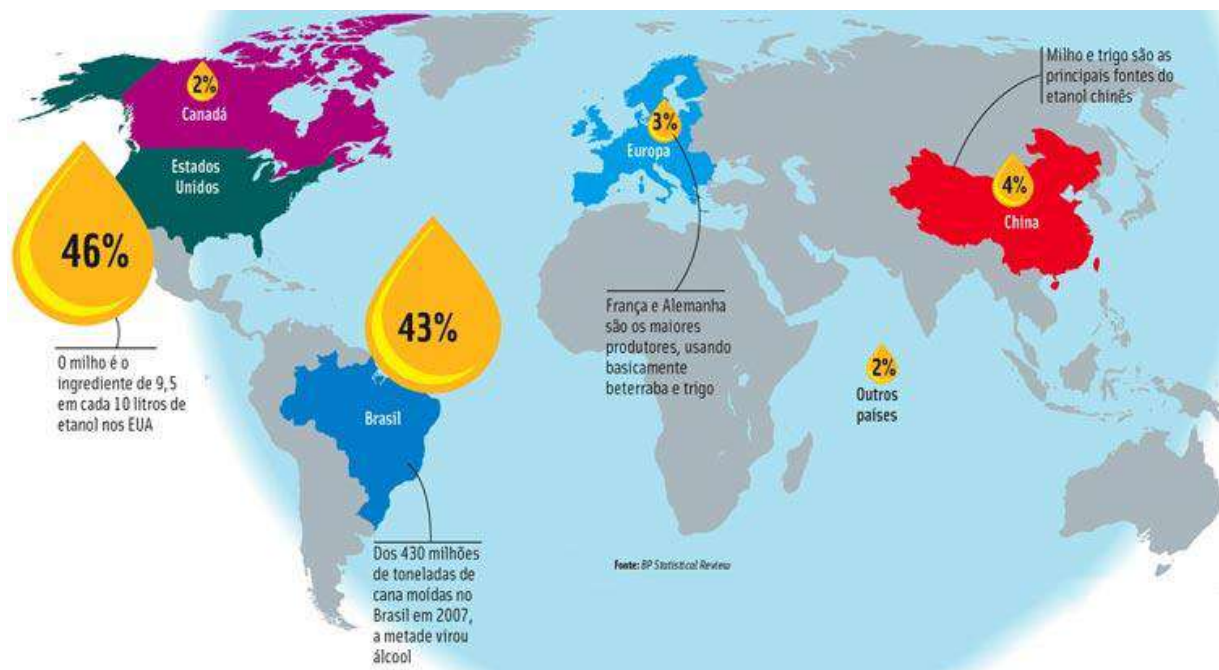


Figura 3: Distribuição geográfica da produção mundial de etanol 2007.
Fonte: Biocombustíveis-Brasil (BIOBRAS)

3.2 Análise da relação entre produtor e consumidor:

3.2.1 Distribuição geográfica e quantidade de consumo.

Cada estado brasileiro tem uma alíquota diferente de imposto que incide sobre os combustíveis. Nos estados em que o Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS) tem alíquotas mais altas, o preço do etanol combustível se torna menos atraente para os consumidores, apesar de que sua utilização seja sempre melhor para o meio ambiente do que gasolina (UNICA, 2007). Atualmente nos estados do Acre, Roraima, Amazonas, Pará, Amapá, Piauí, Rondônia, Paraíba e Sergipe o valor do etanol não compensa seu uso como combustível devido ao alto valor de ICMS.

A região que mais utiliza etanol é a região sudeste. Segundo a ANP, foram consumidos no Brasil 19,6 milhões de m³ de etanol em 2008, antecipando em aproximadamente 5 anos as projeções da demanda energética estimadas pela Petrobrás em 2005. Considerando que mais de 90% do consumo de etanol anidro está relacionado à sua adição na gasolina, seu consumo está diretamente relacionado ao consumo de gasolina tipo C (ANP, 2009). Nesse mesmo ano, o consumo de gasolina tipo A (sem adição de etanol) foi de 18,8 milhões de m³. Pela primeira vez o consumo de etanol foi maior que o da gasolina.

A distribuição do consumo nacional em 2008 se deu de forma parecida com a produção. A região que mais consumiu foi o Sudeste, com 67,9% do consumo nacional (Gráfico 7), com destaque para o Estado de São Paulo, responsável por 54,6% do consumo de todo o etanol hidratado brasileiro.

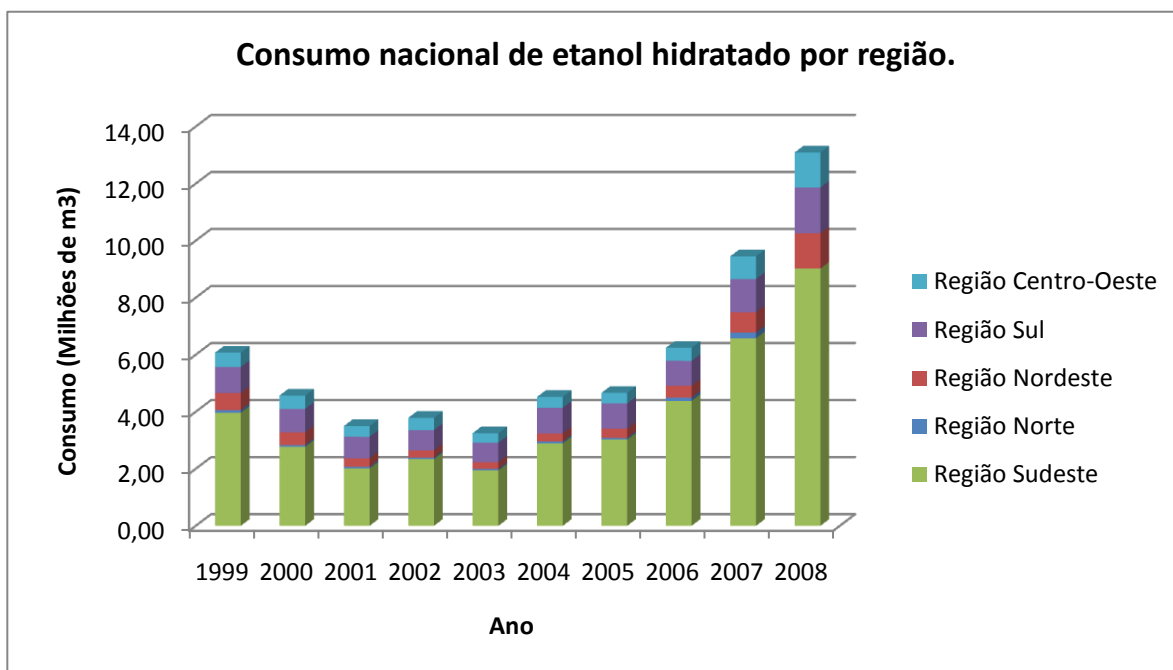


Gráfico 7: Consumo nacional de etanol hidratado por região.

Adaptado de ANP 2009.

Ainda segundo a ANP, o crescimento da demanda de etanol está diretamente relacionada à comercialização dos veículos *flex fuel*, que no período de 2003 a 2008 atingiu 7 milhões de unidades, correspondendo a 27% da frota nacional. Em 2009, a comercialização desses veículos foi de 2.652.298 unidades (Tabela 2), apresentando, apesar da crise econômica, um crescimento de 13,8% em relação a 2008. Projeções mostram que os veículos *flex* devem

compor 50% da frota nacional já em 2012 e 65% em 2015, demandando um total de aproximadamente 47 milhões de m³ de etanol até 2020.

Além da demanda interna, os produtores estão priorizando transformar o etanol em uma *commodity* energética estimulando o uso desse combustível internacionalmente. Diversos países como EUA, Canadá, Suécia, Índia, China, Tailândia, África do Sul, Colômbia, Peru e Japão estão desenvolvendo programas de uso do etanol, similares ao *Proálcool* dos anos 70.

Tabela 2: Comercialização de veículos leves no Brasil. Fonte: UNICA (2010)

Ano	Veículos Gasolina.	Veículos Álcool	Veículos Flex	Álcool + Flex
00	1310479,00	10292,00	--	10292,00
01	1412420,00	18335,00	--	18335,00
02	1283963,00	55961,00	--	55961,00
03	1152463,00	36380,00	48178,00	84558,00
04	1077945,00	50949,00	328379,00	379328,00
05	697004,00	32357,00	812104,00	844461,00
06	316561,00	1863,00	1430334,00	1432197,00
07	245660,00	107,00	2003090,00	2003197,00
08	217021,00	84,00	2329247,00	2329331,00
09	221709,00	70,00	2652298,00	2652368,00

Em 2008, a União Européia definiu como meta que até 2020 que 10% do combustível utilizado deve ser de origem renovável, sendo 5,6% o etanol. Um estudo feito pela comissão européia mostrou que a produção de etanol européia não é o suficiente para atender essa demanda, e uma tentativa de auto-suficiência traria graves conseqüências ambientais. A solução seria importar o etanol. Para atender a demanda européia, o Brasil terá que exportar para esse continente um adicional de aproximadamente 22,5 milhões de m³, quase a mesma quantidade do consumo interno atual.

O Japão, atualmente responsável pelo consumo de 5,1% da exportação brasileira, já utiliza a gasolina com 3% de etanol, o E3, desde outubro de 2009. Com incentivos da Petrobrás e do governo Japonês, o uso de etanol na gasolina deve subir para 10% (E10), mas sem data prevista ainda, aumentando a demanda dos atuais 263000 m³ para 1 milhão de m³ de etanol.

O Gráfico 8 mostra a exportação brasileira de etanol por regiões geográficas. Em relação a 2007, o volume de exportação cresceu em 45%, atingindo 5,1 milhões de m³. A exportação de etanol em 2008 teve como principal região de destino a América do Norte, com 34,7% do

volume total exportado (sendo 33,4% do total das exportações nacionais para os EUA). Em seguida foi o continente europeu consumindo 29,3%. Em terceiro lugar ficou as Américas Central e do Sul, responsáveis pela compra de 22,6% do etanol exportado pelo Brasil. No total, os continentes americano e europeu absorveram 86,6% da exportação brasileira de álcool etílico em 2008 (ANP, 2009).

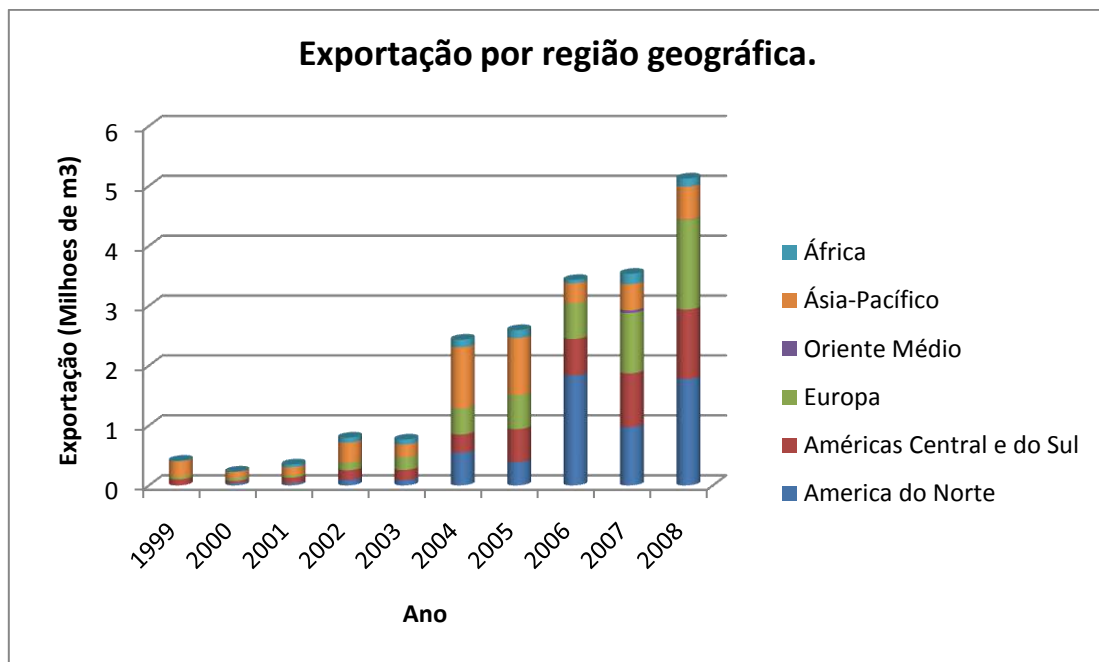


Gráfico 8: Exportação brasileira de etanol por região geográfica.

Adaptado de ANP (2009).

Não é apenas uma conscientização ambiental que tem aumentado o interesse no etanol. O contínuo aumento do preço do petróleo nos últimos anos também tem provocado grande interesse mundial no etanol brasileiro. O preço dos combustíveis derivados do petróleo está diretamente relacionado com o preço do petróleo. À medida que o petróleo aumenta de preço, o etanol se torna mais competitivo e conseqüentemente, mais exportado. O **gráfico 9** compara o aumento da exportação de etanol com o aumento do preço do petróleo. Somando o consumo interno com as exportações, a demanda total em 2008 foi de 24,7 milhões de m³ (ANP, 2009).

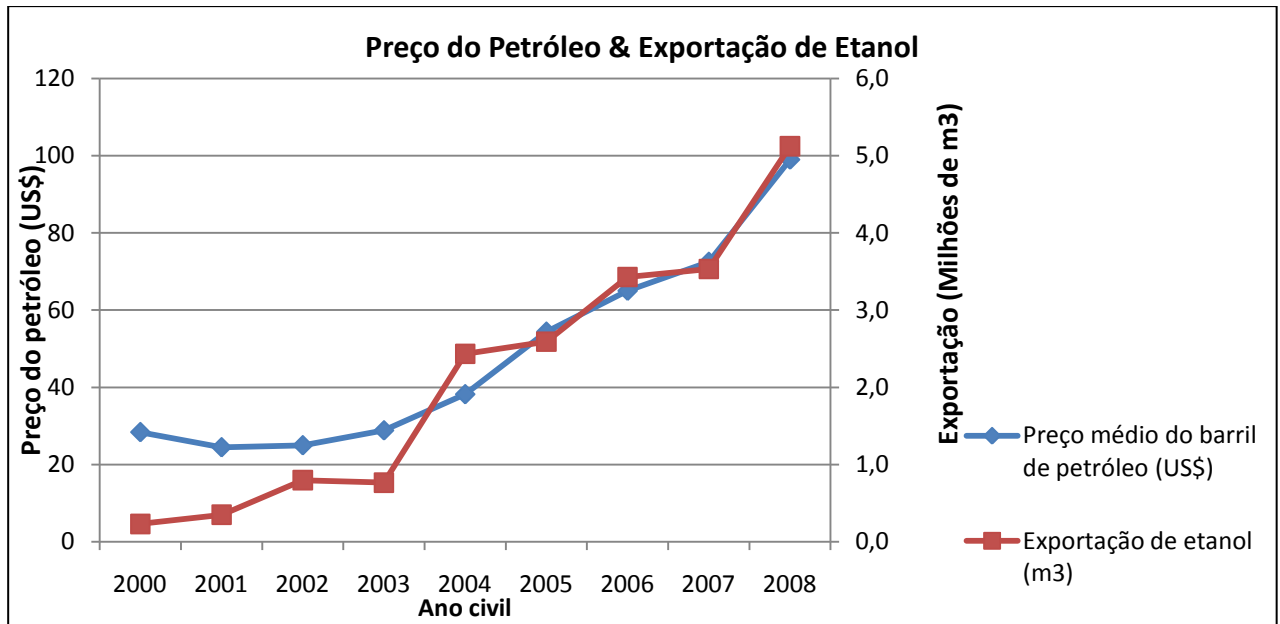


Gráfico 9: Preço do petróleo e exportação de etanol.

Adaptação de UNICA (2010).

De acordo com a previsão de crescimento da exportação que calculamos no software *Microsoft Excel*, até 2020 o Brasil exportará mais de 13 milhões de m³ de etanol. Teremos uma demanda total de mais de 60 milhões de m³ (**Gráfico 10**), um aumento de aproximadamente 144% em relação 2008.

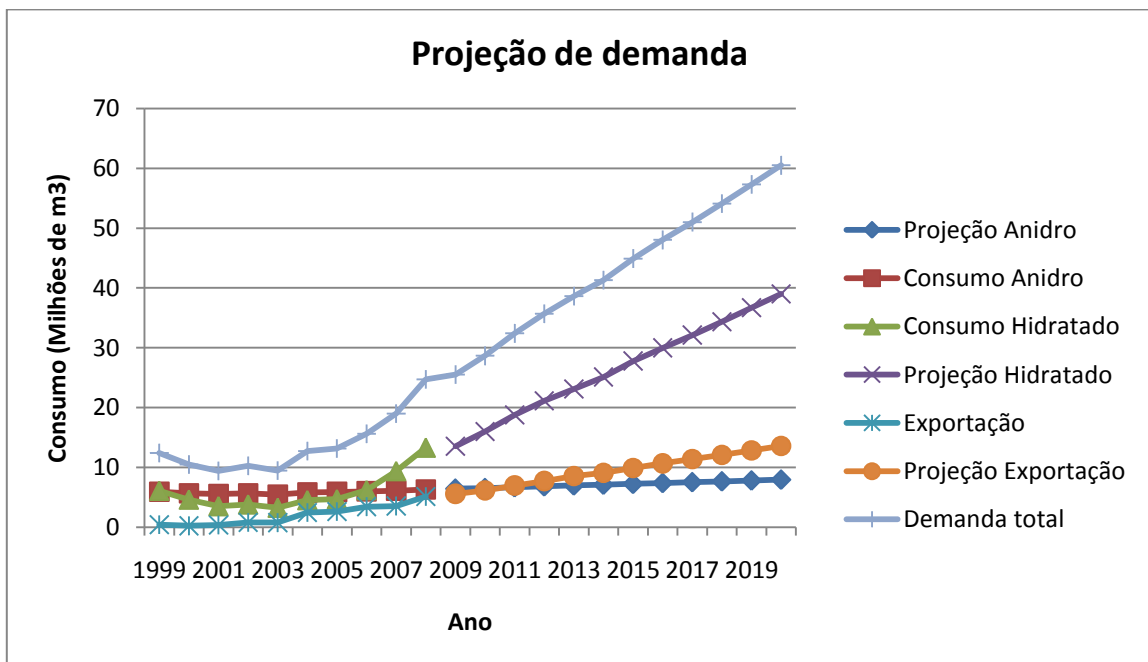


Gráfico 10: Projeção de demanda do etanol brasileiro até 2020.

(Calculado em Microsoft Excel utilizando função PREVISÃO)

Apesar das projeções terem apresentado um grande crescimento de demanda, ainda está abaixo do esperado. A exportação calculada para 2020 foi de 13 milhões de m³, mas considerando toda a política de divulgação do etanol brasileiro no exterior, essa demanda, como dito anteriormente, pode ultrapassar os 23 milhões de m³ até 2020, quase o dobro da exportação calculada.

Já o mercado interno deve seguir a demanda prevista, visto que em 2009 houve grandes incentivos governamentais para a comercialização dos veículos novos, sendo 92% deles com tecnologia *flex*, provocando uma explosão de demanda de etanol que não deve ser esperada para os próximos anos.

3.2.2 Canais de distribuição.

Atualmente, todo o etanol produzido pelo Brasil é distribuído por distribuidoras independentes utilizando caminhões tanque e ferrovias. O etanol hidratado para uso veicular é disponibilizado em postos de gasolina, assim como a gasolina tipo C que já inclui o etanol anidro. Da mesma forma que nos anos anteriores, em 2008 a distribuição de etanol hidratado se manteve concentrado em seis empresas detendo 57,8% das vendas: BR (19,3%), Shell (12,4%), Grupo Ipiranga – CBPI e DPPI (11,5%), Chevron (6,8%), Petrosul (5,1%) e Esso (4,9%). Os 42,2% restantes foram distribuídos por um total de 151 diferentes distribuidoras (ANP, 2009).

Para garantir um preço ainda mais competitivo no mercado e uma melhor capacidade logística, existem no Brasil 3 grandes projetos para a construção de alcooldutos ligando o centro-oeste ao litoral paulista.

O primeiro alcoolduto fará a ligação do estado de Goiás ao porto de São Sebastião, no estado de SP. O segundo projeto de alcoolduto, da empresa Uniduto, também visa ligar o litoral paulista a Goiás. Esse projeto passa pela hidrovía Tietê-Paraná, de onde poderá ter escoamento hidroviário da produção. O terceiro projeto em andamento visa ligar o litoral paulista ao interior do Mato Grosso do Sul. De acordo com os cálculos feitos pela Coopersucar, a criação desse sistema proporcionaria uma redução de até 40% do custo atual para exportação de etanol e até 25% para o mercado interno, aumentando ainda mais a competitividade do etanol brasileiro.

3.3 Análise da relação entre fornecedor e produtor.

O fornecimento de cana pode ser feito por produtores independentes ou diretamente ligados à usina. A cana também é utilizada para a produção de açúcar, o que gerou a primeira crise na produção de etanol durante os anos 80.

A introdução do etanol de 2ª geração, por utilizar biomassa residual, vai ampliar as matérias-primas disponíveis para a produção de etanol, amenizando ainda mais as discussões sobre a utilização da mesma matéria prima para produzir combustível e alimento.

3.3.1 Distribuição geográfica e quantidade de matéria prima.

3.3.1.1 Cana de açúcar.

Em 2008 foram colhidas 648,85 milhões de toneladas de cana de açúcar, um aumento de 194% em relação à média dos anos 80, fornecendo 92,14 milhões de toneladas de ART (MAPA, 2010). Desse total, 61% foi destinado para a produção de etanol (Gráfico 11). A plantação utilizou uma área de 8,92 milhões de hectares, correspondendo a 1% do território nacional. Há ainda disponível um adicional de 8 milhões de hectares aráveis onde é possível o cultivo de cana sem afetar o cultivo de outras culturas, permitindo uma plantação de 1,3 bilhões de toneladas de cana de açúcar (UNICA, 2010).

Como a produção de etanol de 1ª geração está limitada à área cultivada de cana de açúcar, os 8 milhões de hectares ainda disponíveis para a plantação de cana de açúcar não serão suficientes para atender ao crescimento de 144% da demanda nos próximos 10 anos. Isso reforça a necessidade de se introduzir a produção de etanol de 2ª geração de maneira eficiente, mantendo a competitividade dos preços praticados em relação a outros países.

A cana pode ser plantada pela própria usina, ou pode vir de fornecedores independentes. Ao longo dos últimos anos, a participação dos fornecedores independentes tem aumentado (Gráfico 12), chegando a 45% em 2008 contra 32% em 1998. Com o grande aumento da demanda de etanol esperada para os próximos anos, quanto maior a participação do fornecimento independente, mais forte os fornecedores se tornam, o que pode promover um aumento de preço do produto final.

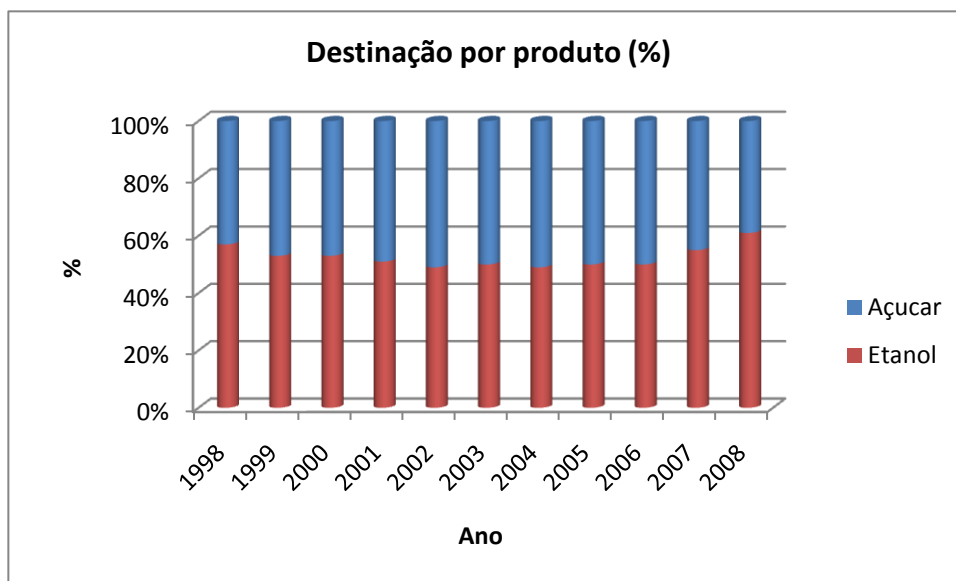


Gráfico 11: Destinação de ATR (%) por produto. UNICA (2010).

Como o etanol de 2ª geração pode ser produzido a partir de diversos resíduos, e não apenas o bagaço da cana, o risco do aumento do preço da matéria prima é menor. Seu preço estará, portanto, mais atrelado a sua produtividade do que ao fornecimento de matéria prima. Por utilizar diferentes matérias primas, o bioetanol também não estará competindo com o preço do açúcar, que poderia provocar mais uma crise do etanol.

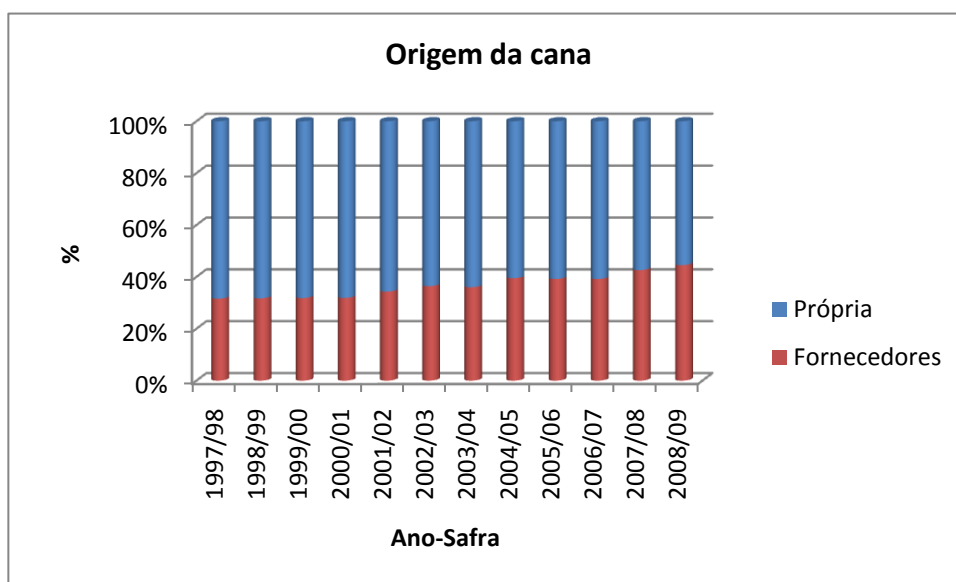


Gráfico 12: Distribuição percentual do fornecimento de cana de açúcar. UNICA (2010).

3.3.1.2 Sorgo Sacarino.

Devido à sua semelhança com a cana-de-açúcar, o sorgo sacarino é considerado uma importante fonte de matéria-prima para biocombustíveis. Segundo Rooney & Miller (1982), essa gramínea é, provavelmente, o mais eficiente produtor de energia acumulada da fotossíntese.

Ao longo dos anos o cultivo de sorgo tem aumentado, atingindo 2,159 milhões de toneladas em 2004 (MAPA, 2010) em uma área de 931 mil hectares, totalizando um rendimento de 2,319 toneladas por hectare plantado, um rendimento bem abaixo das 72 toneladas por hectare obtidos com a cana de açúcar. O estado que mais produziu foi Goiás, com 741 mil toneladas.

Visando a utilização do sorgo como futura matéria-prima para a produção de etanol, diversas pesquisas estão sendo feitas. A grande vantagem de utilização do sorgo, como já dito, é que ele cresce na entressafra da cana de açúcar, permitindo que as usinas trabalhem continuamente ao longo do ano, reduzindo o período de ociosidade para apenas o período necessário para manutenção.

3.4 Análise da concorrência.

3.4.1 Características dos produtos substitutos.

Existem diversos tipos de motores, mas os dois principais utilizados em veículos são os Ciclo Otto e o Diesel. Os veículos que podem utilizar etanol como combustível são equipados com motor tipo Ciclo Otto, que também permite o uso de gasolina. O Ciclo de Otto é um ciclo termodinâmico, e sua característica de funcionamento é a combustão interna de ignição por centelha. Essa é a grande diferença entre um motor Ciclo Otto para um motor Diesel. O motor a diesel é um motor de ignição por compressão, ou seja, a combustão interna ocorre devido ao aumento da temperatura provocado pela compressão da mistura, e não por centelha.

Desde a década de 1990, o uso de GNV (Gás Natural Veicular) foi permitido por parte do governo. A integração da tecnologia *flex fuel* com o uso do GNV permite a livre escolha do usuário entre esses combustíveis, e se mostram como substitutos para o etanol.

3.4.1.1 Gasolina:

A Gasolina é um derivado do petróleo, constituído em sua maior parte por hidrocarbonetos de 4 a 12 carbonos, e em pequenas quantidades, por compostos oxigenados, compostos com enxofre e compostos nitrogenados. Sua produção é feita nas refinarias, onde se produz a gasolina tipo A, pura. Em seguida essa gasolina é encaminhada às distribuidoras, onde ocorre, no Brasil, a adição de 25% (de acordo com legislação atual) em volume de etanol anidro. Essa mistura de gasolina tipo A e etanol é denominada gasolina tipo C, que é a única permitida para comercialização como combustível veicular no Brasil.

Em relação ao etanol, a gasolina apresenta um rendimento (km/l) aproximadamente 30% superior, o que aumenta a autonomia veicular. Porém, seu custo em geral está 30% ou mais acima do custo do etanol.

Como todo combustível, a gasolina precisa atender requisitos de qualidade definidos pela legislação, como o aspecto físico, teor de enxofre e teor de nitrogenados.

ASPECTO

A gasolina deve ser límpida e isenta de materiais em suspensão como água, poeira, ferrugem etc. A presença dessas substâncias pode reduzir a vida útil dos filtros de combustível dos veículos e prejudicar o funcionamento dos motores.

COR

No caso da gasolina tipo A e tipo C, sem aditivo, a cor pode variar de incolor a amarelo. Quando a gasolina é aditivada, ela recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor, exceto azul (reservada para a gasolina de aviação) e rosa (reservada para a mistura formada por Metanol, Etanol e Gasolina – MEG).

TEOR DE ENXOFRE

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. O enxofre pode ainda formar ácido sulfídrico (H₂S) que é tóxico e apresenta odor desagradável, além de ser uma das substâncias que podem provocar chuva ácida.

NITROGÊNIO

Da mesma maneira que o enxofre, os compostos nitrogenados na gasolina podem formar ácidos de nitrogênio HNO_x , substâncias tóxicas e que podem provocar problemas ambientais como a chuva ácida.

3.4.1.1 Gás Natural Veicular (GNV):

O GNV é utilizado no Brasil desde 1992, quando sua utilização foi liberada exclusivamente para taxistas e frotas comerciais, mas ganhou força quando em 1997 sua utilização foi liberada para veículos particulares. O GNV é um derivado de petróleo, composto basicamente por gases metano e etano, diferentemente do GLP (Gás liquefeito do Petróleo), que é composto basicamente por propano e butano.

O gás natural é considerado um combustível limpo, com baixa emissão de poluentes, principalmente o monóxido de carbono (CO), o que melhora a qualidade de vida da população por reduzir a emissão de gases poluentes e causadores do efeito estufa. É o mais barato dos três combustíveis (etanol, gasolina e GNV), apresentando uma economia média de 60% em relação à gasolina, já considerando seu rendimento (km/l).

Entretanto, para a sua utilização, é necessário fazer diversas alterações no veículo. Entre essas alterações necessárias estão: a instalação de um conjunto de reservatórios, denominados de cilindros, para acondicionar o GNV; instalação de uma rede de tubos de alta e baixa pressão; instalação de um dispositivo regulador de pressão; instalação de uma válvula de abastecimento; instalação de um dispositivo de troca de combustível; e a instalação de indicadores de condição do sistema (www.gasnet.com.br). Outra desvantagem do uso do GNV é que os veículos apresentam uma perda de potência em torno de 15%, mesmo com o uso de um regulador de avanço (um dispositivo que reduz a perda de potência), prejudicando principalmente os veículos de baixa cilindrada.

Para quem viaja muito, o GNV ainda é um problema na hora do abastecimento. Nem todos os estados brasileiros dispõem de postos de gasolina com fornecimento desse combustível.

- Estados com Postos de GNV
- Estados sem Postos de GNV

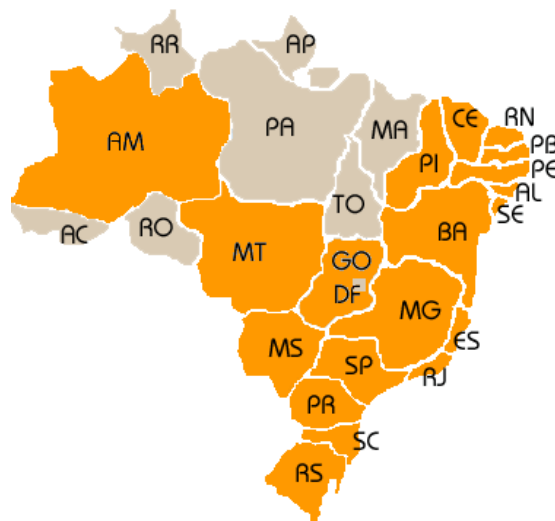


Figura 4: Distribuição geográfica de postos com GNV

Fonte: Distribuidoras Regionais de Gás Natural e Cia Bras. Petróleo Ipiranga. 2010.

A figura 4 mostra quais estados possuem GNV. A falta de GNV nesses estados está ligada a diversos motivos, entre eles a falta de uma legislação obrigando os postos a disponibilizarem o combustível, do mesmo jeito que existe a lei para gasolina, álcool e diesel. Outros fatores são a necessidade de se fazer instalações específicas para GNV, que requer um elevado investimento; a dificuldade na obtenção do licenciamento; e, principalmente, falta de mercado para o produto, já que nesses estados não existem incentivos governamentais para o uso de GNV.

3.4.2 Consumo dos produtos substitutos.

A gasolina tipo C é o combustível mais utilizado durante anos no Brasil. A quantidade comercializada em 2008 atingiu 25 milhões de m³ (ANP, 2009), um crescimento de apenas 3% em relação ao ano anterior. Já o consumo de GNV atingiu 3370 milhões³ de m³ no mesmo ano (ABEGAS - Associação brasileira de distribuição de gás canalizado), uma queda de 12% em relação a 2007. O gráfico 13 ilustra a evolução do consumo dos combustíveis no Brasil ao longo

³ Para comparação volumétrica, 1m³ de GNV sob pressão pode ser comparado a 1 litro de combustível líquido.

dos anos. O etanol como combustível veicular foi o combustível que apresentou o maior crescimento de consumo, com um aumento de 42% em relação ao ano anterior.

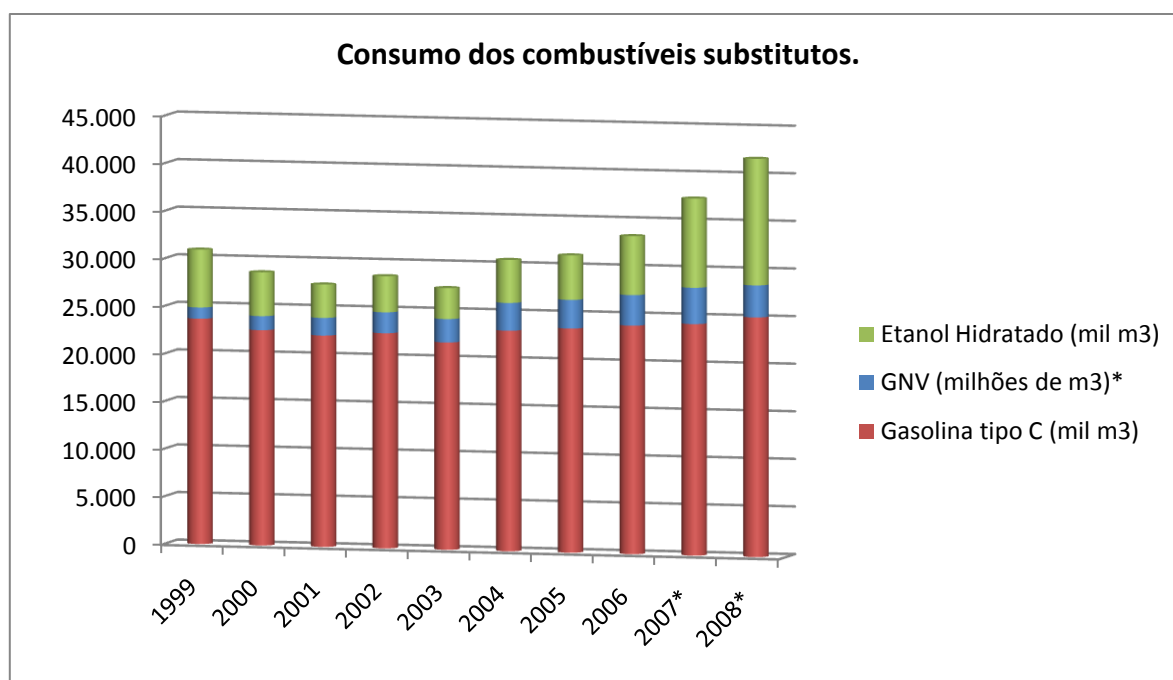


Gráfico 13: Evolução da oferta de gasolina tipo C e gás natural veicular.

*Os valores foram calculados pela média diária de consumo nos anos de 2007 e 2008.

3.5 Estrutura de Mercado.

No Brasil, todas as políticas de incentivo ao uso de combustíveis veiculares foram concretizadas em resposta a situações conjunturais, sem uma visão em longo prazo. Foi assim durante a primeira crise do petróleo na década de 1950, quando se tentou promover o uso do diesel para conter a inflação. Novamente na década de 1970 e 1980, estimulou-se o uso do etanol para balancear os grandes aumentos da gasolina devido ao alto preço do petróleo. Mais recentemente, o excedente de gás natural importado da Bolívia estimulou o uso do GNV. Um ponto comum de todas essas políticas é a ausência de transparência na fixação do preço dos derivados de petróleo, muitas vezes sem sintonia com o mercado internacional (Lopes, 2009). A cada mudança da matriz incentivada pelo governo, o consumidor era levado à acreditar que estava levando o produto que lhe apresentava o melhor custo x benefício. Somente agora com o uso dos veículos *flex* o consumidor passa a ter uma maior liberdade de escolha e

conhecimento sobre o combustível que deve utilizar, consolidando novamente o mercado de etanol que se encontrava adormecido desde o início dos anos 90.

3.5.1 Fatias de mercado e preços dos produtos substitutos.

Em 2008, 60% do consumo total de combustível ainda foi de gasolina. 32% foi de etanol hidratado e 8% de GNV como mostra o gráfico 14. A baixa utilização do GNV pode ser atribuída às alterações necessárias para utilizar esse combustível nos veículos. Considerando que 25% da gasolina tipo C é composta por etanol anidro, se compararmos a quantidade pura de cada combustível, a gasolina tipo A corresponde a 45% do mercado, enquanto o etanol corresponde a 47%, confirmando o fato de que atualmente consome-se, no Brasil, mais etanol que gasolina.

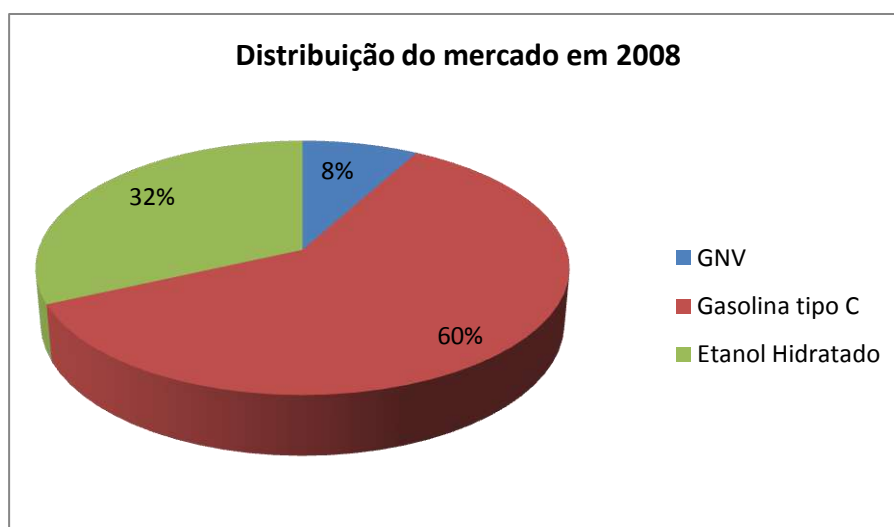


Gráfico 14: Distribuição percentual dos combustíveis.

Nesse mesmo ano, o preço médio da gasolina tipo C foi de 2,510R\$/l, do etanol de 1,512 R\$/l e do GNV de 1,684 R\$/m³ (IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis).

3.5.2 Formas de competição e comportamento do consumidor.

Os três combustíveis analisados podem se comportar como combustíveis substitutos se utilizando um veículo *flex* equipado com o “kit GNV”. Se descartarmos o GNV como substituto direto, já que exige diversas modificações no veículo, a gasolina se torna o maior concorrente do etanol combustível. Como a gasolina rende, em média, 30% a mais que o etanol, o preço do etanol precisa ser em média 70% do preço da gasolina. Analisando os preços médios praticados

em 2008, podemos observar que o etanol custou aproximadamente 60% do valor da gasolina, se mostrando como um forte concorrente. O baixo preço do etanol explica o comportamento do consumidor que optou por utilizar mais esse combustível, como pode ser observado devido ao aumento de 42% do consumo.

Fizemos duas pesquisas foram feitas com diversos consumidores donos de veículos tipo *flex* na rede social “Orkut”. A primeira teve como objetivo avaliar a preferência de utilização de cada combustível, sem considerar o preço ou seu rendimento. A pesquisa revelou que apesar do aumento do consumo de etanol, a preferência de 57% dos 173 participantes ainda é a utilização da gasolina (Gráfico 15). O principal motivo apontado foi que utilizando gasolina, o veículo apresenta uma maior autonomia. Entre os que preferem o etanol, os principais motivos apontados foram a maior dificuldade de adulteração e o melhor desempenho do veículo.



Gráfico 15: Preferência nacional por combustível.

A segunda pesquisa foi feita com o objetivo de avaliar a fidelidade do consumidor ao combustível. Nessa pesquisa, foi considerada o preço e o rendimento. Novamente a gasolina se saiu melhor que o etanol. 53% dos 170 participantes afirmaram preferir utilizar gasolina mesmo sendo mais cara que o etanol. Outro dado que pudemos avaliar foi o quanto o preço influencia. 32% dos participantes disseram utilizar o combustível que lhe dá o melhor custo benefício, enquanto que apenas 12% utilizam o etanol mesmo que não seja o melhor custo benefício (Gráfico 16).

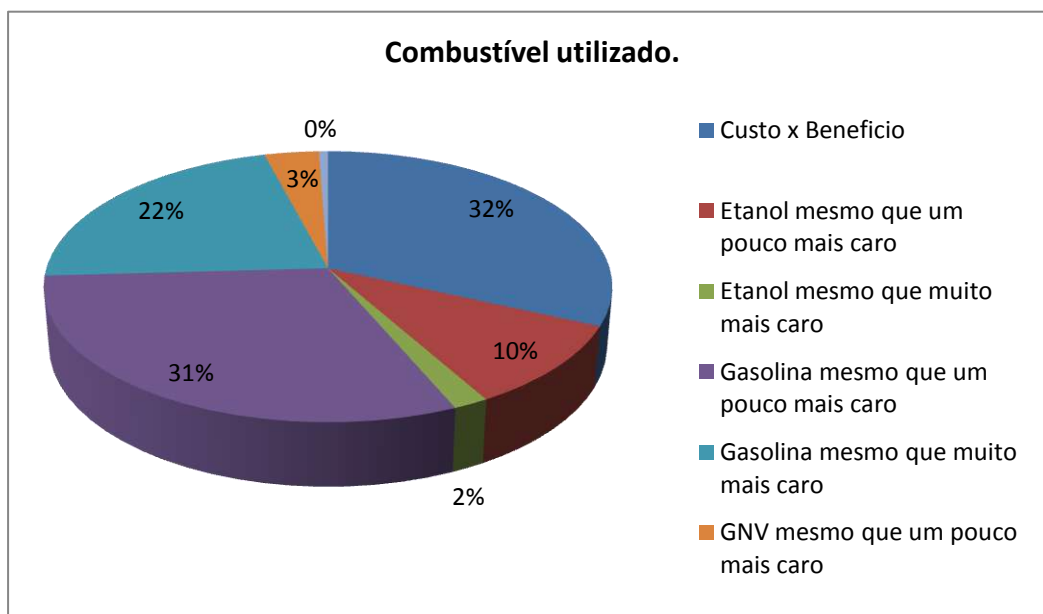


Gráfico 16: Combustível utilizado por consumidores considerando o preço e rendimento.

Apesar da pequena amostra de participantes na pesquisa, já é possível observar um comportamento que reflete o comportamento nacional no qual 60% do combustível comercializado em 2008 foi de gasolina, contra apenas 32% de etanol. É importante notar o comportamento do consumidor para que seja possível prever uma demanda futura. Os dados de 2009 ainda não estão disponíveis, mas considerando que 32% dos consumidores preferem o combustível que representa o melhor custo x benefício, é provável que a participação da gasolina tenha reduzido recentemente, devido ao aumento dos preços dos últimos meses, aumentando a participação do etanol como combustível veicular.

Estudo Tecnológico.

O objetivo deste capítulo será expor as principais tecnologias envolvidas no processo de produção do etanol de segunda geração.

4.1 Introdução

A celulose e hemicelulose podem ser processadas industrialmente e transformadas em açúcares fermentescíveis através de duas plataformas principais, a bioquímica e a termoquímica.

Na plataforma bioquímica, a conversão da biomassa em açúcares (pentoses e hexoses) se dá através de processos químicos e enzimáticos. Neste processo, o principal produto obtido é o álcool e, desta forma, há uma grande similaridade com o processo de produção de etanol de primeira geração. Na figura 5, temos um esquema com as principais etapas do processo em plataforma bioquímica que utiliza a hidrólise enzimática.

Além desta, existe ainda a plataforma termoquímica que utiliza a energia térmica para gerar gás de síntese que por sua vez pode ser queimado para gerar energia elétrica, metanol, diesel, além de uma infinidade de aplicações em processos como a hidroformilação, obtenção de hidrogênio para síntese de amônia, entre outras aplicações. Estes processos, no entanto, fogem do escopo deste trabalho, de modo que neste tópico será realizada apenas a explanação referente a geração de energia elétrica a partir da biomassa.

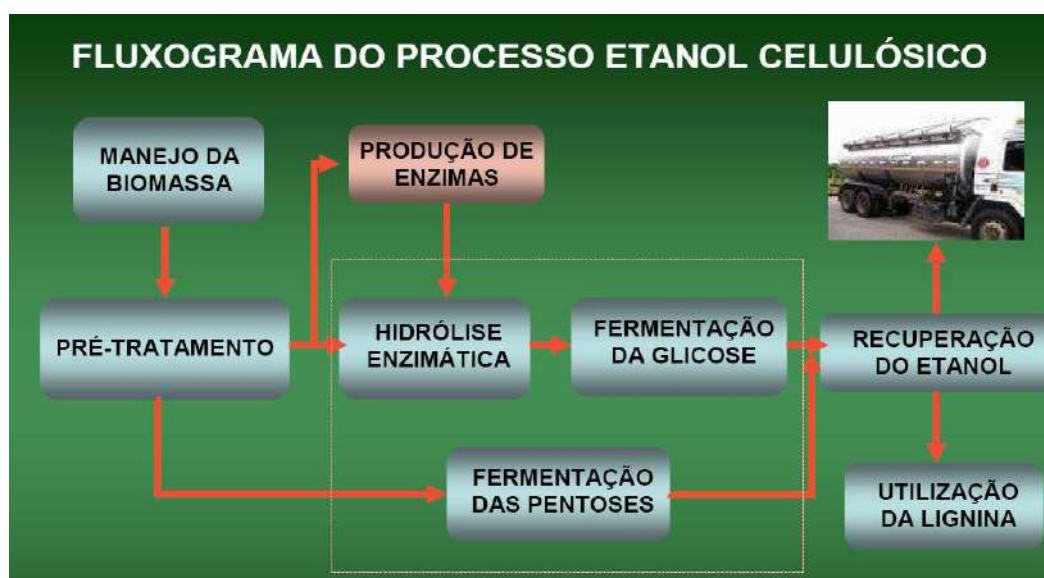


Figura 5: Fluxograma do Processo de etanol celulósico/hemicelulósico

A produção de produtos químicos derivados de plantas de lavoura é realizada em uma biorefinaria ou bioindústria. (DOELLE, 2003). O conceito de biorefinaria envolve todas as disciplinas envolvidas na criação e gestão da produção de combustíveis renováveis.

Uma biorefinaria depende da oferta regional de insumos para funcionar, e a partir dessa organização ela consegue dinamizar a produção agrícola, tornando-a independente de flutuações nos preços, pois essa produção deixa de ser uma commodities para se tornar insumo industrial (DOELLE, 2003).

A proposta básica de uma biorefinaria é integrar, dependendo do objetivo, a produção agrícola e a indústria química, a indústria de combustíveis, e até mesmo a farmacêutica (LEITSINGER, 2003).

Uma biorefinaria pode ser descrita como uma unidade industrial para segregação de cada componente distinto da biomassa que serão submetidos a uma variedade de diferentes processos de conversão de biomassa em combustíveis combustíveis, energia e produtos químicos (BOZELL, 2008). Atualmente usinas convencionais de polpa de celulose/papel, cana e milho podem ser considerados como biorefinarias.

Uma biorefinaria conforme (ANNEVELINK, 2007) consiste de uma unidade de processamento sustentável de biomassa em diversos produtos verdes e energia excedente comercializável. Duas das mais promissoras plataformas emergentes em biorefinarias são as plataformas bioquímicas e termoquímica.

A Figura 6 ilustra o conceito de biorefinaria aplicado ao uso integral da cana-de-açúcar, maximizando a produção de etanol (BONOMI et al., 2008).

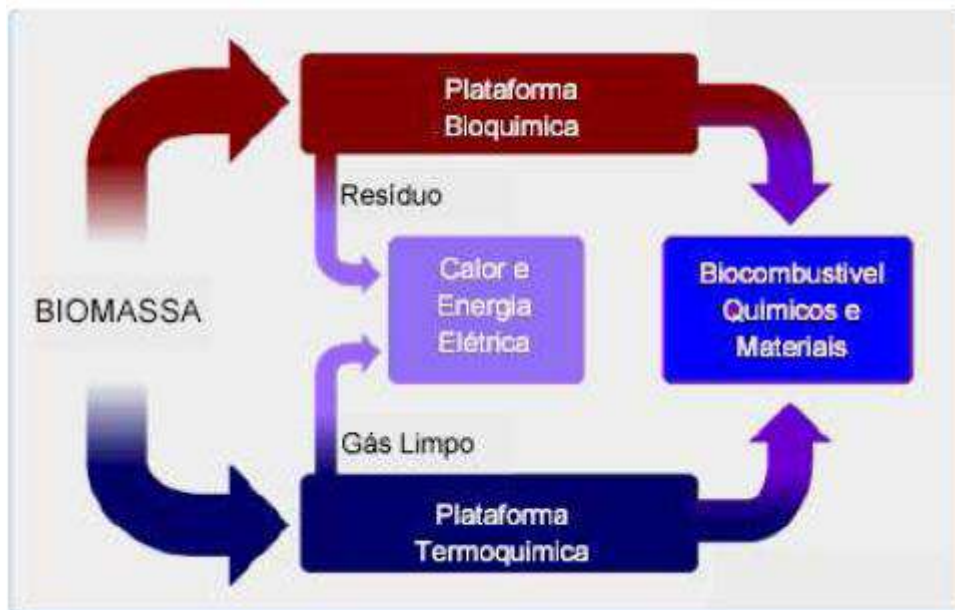


Figura 6: Plataformas Bioquímica e Termoquímica: a biorefinaria. Fonte: Neto (2009)

4.2 Plataforma Bioquímica

4.2.1 Visão Geral Processo

A plataforma bioquímica realiza a produção do bioetanol a partir da hidrólise dos carboidratos presentes na biomassa lignocelulósica. A lignocelulose precisa de pré-tratamento através de ações mecânicas e físicas para preparar e dimensionar a biomassa, e destruir sua estrutura celular para deixá-la mais acessível em um tratamento químico ou biológico posterior.

O custo da produção do bioetanol a partir de matérias lignocelulósicas é muito alto, se comparado às atuais tecnologias de produção com matérias-primas sacarídeas. A economia do processo depende criticamente da eficiência e rapidez das conversões de todos os açúcares presentes na celulose e hemicelulose da matéria-prima, já que esta etapa representa mais de 40% do custo total do processo (Balat et al., 2008).

Uma característica importante da rota bioquímica é a dependência direta da composição química e estrutura física da biomassa utilizada no processo. A tecnologia a ser utilizada está, portanto, intimamente ligada ao tipo de biomassa que será utilizado, caracterizando, assim uma diferença fundamental entre as plataformas química e termoquímica. A Figura 7 mostra todas as etapas deste processo com as principais tecnologias envolvidas identificadas.

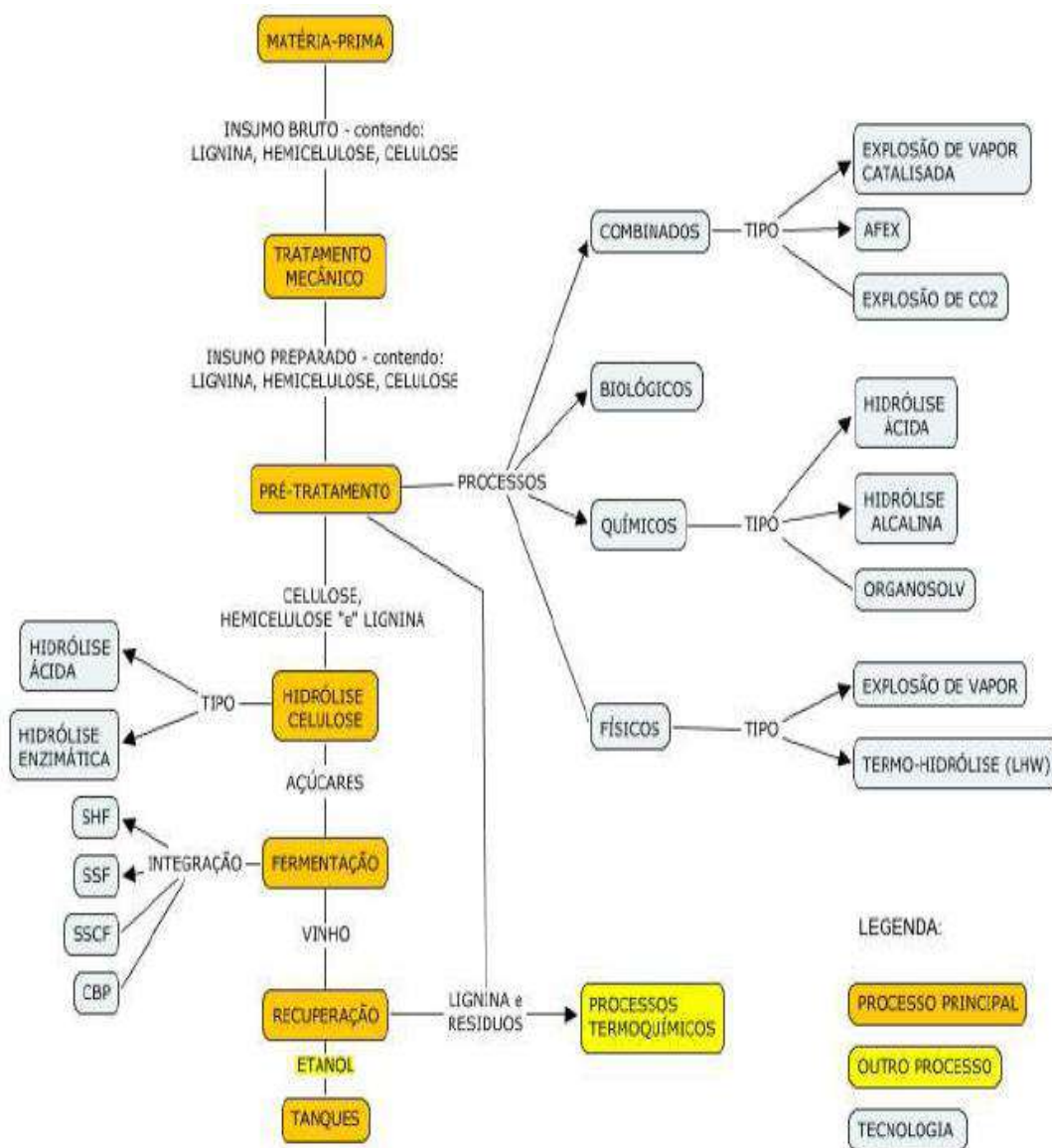


Figura 7: Principais etapas do processo da plataforma Bioquímica.

Fonte: Neto (2009)

A biomassa lignocelulósica é constituída de carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina e uma pequena parte constituída por extrativos, ácidos, sais e minerais. A celulose e hemicelulose são polissacarídeos que podem ser hidrolisados em açúcares e eventualmente ser fermentados para obtenção do bioetanol (Hamelinck et al., 2005).

A hidrólise pode ser feita por dois tipos de processo: em meio ácido e em meio enzimático. No processo ácido, a conversão da celulose e hemicelulose à açúcares simples é realizada através de uma solução ácida que pode estar diluída ou concentrada e no enzimático

ela é feita por um conjunto de enzimas. Por produzir um menor número de toxinas para as leveduras, o processo de hidrólise enzimática é melhor.

Apesar de o processo de hidrólise enzimática possuir a vantagem de obtenção de rendimentos superiores a 0,85 g glicose/g celulose, sob temperaturas de 40 a 50 °C e pressão atmosférica, há desvantagens como a alta duração do processo, de 48 a 72 horas, a desativação catalítica por inibição da atividade enzimática e um elevado custo das enzimas. Esses pontos negativos têm gerado incertezas quanto à viabilidade econômica do processo de hidrólise enzimática no contexto da produção de bioetanol a partir de biomassas lignocelulósicas (Macedo, 2008).

Em função do tipo biomassa e processo utilizados, a implementação comercial da plataforma possui como dificuldade tecnológica a escolha do sistema de pré-tratamento que melhor se adéqüe a cada realidade. Outra dificuldade é o desenvolvimento de processos de destoxificação dos produtos da hidrólise especialmente para a hidrólise ácida que produz maior nível de toxinas . A necessidade de desenvolvimento de novos tipos de enzimas possuindo atividade enzimática mesmo na presença de toxinas e a redução de custos de comercialização das mesmas se mostra fundamental para a competitividade industrial do processo. Além disso, devem ser desenvolvidas novas cepas de leveduras capazes de fermentar tanto açúcares C6 como C5. Os processos de hidrólise e fermentação devem ser integrados e o desenvolvimento de esquemas integrados para o aproveitamento dos resíduos de lignina para a geração de eletricidade contribuirá tanto do ponto de vista ambiental dando um destino ao rejeito sólido quanto à possibilidade de geração de energia de maneira sustentável.

Nos tópicos que seguem serão explicadas todas as etapas do processo de forma mais detalhada apresentando-se as principais tecnologias existentes para cada uma delas.

4.2.2 Matérias primas celulósicas para produção de etanol

O aumento da produtividade na fabricação de etanol, despertou o interesse do uso de material lignocelulósico que é o material orgânico mais abundante existente, correspondendo a cerca de 50% de toda a biomassa terrestre (Pereira Jr., 2008). Sua natureza é polimérica de origem vegetal, tendo como função principal dar à planta sustentação, resistência química e física as condições ambientais. Possui uma composição complexa formada por celulose, a

hemicelulose, a lignina, sais e minerais. As três principais estruturas desse material encontram-se representadas na figura 8:

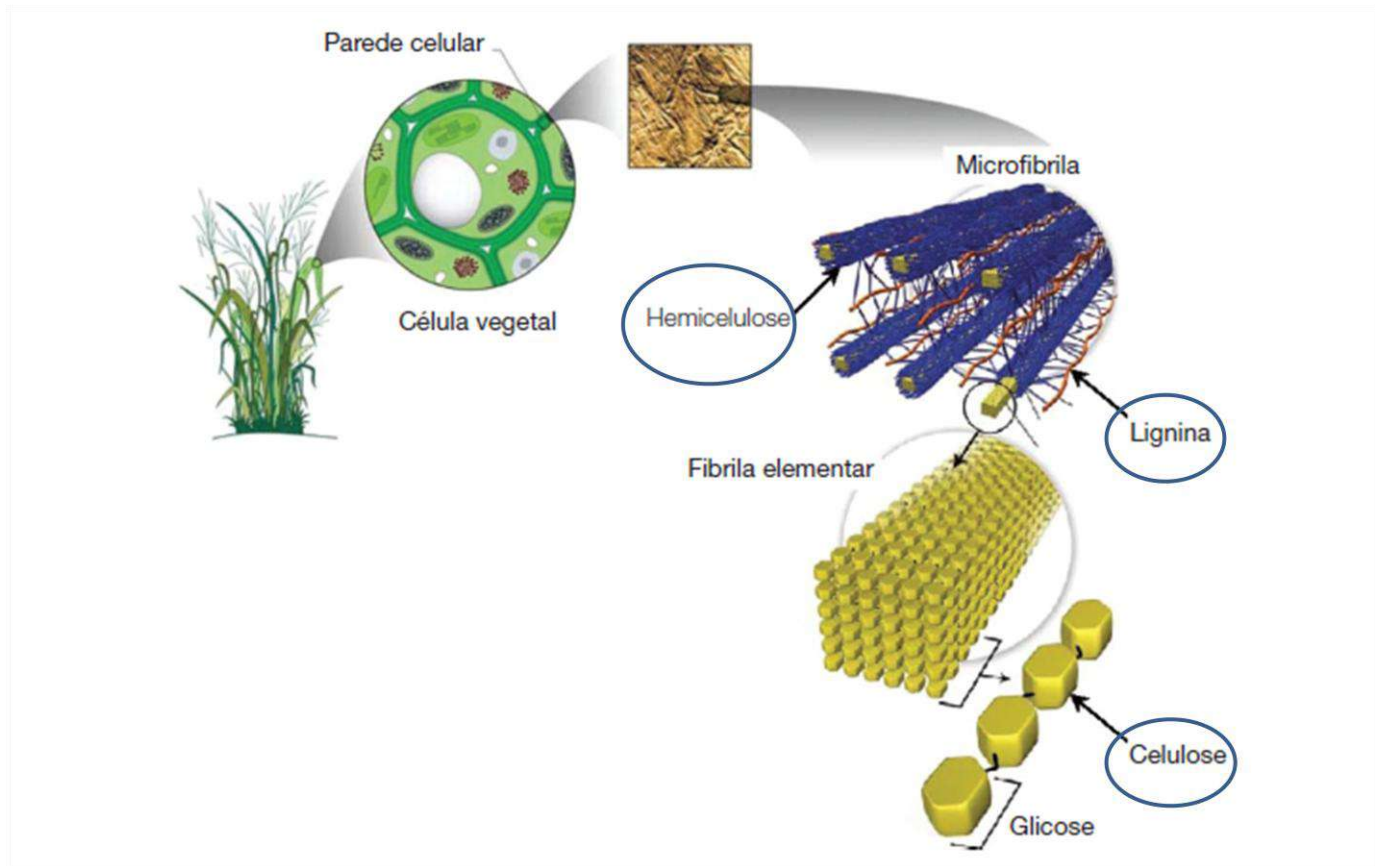


Figura 8: Arquitetura da parede celular vegetal.

Adaptado de: US Department of Energy Genome Programs

Em função do tipo de resíduo escolhido, existe uma grande variação da proporção em que essas três principais estruturas se encontram. As características desses materiais são extremamente distintas. A celulose é classificada como homopolímero não-ramificado de D-glicose, formado por ligações β -1,4, gerando uma estrutura plana e linear. Seu monômero é a celobiose, um dissacarídeo de glicose. As cadeias de celulose formam fibras organizadas e complexas, encontradas em forma cristalina ou amorfa, ligando-se entre si por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Essas ligações presentes nas fibras são responsáveis pela alta resistência da celulose a ataques químicos (adaptado de Castro, 2006).

Já a hemicelulose é um polímero de composição mais variada que a celulose, apresentando uma natureza heteropolissacarídica, ramificada, contendo monômeros de D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose, L-arabinose, ácido D galacturônico, ácido D-

metilglicurônico e acetato. Está intimamente relacionado à celulose nos tecidos vegetais, não possuindo regiões cristalinas, o que a torna mais susceptível a ataques químicos. É insolúvel em água, mas solúvel em solução alcalina, sendo também hidrolisável em ácidos diluídos a quente.

A lignina é um polímero que possui os alcoóis cumárico, coniferílico e sinapílico como precursores. Tratam-se, portanto, de três unidades p-propilfenólicas que se ligam através de ligações do tipo éter, formando uma estrutura altamente complexa. Ela responsável pela dureza da parede da célula vegetal, agindo como uma cola entre as fibras de celulose e é o único dos componentes principais do material lignocelulósico que não é fermentável a etanol (Castro, 2006). O quadro 2 mostra composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos.

Quadro 2: Composição mássica de diversas biomassas. Fonte: Castro (2006)

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

4.2.3 As leveduras

Saccharomyces é o gênero de levedura largamente utilizada na indústria produtora de fermentados que tem como produto final o álcool, seja para uso carburante ou para obtenção de bebidas alcoólicas. Os fatores que consagram esse microrganismo como o mais indicado para esse fim resulta do fato dessa levedura reunir os atributos desejados para a condução de um processo de produção de álcool. Capacidade de: rapidamente transformar açúcares em etanol, alta tolerância ao produto formado, osmotolerância, tolerância a grandes variações de temperatura, atividade celular em ambiente ácido são os principais atributos desejáveis para uma cepa de uso industrial. Todos esses atributos se encontram reunidos por representantes do gênero *Saccharomyces* [Andrietta *et al.*, 2006].

Entretanto, embora este gênero se mostre muito eficiente na fermentação de hexoses, ele não é capaz de realizar a fermentação de pentoses a etanol. Tendo em vista a necessidade desta transformação, que é fundamental para o bom rendimento do processo, outras leveduras vêm sendo estudadas. Dentre elas, o gênero *Pichia stipits* vem mostrando bons resultados e sua utilização já é objeto de estudo para concretização do processo

4.2.4 O tratamento mecânico

O objetivo principal do tratamento mecânico é tornar a biomassa mais disponível para os tratamentos químicos e biológicos posteriores, rompendo ou enfraquecendo a estrutura física do resíduo a ser processado.

O material passa por um processo de limpeza e adequação mecânico que será fundamental para a obtenção de uma boa eficiência nas etapas subseqüentes. Nesta etapa do tratamento, ocorre a trituração da biomassa de forma a torná-la mais disponível para as etapas subseqüentes. O resíduo da etapa de limpeza podem ser reaproveitados em outras etapas do ciclo produtivo da cana.

4.2.5 Etapa de Pré-Tratamento: Hidrólise da Hemicelulose

Na etapa de pré-tratamento da matéria-prima objetiva-se separar seus componentes, ou seja, promove-se a separação da hemicelulose, solubilizada pela ação de ácido diluído, da celulignina (celulose e lignina), que permanece não solubilizada como é possível observar na figura 9). Além disso, ocorre a conversão da hemicelulose em açúcares fermentescíveis, ou seja, a hidrólise da hemicelulose propriamente dita. Enquanto isso, a lignina e a celulose seguem para a hidrólise da celulose. Deve-se atentar para o fato de que os resíduos gerados nesta etapa podem prejudicar as etapas subseqüentes, principalmente no que se diz respeito à hidrólise da celulose e à fermentação. Esta etapa extremamente onerosa pode ser feita por processos químicos, físicos, biológicos ou combinados que serão explicados nos tópicos subseqüentes.

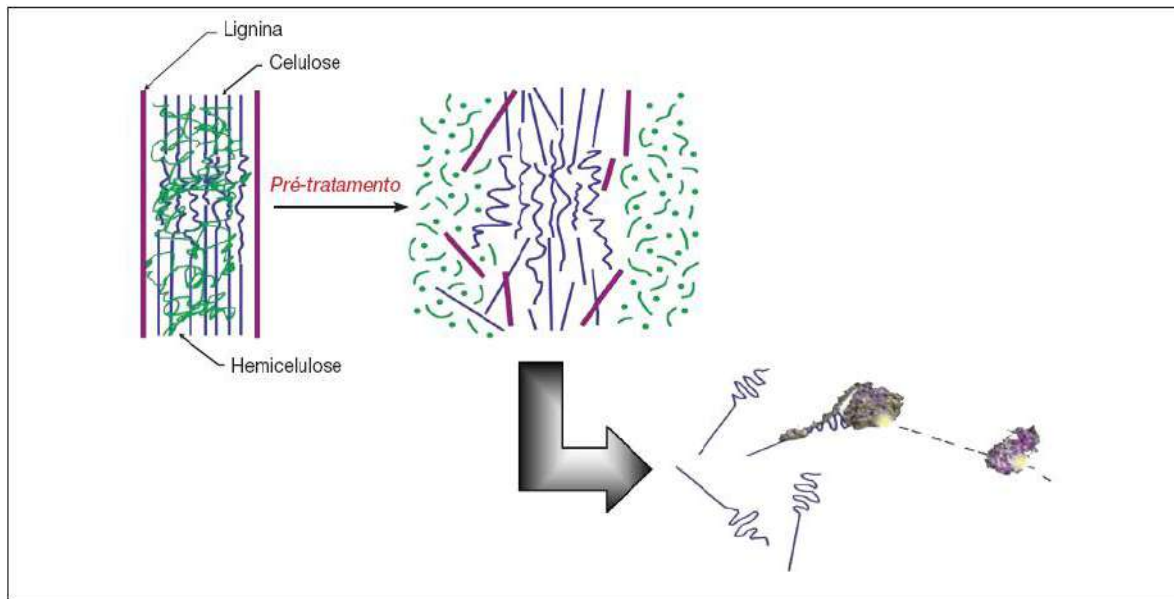


Figura 9: Esquemática do pré-tratamento lignino-hemicelulósico seguido da etapa de sacarificação enzimática.

4.2.5.1 Processos Físicos

Os processos físicos utilizam apenas as características físicas dos fluidos utilizados para realização da separação da hemicelulose. Os processos mais importantes serão explicados nos tópicos a seguir.

I. Explosão de Vapor/Pré-tratamento de vapor

Neste processo, a biomassa triturada é colocada durante alguns minutos em um tanque que recebe vapor a alta pressão e temperatura (em torno de 200°C), seguido de uma rápida despressurização. O principal objetivo deste processo é solubilizar a hemicelulose facilitando, assim, a hidrólise da celulose e a diminuição da formação de inibidores.

No processo de explosão, a biomassa recebe uma rápida descompressão e resfriamento o que faz com que literalmente ocorra uma explosão da água contida na biomassa, rompendo o material, diferenciando-o do processo de pré-tratamento com vapor. Este último se encontra em desuso em função da formação de ácidos. Além disso, as condições de tempo, temperatura e pressão dependem do tipo de biomassa que está realizando o pré-tratamento [BNDES, 2008; Neto, 2009].

Para a cana de açúcar (bagaço), este processo dura de 10 a 11 minutos gerando rendimentos de xilose de 45 a 65%.

II. Termo-hidrólise – LHW (Liquid Hot Water)

Neste processo é utilizada água quente e pressurizada para realizar um tratamento semelhante ao de explosão a vapor. Como a quantidade de água injetada é maior que na explosão, é obtido um grau de solubilização maior.

A duração deste processo é de cerca de 30 minutos gerando rendimentos de xilose de cerca de 88 a 98% [BNDES,2008].

Realizando uma comparação entre os dois processos físicos, tem-se uma diferença grande entre a solubilização da amostra, o que resulta em uma vantagem do LHW, pois diminui o risco de formação do furfural e da precipitação da lignina [Laser *et al.*, 2002].

4.2.5.2 Processos Químicos

Neste tipo de tratamento, são utilizadas tecnologias baseadas no uso de componentes químicos como ácidos e bases como apresentados nos tópicos a seguir.

I. Pré-tratamento Ácido

Neste tipo de pré-tratamento podem ser utilizados os seguintes ácidos:

- Ácido Sulfúrico Concentrado
- Ácido Sulfúrico Diluído
- Ácido Nítrico

O ácido sulfúrico diluído (0,5 a 1,5%, temperatura acima de 160°C) é o insumo mais utilizado para plantas industriais [Hamelinck; Hooijdonk ; Faaij, 2005]. Isto se deve aos bons resultados por exemplo, de recuperação de açúcar que pode variar de 75 a 90 % [BNDES,2008].

O ácido escolhido deverá reagir com a biomassa em um vaso (aquecido, em geral) e deve ser reaproveitado para que o processo seja economicamente viável. Este processo possui os seguintes pontos negativos:

- Necessidade de neutralização antes da fermentação, para que não ocorra a inibição;
- Risco de Operação devido a periculosidade dos produtos utilizados;

- Alto custo da instalação devido a necessidade de utilização de materiais que suportem as condições agressivas de alta abrasividade dos fluidos utilizados no processo.

Há necessidade de controle da volatilização da lignina que diminuiria a pureza do produto final. O tempo médio deste processo é rápido podendo variar de 2 a 10 minutos [BNDES, 2008; Neto, 2009].

II. Hidrólise Alcalina

Neste processo são utilizados o hidróxido de sódio ou de cálcio como catalisadores principais em condições brandas de temperatura e pressão. Essas condições tornam custo de implantação menos oneroso já que comparado ao processo de ácido, o potencial corrosivo do processo é menor e, portanto, a necessidade de utilização de materiais especiais é substancialmente diminuída. Outra vantagem deste processo é que tanto a lignina quanto a hemicelulose são praticamente removidas totalmente potencializando a reação da celulose da etapa subsequente.

Entretanto, o tempo de residência deste processo é muito grande podendo levar horas ou até mesmo dias para ocorrer além do fato de o custo operacional do processo ser superior em função da maior quantidade de reagentes necessários além de seus altos custos e do impacto ambiental. Esses fatores negativos podem se sobrepor aos positivos tornando o processo economicamente inviável.

III. Organosolv

Neste processo, um solvente orgânico é utilizado com a água. O mais comum é se utilizar uma solução álcool-água em que o álcool pode ser o butanol, etanol ou metanol. Porém outros solventes como a glicerina, a dimetil formamida e o acetato de etila podem ser utilizados.

Para se obter os resultados desejados, este processo se dá em duas etapas pois quando as duas etapas são feitas em conjunto ocorre uma degradação da hemicelulose. A primeira etapa é chamada de pré-hidrólise e é onde ocorre a retirada da fração hemicelulósica. Já na segunda etapa, é feita a injeção de organosolv e ocorre a deslignificação e solubilização da lignina.

Sousa (2009) apresenta o histórico do desenvolvimento de processos Organosolv na separação da fração de lignina da biomassa, com exemplos de experimentos conduzidos com diferentes solventes, tais como glicerol, dimetil formamida, acetato de etila, etc., com especial destaque para sistemas álcool-água, como descritos acima. Neste mesmo trabalho foram apresentados experimentos visando a separação dos três principais constituintes do bagaço (celulose, hemicelulose e lignina) por meio de um processo envolvendo um estágio de pré-hidrólise para remoção de hemicelulose e a deslignificação do bagaço pré-hidrolisado com uma mistura etanol - água - sulfato férrico a 170 °C. Neste processo foi possível obter a recuperação de 76 % da hemicelulose, 90 % da celulose e 72 % da lignina.

A conversão de resíduos de madeiras a etanol utilizando como pré-tratamento um processo Organosolv é descrita por Pan *et al.* . Foram utilizadas misturas de 40 a 60 % (massa) de etanol e ácido sulfúrico como catalisador, demonstrando que o método de pré-tratamento Organosolv é eficiente para a preparação de misturas suscetíveis a ataque enzimático na etapa de hidrólise. Experimentos envolvendo o processo Organosolv com ácido diluído para o fracionamento da palha de trigo foram realizados utilizando soluções de etanol e ácido sulfúrico. Foi realizada a simulação e modelagem do processo, sendo verificado que a cinética de deslignificação foi descrita satisfatoriamente pelo modelo de pseudo primeira ordem escolhido. Utilizando o modelo proposto foi possível determinar as melhores condições de fracionamento do material lignocelulósico a partir do tempo de reação. Observou-se também que a temperaturas muito baixas (83 °C) e concentrações de ácido elevadas (2 N H₂SO₄) foi obtido o menor teor de lignina na polpa restante (11%) para um tempo de reação de 105 minutos. O método Organosolv de pré-tratamento é adequado para a produção de suspensões de celulose susceptíveis a hidrólise enzimática ou ácida. Dessa forma, instalações de hidrólise ácida com pré-tratamento tipo Organosolv podem ser acopladas ao processo de hidrólise enzimática futuramente, quando a tecnologia de enzimas se tornar viável [Dias, 2008].

Há artigos que apresentam os resultados desse processo para o bagaço de cana-de-açúcar, como dissertação de mestrado [Souza, 1984] e artigos [Pasquini *et al.*, 2005]. Este último realizou diversas experiências com diferentes condições de processo para deslignificação do bagaço, sempre com uma combinação de água-etanol com CO₂ a altas pressões. O melhor desempenho (88,4% de deslignificação) foi obtido a 16 MPa e 190°C, com mistura de água-etanol na proporção volumétrica de 1:1 com tempo de reação de 1 hora. Este mesmo autor

propôs outro experimento com butanol-água, no qual obteve 94,5% de deslignificação a 7 MPa, 190°C e 105 minutos de tempo de residência e 60% de butanol na mistura [Neto,2009].

4.2.5.3 Processos Biológicos

Os pré-tratamentos biológicos consistem no uso de um “pool” de enzimas objetivando a hidrólise da hemicelulose e a deslignificação. No caso da hidrólise das hemiceluloses, ao invés da especificidade das xylanases, onde a ação é levada através da sinergia das enzimas β -xylosidase, endo 1,4- β -xylanases, acetyl-xylanaesterase, α -glucoronidase e L-arabinofuranosidase, há problemas relacionados ao custo destas enzimas, o que ainda consiste em um impedimento para a implementação delas em escala industrial. Desta forma, estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de produzir enzimas do complexo de xylanases (Ferreira *et al.*, 2006; Damaso *et al.*, 2004). Entretanto, o foco principal do uso tem sido para o setor de papel e celulose.

O desenvolvimento comercial de hemicelulases não é tão avançado quanto o de celulases. Desta forma, são utilizados fungos para o pré-tratamento, resultando em um processo com condições brandas de temperatura e pressão utilizando pouca energia. Porém, este processo tem seu uso industrial limitado em função do grande tempo demandado e do fato de o fungo degradar a lignina causando perda de matéria-prima (adaptado de Sanchez; Codorna, 2008).

4.2.5.4 Processos Combinados

I. AFEX (Ammonia Fiber/Freeze Explosion)

Em um reator a alta temperatura (de 160 a 180°C) e alta pressão, são adicionados a biomassa e a solução de amônia de 5 a 15%. A reação se processa em alguns minutos e findado este tempo ocorre o resfriamento e a descompressão rápida da solução. Este processo não apresenta um bom desempenho quando se utiliza biomassa contendo alto teor de lignina.

Em função do preço da amônia o processo tem seu custo bastante variável de modo que a recuperação dela é fundamental importância para a sua viabilidade econômica, tornando-se um fator limitante do processo. Outro problema é a possibilidade de degradação de açúcares o que diminui substancialmente a eficiência de etapas posteriores (Moiser *et al.*, 2002).

II. Explosão de Vapor Catalisada

Na explosão de Vapor Catalisada o rendimento na recuperação de pentoses aumenta de 45 a 65% para 80-90% quando comparada à não catalisada. A retenção de celulose em ambos os casos é superior a 90% quando comparada à estrutura original. São adicionados ácido ou CO₂ para reduzir a formação de inibidores e melhorar o aproveitamento da xilose como monômero.

III. Explosão de CO₂

Este processo é semelhante aos dois acima com a distinção de utilização do CO₂, o que resulta na formação do ácido que hidrolisa a hemicelulose. Este processo possui um rendimento inferior ao vapor catalisado e AFEX, porém como utiliza CO₂ como reagente, tem seu custo consideravelmente diminuído.

4.2.5.5 Resumo e atualidades

Atualmente, as tecnologias promissoras de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar consistem no processo físico/químico de explosão à vapor, (*“Steam Explosion”*), na presença de catalisador, no processo de tratamento com vapor (*“Steam Treatment”*) em presença de catalisador ácido ou água quente pressurizada (*“Hot Water”*). Mas, estas tecnologias necessitam de mais desenvolvimento. No quadro 3, há um resumo das principais tecnologias utilizadas no pré-tratamento.

Quadro 3: Processos para pré-tratamento da biomassa para hidrólise.

Fonte: Elaborado com base em Hamelinck et al. (2005) e (Sendelius, 2005).

* O sinal + indica efeito vantajoso (menor custo).

Processo	Descrição	Tempo de reação	Rendimento de xilose	Custo*
Físicos				
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160°-260° C) seguido de uma rápida descompressão	1-10 min	45%-65%	-
Termoidrólise	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose	30 min	88%-98%	-
Químicos				
Hidrólise ácida	Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico, ou nítrico, concentrados ou diluídos	2-10 min	75%-90%	+
Hidrólise alcalina	Pelo uso de bases, como hidróxidos de sódio ou cálcio	2 min	60%-75%	++
Organosolv	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H ₂ SO ₄ , HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose	40-60 min	70%-80%	
Biológicos	Utilização de fungos para solubilizar a lignina. Geralmente, é utilizado em combinação com outros processos			
Combinados				
Explosão de vapor catalisada	Adição de H ₂ SO ₄ (ou SO ₄) ou CO ₂ na explosão de vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise enzimática, diminuir a produção de compostos inibidores e promover uma remoção mais completa da hemicelulose	1-4 min	88%	
Explosão de vapor seguido por lavagem ácida com H ₂ SO ₄	É feita a explosão de vapor sem modificações e em seguida é feita uma lavagem com ácido sulfúrico diluído.	35 min	72 - 86%	
Afex (ammonia fiber explosion)	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por um certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão		50%-90%	
Explosão de CO ₂	Similar à explosão de vapor		75%	

4.2.5.6 Fatores que influenciam o pré-tratamento

A compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de pré-tratamento ainda não é completamente elucidada e o projeto desses processos é normalmente feito empiricamente. Pode-se afirmar que existem diferentes níveis de importância do mecanismo envolvido em função dos diferentes processos de pré-tratamento. Nos materiais lignocelulósicos encontrados na natureza, a celulose é intimamente associada à hemicelulose e outras macromoléculas estruturais, sendo ricas em carboidratos envolvidos com uma espécie de cola constituída de lignina (Lynd, 1996). Claramente, a função primária do pré-tratamento é abrir a matriz multicomponente para tornar a celulose mais acessível aos biocatalisadores. Desta forma, muitos fatores assumem incrível importância, de acordo com o sumário abaixo (Pereira Jr. *et al.*, 2008):

I) Tempo x Temperatura: Em um primeiro momento, é possível acreditar que, quanto maior a temperatura, maior a eficiência da hidrólise. Entretanto, altas temperaturas podem levar a degradação de açúcares livres a furfurais (furfural de pentose e hidróxi-metil furfural de hexoses), reduzindo a eficiência do pré-tratamento e aumentando a toxicidade do hidrolisado. Por outro lado, mesmo com temperaturas baixas, o mesmo pode ocorrer quando o tempo de exposição é muito longo. De maneira geral, altas temperaturas implicam em menores tempos e vice-versa (MC Millan, 1994; Mosier *et al.*, 2005). Adicionalmente, deve-se perceber que quanto maior a extensão da etapa de pré-hidrólise, maior o custo com calor para manter a temperatura e mais lento é o processo global.

II) Tamanho das partículas: Em geral, a eficiência do pré-tratamento quando usados processos com ácido diluído, é aumentado em sistemas com partículas de menor tamanho. O tamanho das partículas afeta a área superficial disponível para maior atuação do agente da hidrólise, e também da cristalinidade da celulose e o seu grau de polimerização. Ao contrário, na explosão a vapor, especialmente com o bagaço da cana, é mais conveniente trabalhar com partículas de maior tamanho (Cadoche e López, 1989; Lynd, 1996)

III) Estrutura da molécula de celulose: a cristalinidade e o grau de polimerização da celulose estão intimamente associados ao seu grau de polimerização. Maiores eficiências são alcançadas com um menor grau de polimerização e cristalinidade (Mc Millan, 19994; Mosier *et al.*, 2005).

IV) Acidez do meio: a concentração de próton tem um papel importante para as reações químicas envolvidas na etapa de pré-tratamento. Mesmo quando essa tecnologia não envolve a adição de ácido ao processo, com o uso de altas temperaturas, a acidez do meio é favorecida pela liberação de ácidos orgânicos endógenos, principalmente ácido acético, como também pela protonação resultante da dissociação da água (Lynd, 1996 ; Mosier *et al.*, 2005).

V) Umidade: O papel da água no processo de pré-tratamento não deve ser subestimado. A presença de água a temperatura de degradação da lignina, facilitando sua remoção das fibras. Além disso, as ligações glicosídicas na celulose bem como na hemicelulose, são quebradas por hidrólise e no caso da hemicelulose, a fração mais suscetível à hidrólise, uma desacetilação e despolimerização parcial ocorrem. Similarmente, a lignina também sofre despolimerização parcial. A quebra das ligações glicosídicas pode ser incrementada com um aumento da constante de protonação da água a altas temperatura, o que causa uma queda no pH do meio. Por exemplo, a 220°C, o pH do meio alcança 5.6, enquanto a temperatura ambiente, o valor é igual a 7. Em função disso, acredita-se que, a altas temperaturas, o papel da água é mais relevante que o papel dos ácidos orgânicos livres (Lynd, 1996).

Por fim, não se deve negligenciar que a eficiência do processo de pré-tratamento é um resultado do sinergismo entre temperatura, tempo e acidez do meio. A combinação destes fatores define o parâmetro “grau de severidade” que é intrinsecamente associado à toxicidade e fermentabilidade dos hidrolisados. Em geral, existe um grau de severidade ótimo, abaixo do qual a eficiência da hidrólise vai ser menor, e acima do qual haverá degradação de açúcares e formação de outros inibidores de lignina (Mc Millan, 1994).

4.2.5.7 Destoxificação

A etapa de pré-tratamento é composta não somente da hidrólise da hemicelulose, mas também da etapa de destoxificação que consiste basicamente na remoção dos inibidores formados na etapa de pré-tratamento.

Estudos recentes desenvolvidos no Laboratório de Bioprocessos da Escola de Química da UFRJ na pré-hidrólise de bagaço da cana mostraram que há uma tendência de minimizar ou até mesmo abolir o uso de técnicas de destoxificação. Através de aclimatização progressiva de leveduras em hidrolisados não-detoxificados, Fogel *et al.*(2005) e Betancur (2005) alcançaram bons resultados na produção de xilitol e etanol, respectivamente. A ausência de outros tratamentos depois da pré-hidrólise torna a utilização de biomassa potencialmente mais competitiva economicamente.

No quadro 4 há os procedimentos de destoxificação para os hidrolisados de hemicelulose [adaptado de Pereira Jr. *et al.*, 2008].

Quadro 4: Procedimentos para destoxificação para os hidrolisados de hemicelulose.

Fonte: Adaptado de (Pereira Jr. *et al.*, 2008)

PROCEDIMENTOS	EFEITOS
Tratamento com vapor.	Remoção de voláteis (furfurais, fenóis, ácido acético)
Neutralização com CaO ,NaOH,KOH; tratamento com carvão ativo; filtração.	Redução da Concentração de Ácido Acético.
Exclusão Cromatográfica Iônica	Remoção de Aromáticos.
Neutralização (pH = 6.5) com CaCO₃ ;remoção do precipitado; tratamento com carvão ativo; filtração.	Clarificação; remoção de sulfato e compostos fenólicos.
Extração com Éter.	Remoção de Furfural.
Evaporação a Vácuo.	Remoção de Ácido Acético.
Extração com Acetato de Etila.	Remoção de Compostos derivados da degradação da Lignina.

4.2.6 Hidrólise da Celulose

A etapa de hidrólise (sacarificação) tem como objetivo a redução da macromolécula de celulose. Através da adição de ácido sulfúrico aos resíduos, é feita uma hidrólise ácida que pode ser diluída ou concentrada. A hidrólise pode ser feita também através da ação de enzimas, a chamada hidrólise enzimática, para obter açúcares fermentescíveis. A etapa de pré-tratamento é extremamente importante no rendimento na etapa de hidrólise, em função de sua existência ou não o rendimento deste processo pode ser maior que 90 ou menor que 20%.

O quadro 5 apresenta uma comparação entre os diferentes processos de hidrólise em termos de insumos e rendimento na sacarificação (hidrólise).

Quadro 5: Processos de hidrólise (sacarificação) de lignocelulósicos.

Processo	Insumo	Temperatura	Tempo	Sacarificação
Ácido diluído	< 1% H ₂ SO ₄	215°C	3 min	50%-70%
Ácido concentrado	30%-70% H ₂ SO ₄	40°C	2-6 h	90%
Enzimático	Celulase	70°C	1,5 dia	75%-95%

Fonte: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (2008).

4.2.6.1 Hidrólise Ácida

Como já descrito anteriormente, a hidrólise ácida pode ser feita com ácidos diluídos e concentrados. Nesta etapa do processo há produção de açúcares, e por isto esta etapa também é conhecida como sacarificação. Há produção de hexoses (açúcares de 6 carbonos) principalmente glicose, galactose e manose. Açúcares de 5 carbonos (pentoses) também são produzidos sendo os principais a xilose e a arabinose.

I. Processo com Ácido Diluído

Este é o processo mais antigo de conversão de celulose a álcool. Ele pode ser dividido em dois estágios: o primeiro é a recuperação dos açúcares de 5 átomos de carbono que possui condições de processo brandas, diferentemente do 2º estágio, que possui condições mais severas e que serve para recuperação dos açúcares de 6 átomos de carbono. Os rendimentos de recuperação são de 89% de manose, 82% de galactose e somente 50% de glicose [Hamelinck, Hooijdonk; Faaij, 2005]

A Dedini Hidrólise Rápida (DHR) é uma tecnologia brasileira referente à hidrólise ácida que utiliza um processo de Organosolv juntamente com a hidrólise ácida diluída, ou seja, realiza a sacarificação e deslignificação simultânea. A vantagem deste método é a questão de utilizar ácido bem diluído, reduzindo custo com material de equipamentos. Ele pode ser melhorado para que não haja degradação da lignina em contato com o ácido [Neto; 2009].

O processo com ácido diluído utiliza altas temperaturas e pressões, com tempos de reação de segundos a minutos, o que facilita o uso de processos contínuos (GRAF; KOEHLER, 2000).

II. Processo com Ácido Concentrado

Já os processos com ácido concentrado são conduzidos em condições mais brandas de temperatura, mas com tempos de reação mais longos ((Graf; Koehler, 2000)

A hidrólise com ácido concentrado apresenta rendimentos pouco maiores, mas a necessidade de recuperação do ácido e o uso de equipamentos resistentes à corrosão comprometem o desempenho econômico do processo (BNDES, 2008).

Os processos com ácido concentrado mais conhecidos são os de Bergius e Udic Rheinau que usam ácido clorídrico de 40 a 45 % e o de Riga que usa ácido sulfúrico a 75%.

4.2.6.2 Hidrólise Enzimática

No processo enzimático, a hidrólise é catalisada por um complexo de enzimas caracterizado comercialmente como celulases compostas por endoglucanases (que agem especificamente na catálise da hidrólise das cadeias de celulose produzindo polissacarídeos de menor comprimento), exoglucanases (que catalisam especificamente as extremidades não redutoras dessas cadeias mais curtas, originando a celobiose) e β -glucosidases (que catalisam a hidrólise da celobiose e outros oligômeros à glicose) (Novozymes, 2002).

As celulases podem ser produzidas na própria planta em um reator separado ou comprada de algum fornecedor. O processo é bastante vantajoso economicamente em relação ao processo ácido, já que as condições são extremamente brandas (pH=4,8 e T= 45-50°C) o que diminui o custo de implantação e manutenção. Além disso, não há a degradação dos açúcares apresentando, desta forma, melhores condições para as etapas subsequentes.

A maior parte das enzimas envolvidas na hidrólise de carboidratos são proteínas modulares, constituídas por um módulo catalítico e por um módulo de ligação a carboidratos

(MLC). A função do MLC é promover o contato íntimo entre o substrato e o módulo catalítico da enzima, assegurando a orientação correta entre ambos. Entretanto, quando o substrato é um material lignificado, a lignina pode promover intensa adsorção inespecífica das enzimas utilizadas para a hidrólise da celulose e/ou da hemicelulose. A fração de celulasas e hemicelulasas tornadas improdutivas devido a esta adsorção pode chegar a 70% do total adicionado. Isto inclusive impede a reciclagem das enzimas, uma estratégia que tem um grande impacto na viabilidade econômica do processo. Para superar esta limitação, outras proteínas (albumina, por exemplo), surfactantes não iônicos (Tween 20, por exemplo) ou polímeros (polietilenoglicol, por exemplo) têm sido adicionados à mistura reacional com a finalidade de minimizar adsorções indesejáveis. Pré-tratamentos direcionados à solubilização da lignina com reagentes apropriados (NaOH, por exemplo) também têm sido propostos. Além de minimizar a adsorção improdutiva das enzimas, estes pré-tratamentos geralmente acarretam em aumento na acessibilidade à celulose.

Do ponto de vista de utilização dos hidrolisados enzimáticos como substratos em processos fermentativos, pode-se afirmar que o uso de hidrolisados com elevadas concentrações de açúcares fermentescíveis permite a obtenção de caldos fermentados com altas concentrações de produto, o que reduz os custos de separação e purificação. Entretanto, a condução da hidrólise enzimática na presença de elevadas concentrações de substrato (celulose) apresenta duas grandes limitações:

- Concentrações de glicose relativamente baixas (1-14 mM) acarretam em inibição das β -glucosidases, levando ao acúmulo de celobiose no meio reacional. A celobiose, por sua vez, é um potente inibidor das celobiohidrolases, resultando em limitações severas na hidrólise da celulose. Para superar esta limitação, a sacarificação enzimática (da celulose em glicose) e a fermentação (da glicose em etanol) devem ser processadas simultaneamente (SSF) de forma a evitar o acúmulo de glicose no meio. A utilização de concentrações de substrato (celulose) superiores a 15 % acarreta em viscosidade excessiva, dificultando a mistura (homogeneização) e aumentando o consumo de energia. Para contornar este problema, a SSF deve ser operada em modo batelada alimentada. Inicia-se a hidrólise com uma concentração de substrato inferior a 10 % e, na medida em que há liquefação da celulose e redução na viscosidade do meio,

adiciona-se mais substrato de forma gradativa. A Figura abaixo apresenta uma visão simplificada dos principais mecanismos que limitam a hidrólise enzimática da celulose. Conforme abordado nos parágrafos anteriores, a compreensão destes mecanismos tem permitido o desenvolvimento progressivo de estratégias para superar as limitações. Assim, embora a utilização de enzimas em escala industrial ainda seja economicamente proibitiva, os prognósticos apontam para um futuro promissor [Larissa et al , 2009].

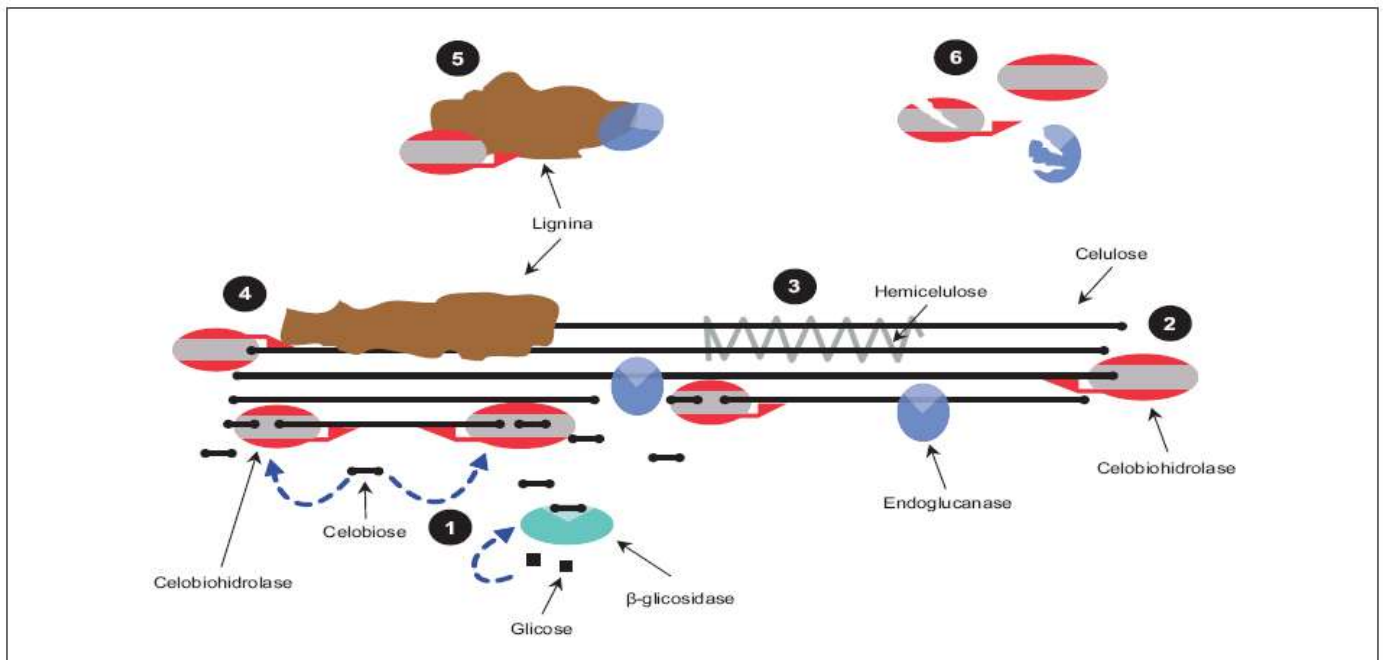


Figura 10: Visão simplificada dos principais mecanismos que limitam a hidrólise enzimática da celulose: 1) Inibição da β -glicosidase e da celobiohidrolase pelos produtos (glicose e celobiose, respectivamente); 2) Adsorção improdutiva da celobiohidrolase à celulose; 3) Obstrução do acesso das celulasas à celulose pela hemicelulose; 4) Obstrução do acesso das celulasas à celulose pela lignina; 5) Adsorção inespecífica das enzimas à lignina; 6) Perda da atividade enzimática (Canilha *et al.* 2009)

O quadro 6 mostra os rendimentos esperados de etanol lignocelulósico quando se utiliza a enzima *Accellerase* para as diferentes fontes possíveis. Através dela é possível observar o bom rendimento do bagaço quando comparado às alternativas.

Quadro 6: Rendimentos da produção de etanol lignocelulósico por hidrólise enzimática a partir de diferentes matérias-primas (GENENCOR®, 2007)

Matéria-prima	Rendimento de etanol l/t (base seca)
Bagaço de cana	424
Resíduos de milho	428
Palha de arroz	416
Resíduos florestais	310
Serragem	382
Papel misturado	439

4.2.7 Fermentação

A fermentação do complexo de açúcares obtido após a hidrólise da matéria-prima lignocelulósica é uma operação unitária crítica no processo de obtenção do bioetanol. O processo de pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica sem o qual a hidrólise torna-se inviável, independente da mesma ser catalisada por ácidos ou enzimas, acarretará a formação de uma série de compostos secundários que inibem a atividade dos microorganismos, em geral, e da levedura, em particular. Ambos são responsáveis pelo processo de fermentação.

Os materiais lignocelulósicos, quando hidrolisados produzem hexoses oriundas da celulose que é facilmente fermentada pelos microorganismos. Já a hidrólise da hemicelulose fornece pentoses (xilose e arabinose), que não são diretamente fermentadas por leveduras industriais convencionais, sendo a biotransformação dessas pentoses, a etanol um dos desafios mais importantes a resolver no âmbito científico e tecnológico. A hidrólise da hemicelulose produz também hexoses tais como glicose, manose e galactose, sendo que esta última exige linhagens de levedura específicas para produção de etanol.

Em função das altas temperaturas e condições ácidas em que se desenvolvem os pré-tratamentos e a hidrólise ácida da matéria-prima lignocelulósica, se originam compostos cuja natureza e concentração depende do tipo de matéria-prima, do pré-tratamento utilizado, das condições do processo (temperatura e tempo de reação) e do emprego de catalisadores ácidos, que irão atuar como inibidores da fermentação [Jardine et al , 2009].

A fermentação da glicose é um processo bem estabelecido e o microorganismo mais apropriado é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O emprego intensivo desse microorganismo

em fermentações industriais implicou num processo de seleção natural, permitindo melhores desempenhos na conversão de glicose a etanol, na produtividade e na tolerância alcoólica.

A grande dificuldade na etapa de fermentação consiste na biotransformação das pentoses, visto que o gênero *Saccharomyces cerevisiae* não realiza esta transformação que é fundamental para a eficiência do processo de produção do bioetanol.

Há linhas de pesquisa em andamento que têm como maior preocupação os seguintes pontos:

- seleção e melhoramento de leveduras que fermentem naturalmente as pentoses a etanol;
- desenvolvimento de linhagens recombinantes de *Saccharomyces cerevisiae*;
- seleção de bactérias termofílicas (*Thermoanaerobacter ethanolicus*);
- seleção de bactérias mesófilas (*Zymomonas mobilis*, *Escherichia coli* e *Klebsiella*.).

Três espécies de leveduras (*Pichia stipitis*, *Candida shehatae* e *Pachysolen tannophilus*) foram identificadas como as de maior potencial para a fermentação alcoólica das pentoses, entretanto, até o momento possuem desempenho bastante limitado.

Pesquisas para a obtenção de linhagens geneticamente modificadas de *Saccharomyces cerevisiae*, para metabolizar as pentoses, foram direcionadas para as seguintes estratégias: inserção de genes de bactérias que realizam a isomerização da xilose a xilulose (xilose isomerase). Esta última bactéria pode ser fermentada pelo *Saccharomyces*. A inserção no *Saccharomyces cerevisiae* dos genes permite a metabolização da xilose [Jardine et al , 2009].

Além disto, pesquisas apontam a possibilidade de compatibilização dos dois processos de fermentação das hexoses e das pentoses de modo que eles poderiam ocorrer juntos em um único reator diminuindo o custo da utilização desta tecnologia. O principal resíduo deste processo é a lignina que é enviada para o processo termoquímico onde é utilizada na queima em caldeiras para produção de energia elétrica ou como matéria-prima de produtos como emulsificantes, adesivos , dispersantes, etc.

De acordo com a forma de integração desta etapa do processo às anteriores são possíveis quatro configurações que serão descritas a seguir.

4.2.7.1 Hidrólise e fermentação em separado (SHF)

O processo de hidrólise e fermentação em separado consiste no pré-tratamento posteriormente à fermentação que disponibiliza os açúcares para os microrganismos fermentadores. Na configuração em questão, todas as etapas de produção de etanol celulósico são separadas o que inclui a etapa de fermentação das pentoses originárias da hemicelulose e das hexoses da celulose. Isto permite que cada uma das etapas do processo seja realizada de maneira ótima.

Este é o processo mais antigo de implementação da hidrólise enzimática onde apenas houve substituição da hidrólise ácida. Ele não é muito empregado, pois a hidrólise da fração celulósica é realizada com ácidos fortes e em altas concentrações, gerando uma série de inibidores de fermentação. Isso faz com que seja necessária uma etapa prévia de destoxificação do hidrolisado, levando a rendimentos menores e custos maiores. Além do problema do meio com alta concentração de açúcares, o que pode gerar problemas de repressão catabólica. No esquema abaixo, podemos observar a integração feita utilizando-se este tipo de tecnologia no processo.

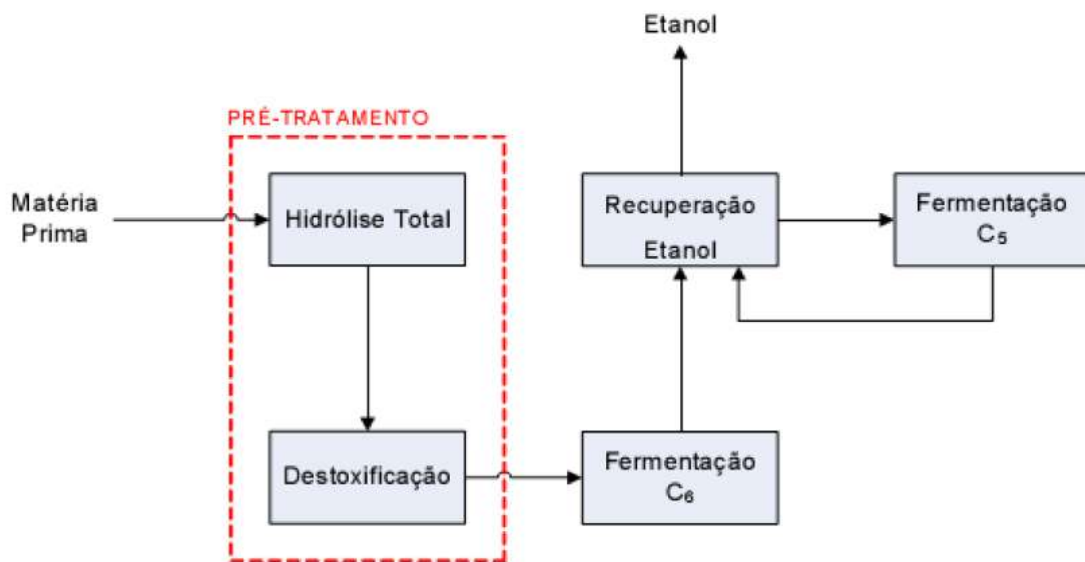


Figura 11: Diagrama de blocos do processo SHF

Fonte: Adaptado de Wingren et al (2003) por Schilitter (2006)

4.2.7.2 Sacarificação e fermentação simultâneas (SSF)

Na configuração SSF, a hidrólise da matéria-prima não é realizada antes da fermentação e sim concomitantemente, resultando na diminuição de inibidores. Primeiramente o pré-tratamento é realizado e em seguida o substrato do meio é hidrolisado pelas enzimas e a glicose é consumida pelos microrganismos fermentadores enquanto as enzimas agem. Através do uso de enzimas para a transformação em glicose ocorre a diminuição dos inibidores e contribuição para que ocorra um sinergismo entre as atividades enzimáticas e do microorganismo produtor. A etapa crítica do processo se torna a escolha do tempo de residência ideal, visto que ele deve ser longo o suficiente para haver uma boa eficiência da hidrólise e pequeno para que o uso da celulase se torne viável.

Quando comparado ao processo SHF, existem vantagens como a redução da inibição enzimática pela glicose em função da sua não acumulação no meio. O processo é mais simples por haver apenas uma etapa havendo baixos riscos de contaminação, devido às baixas concentrações de açúcar livre no meio. As reações são deslocadas no sentido de formação de mais produto, visto que a glicose é consumida constantemente havendo maior taxa de conversão em glicose.

Entretanto, algumas desvantagens do processo ocorrem em função de as condições de hidrólise e fermentação ótimas não serem necessariamente as mesmas. Ocorre o desfavorecimento da cinética enzimática pela necessidade de condução do processo em condições compatíveis com as de crescimento da linhagem fermentativa da glicose. Neste sentido, esforços vêm sendo feitos para produção de enzimas ativas no pH e temperatura próximos ao ótimo do processo de fermentação. Na figura 12 temos o diagrama de blocos do método SSF.

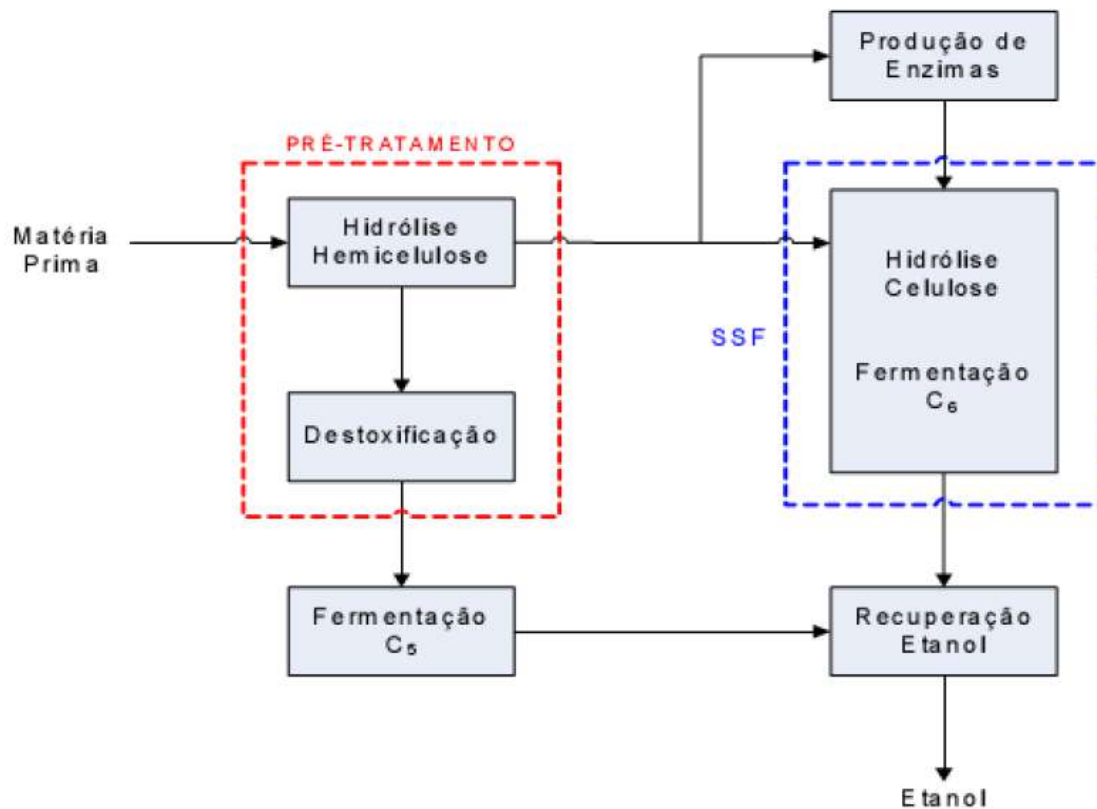


Figura 12: Diagrama de blocos do processo SSF Fonte: Adaptado de Wingren et al (2003) por Schilletter (2006)

4.2.7.3 Sacarificação com co-fermentação simultânea (SSCF)

Uma evolução do processo anterior é a inclusão da co-fermentação de substratos com múltiplos açúcares, que permite o consumo de pentoses e hexoses no mesmo reator. Mas, no momento, essa configuração (SSCF – *simultaneous saccharification and co-fermentation*) ainda está sendo testada em escala-piloto e deve ser o foco de desenvolvimento para médio prazo. Das três etapas do processo, a hidrólise da fração hemicelulósica e a produção de celulasas ocorrem separadamente. A esquematização desta configuração encontra-se disponível na figura abaixo:

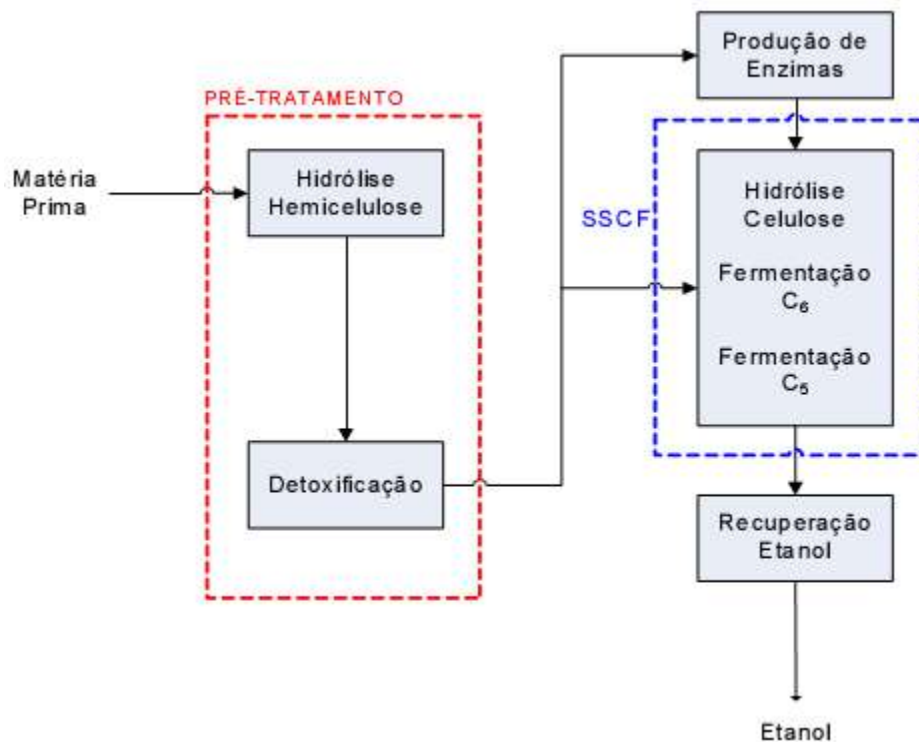


Figura 13: Diagrama de blocos do processo SSCF Fonte: Adaptado de Wingren et al (2003) por Schilletter (2006)

4.2.7.4 Bioprocesso consolidado (CBP)

O final da evolução da tecnologia de parece ser o estabelecimento do bioprocesso consolidado (CBP – *consolidated bioprocessing*), no qual as quatro transformações biológicas envolvidas na produção do bioetanol (produção de enzimas, sacarificação, fermentação de hexoses e fermentação de pentoses) ocorrem em uma única etapa. Nesse caso, microrganismos termofílicos produziram anaerobicamente complexos enzimáticos com melhor atividade celulolítica que as típicas enzimas de fungos e fermentariam todos os açúcares liberados no mesmo reator [Wyman (2007)]. Na figura a seguir, há a esquematização do processo:

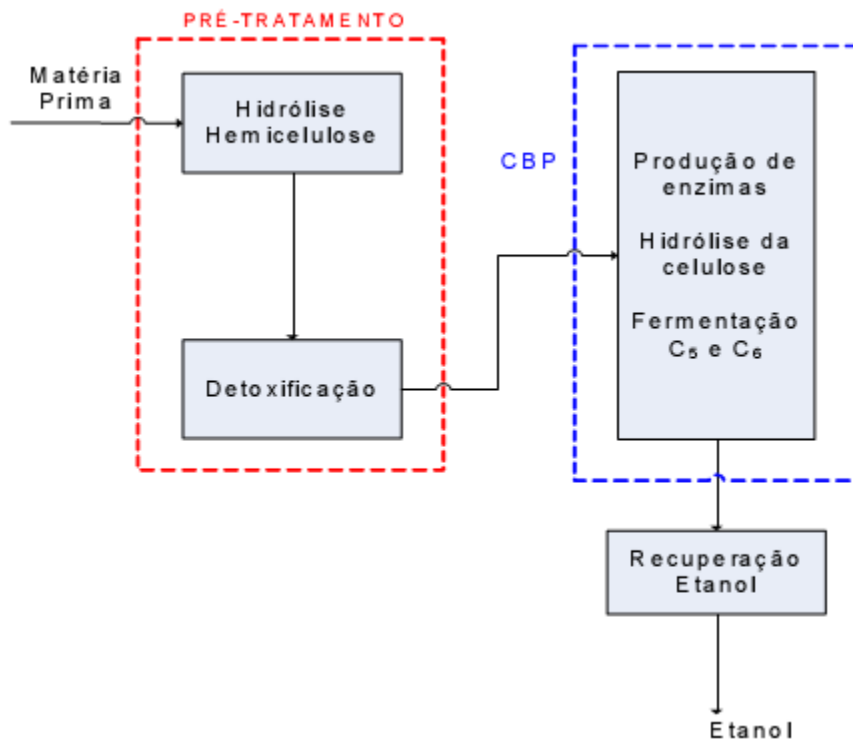


Figura 14: Diagrama de blocos do processo CBP Fonte: Adaptado de Wingren et al (2003) por Schilletter (2006)

4.2.7.5 Comparação entre os métodos

Tendo em vista todas essas possibilidades, espera-se, ao longo do tempo, algum aumento de rendimento de bioetanol, mas, principalmente, a redução dos custos de produção. Num amplo trabalho prospectivo realizado há pouco tempo [Hamelinck et al. (2005)], estimou-se que, para o curto prazo, a hidrólise enzimática com pré-tratamento com ácido diluído estaria num nível comercial. Para esse caso, o processo poderia recuperar cerca de 35% da energia da biomassa na forma de bioetanol e um total de 38% incluindo a eletricidade excedente. O custo do bioetanol seria de 22 €/GJ, considerando um custo de biomassa de 3 €/GJ e investimento de 2.100 €/kW de bioetanol (valores de 2003). Já para o longo prazo, com base numa possível configuração de processo CBP, a recuperação de energia como bioetanol poderia atingir 47%, totalizando 52% juntamente com a eletricidade excedente. Mas a principal vantagem esperada é a enorme redução do custo do bioetanol, que poderia chegar a 9 €/GJ, considerando que o custo da biomassa possa ser reduzido para 2 €/GJ e a necessidade de investimento para 900 €/kW de bioetanol. Para esses valores, a energia considerada sempre se refere ao poder calorífico superior (PCS) [fonte: BNDES, 2008].

No quadro 7 há os principais resultados de estudos recentes sobre processos em desenvolvimento para produção de bioetanol por hidrólise, mas deve-se observar que as previsões de disponibilidade apresentadas na última coluna foram efetuadas, naturalmente, na época dos estudos comentados. Na tabela, os rendimentos referem-se à produção de bioetanol por tonelada de biomassa seca.

Quadro 7: Comparação das estimativas de rendimentos e custos para produção de bioetanol por meio da hidrólise.

Referência	Processo	Rendimento (litro/t)	Custo da biomassa	Custo do etanol	Disponibilidade
Hamelinck et al. (2005)	SSF com pré-tratamento com ácido diluído	~300	3 €/GJ	0,98 €/litro	Curto prazo
	SSCF com pré-tratamento com explosão de vapor	~340	2,5 €/GJ	0,58 €/litro	Médio prazo
	CBP com termoidrólise	~400	2 €/GJ	0,39 €/litro	Longo prazo
Aden et al. (2002)	SSCF com pré-tratamento com ácido diluído	374	33 US\$/t	0,28 US\$/litro (mínimo preço)	Curto prazo
Wooley et al. (1999)	SSCF com pré-tratamento com ácido diluído	283	44 US\$/t	0,38 US\$/litro	Curto prazo
	Idem	413	28 US\$/t	0,20 US\$/litro	Longo prazo

Fonte: Seabra (2008).

A figura 15 mostra um exemplo do fluxograma completo da plataforma bioquímica sem especificação das tecnologias utilizadas.

Celunol Corp. Ethanol from Biomass Process

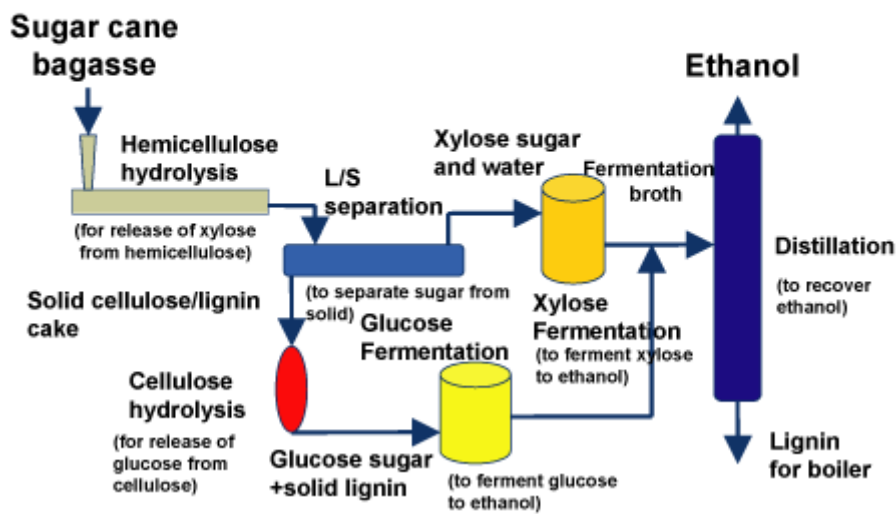


Figura 15: Fluxograma simplificado do processo de produção de etanol de segunda geração.

[fonte: Celunol Corp. Ethanol]

4.3 Plataforma Termoquímica

A rota termoquímica através da pirólise e/ou gaseificação da biomassa, passa pela obtenção de gás de síntese, seguido da síntese catalítica ou da fermentação, o que torna possível a obtenção de hidrocarbonetos, alcoóis, hidrogênio, amônia, gás natural sintético, etc. Os processos da rota termoquímica são conhecidos como processos BTL (*Biomass To Liquid*) cujo fluxograma simplificado encontra-se na figura 16.



Figura 16: Fluxograma do processo BTL (“biomass toliquid”)

Gás de síntese ou *syngas* é o nome dado a uma mistura de gases de composição química variada formada a partir da gaseificação da biomassa ou de outros combustíveis sólidos. É composto basicamente por uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) com aplicação em processos industriais de produção de hidrogênio para células combustíveis, metanol e vários produtos químicos, como a amônia. A poligeração consiste no uso do gás de gaseificação tanto para processos de síntese como para a geração de eletricidade numa única planta. No caso da via bioquímica de conversão existe ainda a opção de gaseificar os resíduos de lignina [Lora, 2009].

A figura 17 mostra um esquema simplificado da plataforma termoquímica.

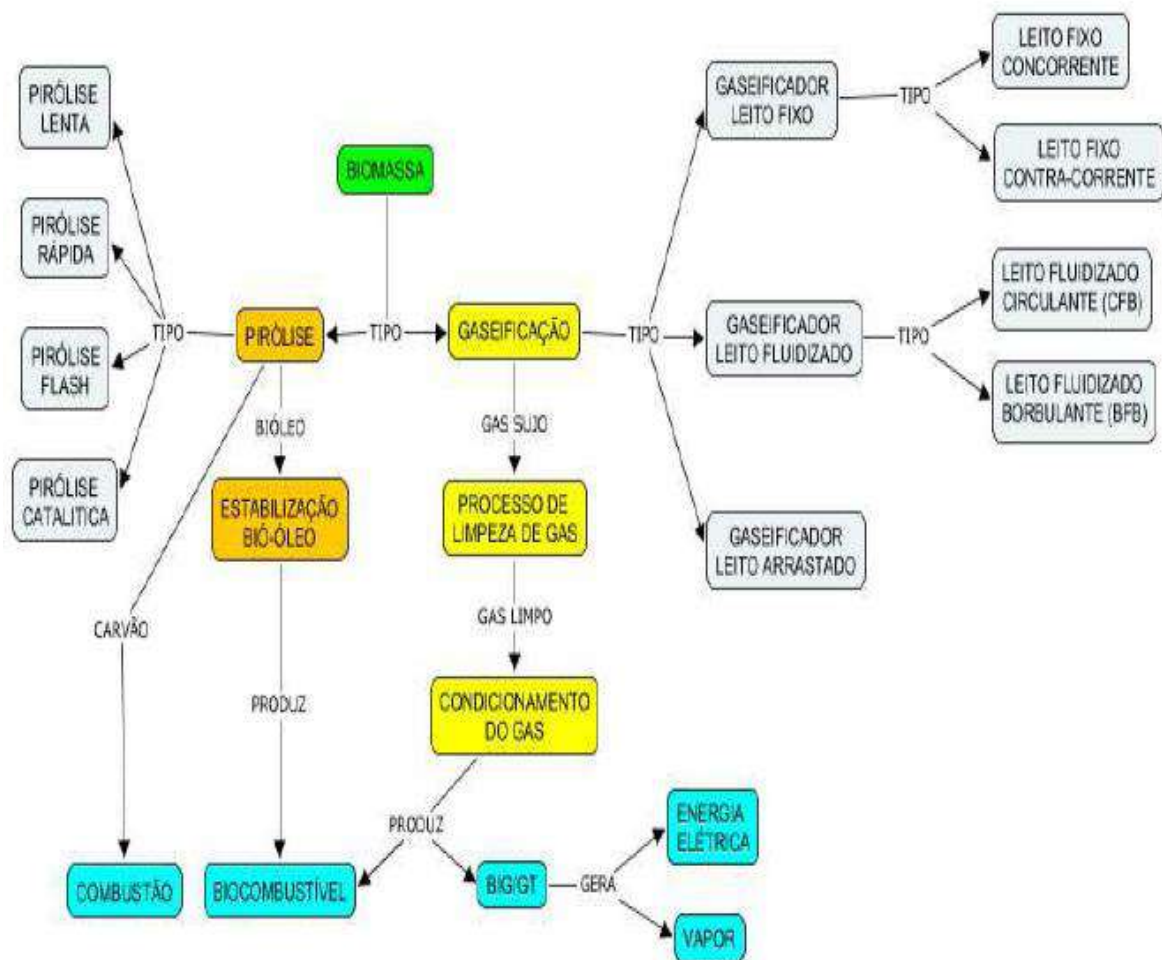


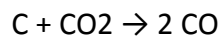
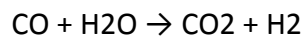
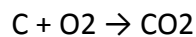
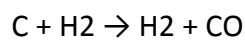
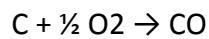
Figura 17: Plataforma Termoquímica. [Neto,2009]

4.3.1 Gaseificação

A gasificação é o processo de conversão térmica, a elevadas temperaturas, de materiais orgânicos (sólidos ou líquidos) em produtos gasosos, principalmente CO, H₂, CO₂ e H₂O(g); neste processo hidrocarbonetos leves e compostos voláteis e condensáveis também são

formados como produtos secundários (GRABOWSKI, 2004), e os constituintes inorgânicos do material são descarregados na forma de cinzas. O processo ocorre com a reação do material orgânico com o oxigênio do ar ou do vapor, ou ainda com oxigênio puro, em um reator a pressão atmosférica ou superior. O aquecimento do gaseificador pode ser feito de maneira direta, através da oxidação parcial da biomassa, ou indireta, por meio de mecanismos de troca de calor. Simplificadamente, o processo envolve as seguintes reações (RAUCH, 2002):

Volatilização do combustível sólido



Através da gasificação, é possível transformar um material heterogêneo, como é o caso da biomassa, em um combustível gasoso apropriado para diversas aplicações. Para alguns usos, contudo, esse gás precisa ser devidamente limpo para se adequar aos padrões exigidos da sua aplicação no uso final. A limpeza pode ocorrer à baixa temperatura, por exemplo, através de filtragem (que ocorre em torno de 200°C) e lavagem, para remoção de particulados e condensáveis, após prévio resfriamento. A limpeza também pode ser realizada à médio-altas 125 temperatura (350-400°C), para sua utilização em turbinas a gás e células a combustível. Em geral, essa limpeza a quente é feita com emprego de filtros cerâmicos (MACEDO et al., 2006;).

A gasificação da biomassa vem sendo desenvolvida desde a década de 1940, levando à criação de diferentes tipos de gaseificadores, arranjos de processo e aplicações. Como produtos, há desde pequenos sistemas para suprimento de gás para motores automotivos de combustão interna, a pequenas aplicações estacionárias de produção combinada de calor e potência (CHP). Além disso, também se tem buscado desenvolver sistemas de maior escala para geração de potência com turbinas a gás, 10 – 100 MWt, e, mais recentemente, sistemas que geram gás limpo para a síntese de combustíveis líquidos (metanol, líquidos por Fischer-Tropsch, etanol, DME, etc.). As principais razões são, evidentemente, a necessidade de redução das emissões dos gases de efeito estufa e de substituição do consumo de derivados de

petróleo. Apesar da prévia experiência com algumas plantas de demonstração, os esforços de pesquisa e desenvolvimento não têm sido constantes ao longo dos anos, e por isso se espera que essas tecnologias venham a se tornar opções comercialmente maduras somente a médio-longo prazo (>10 anos). Mas, para isso, ainda são necessários muitos esforços de P&D, bem como a definição de políticas de fomento adequadas [Seabra, 2008]. No quadro 8, temos um exemplo das principais aplicações da tecnologia de gaseificação:

Gaseificação	Tamanho (MW)	Aplicação	Sist. de limpeza requerido princ.
Leito Fluidizado Circulante (CFB)	20 - 150	Caldeira, fornos	Ciclone, filtração
Leito Fluidizado Borbulante (BFB)	10 – 50	Caldeira, fornos	Reforma catalítica
Leito Fluidizado Borbulante (BFB)	10 – 50	Máquinas	Reforma catalítica
BFB e CFB pressurizado	50 - 300	Turbinas a gás	Filtração a 400° - 550°C
Gaseificação com vapor	100 - 500	Químicos, células combustível	H ₂ , Reforma catalítica de e condicionamento do gás

Quadro 8: Características de tecnologias de conversão. Fonte: (Babu, 2006)

4.3.1.1 Gaseificadores de Leito Fixo

Esse sistema apresenta a vantagem de utilizar tecnologia simples, porém há limite de dimensionamento à planta de 10-15 t biomassa seca por hora, e normalmente opera à temperatura de 1.000°C. Dependendo da direção do fluxo do ar, os gaseificadores de leito fixo são classificados em: contracorrente (updraft), concorrente (downdraft) ou fluxo cruzado (cross-flow). São sistemas simples e eficientes, trabalhando com combustíveis de alta densidade e granulométrica (10-100mm), sendo indicados para gaseificar madeira e carvão; na China estão sendo desenvolvidos projetos com cascas de arroz [Schlitter *et al*, 2009].

O gaseificador em contra-corrente é mostrado na figura 18, onde a entrada de ar fica na parte de baixo do gaseificador e o combustível é inserido pela parte superior do reator através da força gravitacional. Esse tipo de reator é simples, recomendado para pequenas quantidades, visto que possui como vantagem a sua facilidade de operação e como desvantagem a obtenção do gás com elevado nível particulado [Neto, 2009].

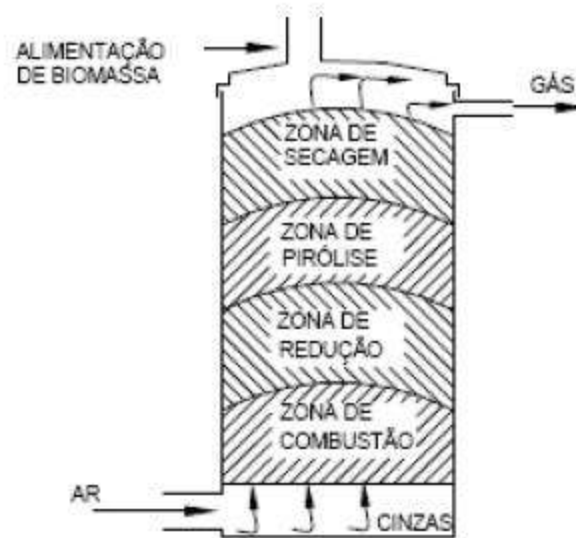


Figura 18: Gaseificador de leito fixo - contra-corrente [Cortez; Lora, 2006]

No Brasil, algumas empresas de produção de cal (CaO) ainda empregam este tipo de gaseificador, utilizando toras de madeira, para gerar gás combustível para os fornos de calcinação.

Contracorrente, ou *updraft*, significa que o combustível é alimentado pelo topo (através de uma válvula rotativa ou porta de alimentação) e desce em contracorrente ao ar ou oxigênio (também misturado com vapor d'água ou CO_2), introduzido pela grelha, localizada na base do gaseificador. As primeiras camadas de carvão vegetal ou coque apoiadas sobre a grelha entram em combustão intensa, produzindo CO_2 e H_2O a temperaturas elevadas, que posteriormente são reduzidas a CO e H_2 conforme passam pela camada descendente de coque ou carvão, resfriando a temperaturas da ordem de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Abaixo desta temperatura as taxas de reações de gaseificação caem significativamente, praticamente cessando. Os gases, porém, ao subirem, continuam trocando calor com a corrente de sólidos, promovendo a sua pirólise, com liberação

e incorporação à corrente gasosa da matéria volátil do combustível, e, em seqüência, aquecimento e secagem. Os gases, já frios e com a incorporação da matéria volátil e umidade do combustível alimentado, sai pelo topo do gaseificador. As cinzas do combustível, ainda com uma certa fração de carbono do combustível não convertido a gás, saem pela base do gaseificador. A tecnologia apresenta como diferencial a simplicidade operacional e habilidade de gaseificar materiais com elevado teor de água e material inorgânico, como lixo municipal. Potencialmente, esta tecnologia permite operar com temperaturas muito elevadas na região da grelha capazes de fundir metais e escória (gaseificação com cinza fundida) [Ribeiro, 2007].

O percentual de alcatrão gerado no gás, contudo, é muito elevado, com valores de 10 a 20%, que equivale a uma concentração da ordem de 100 g/Nm³. Tais níveis de alcatrão limitam a sua aplicação em motores de combustão interna ou turbinas. (Kaupp, 1984).

Outro fator importante refere-se à granulometria do combustível empregado que deve ser uniforme para evitar perda de carga elevada no leito ou formação de canais preferenciais de queima, o que geraria queima não uniforme no interior do reator. Na figura 19 segue um exemplo de instalação de gaseificador contracorrente:

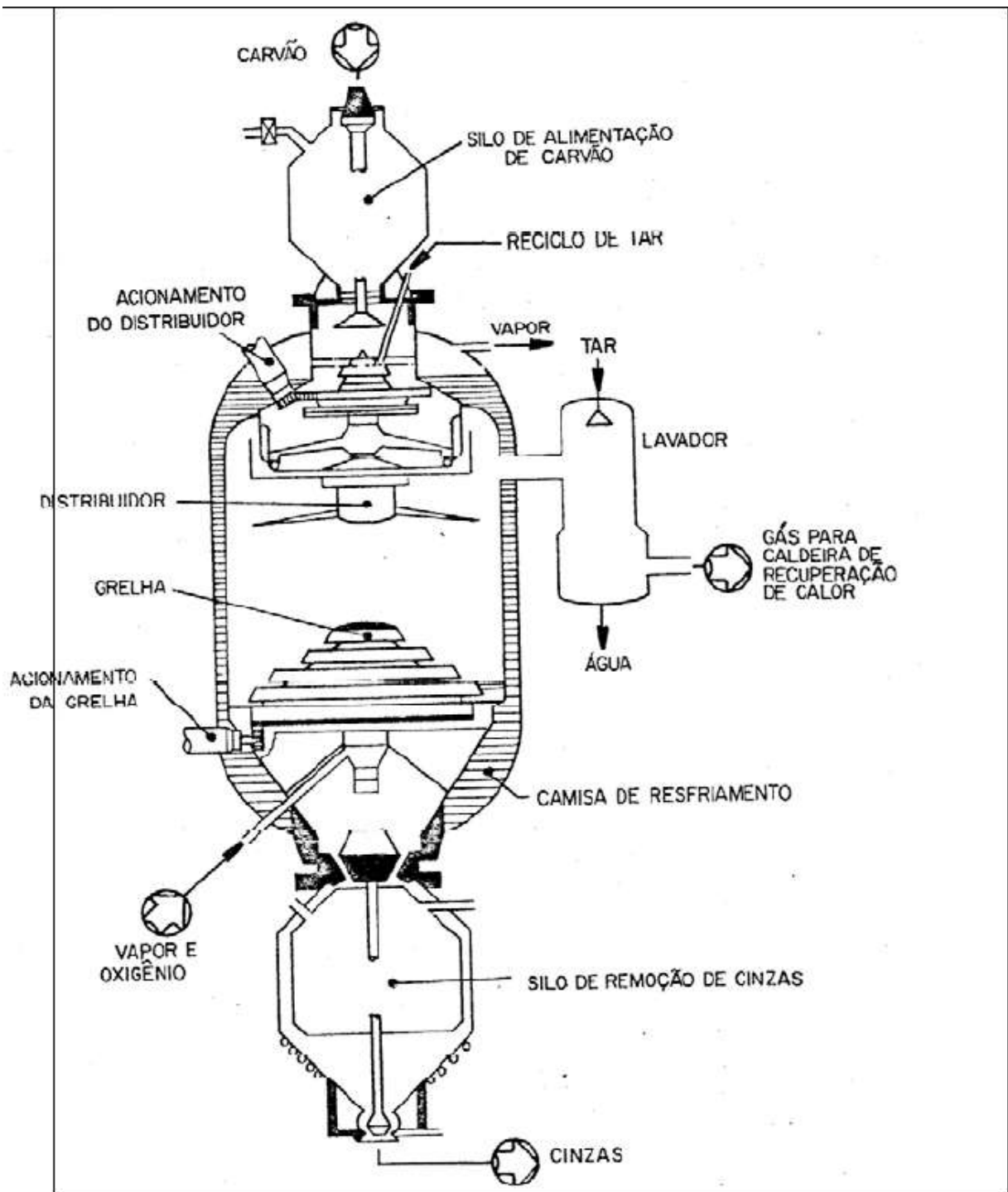


Figura 19: Gaseificador Contracorrente Pressurizado da Lurgi. CENBIO (2002)

As principais vantagens dos gaseificadores contracorrentes são:

- Simplicidade operacional e habilidade de gaseificar materiais com elevado teor de água e material inorgânico, como lodo residual do tratamento de esgoto;

- Potencial de operar com temperaturas muito elevadas na região da grelha (a menos que vapor d'água seja injetado na grelha) capaz de fundir metais e escória (gaseificação com cinza fundida);

As principais desvantagens são:

- O gás gerado normalmente contém de 10 a 20 % do alcatrão gerado na pirólise do combustível, com uma concentração da ordem de 100 g/Nm³. Estes alcatrões, no entanto, queimam bem em processos de combustão direta.
- No caso de aplicações em motores de combustão interna, turbinas ou para geração de gás de síntese, o alcatrão deverá ser removido;
- A grelha pode ser submetida a temperaturas muito elevadas, a não ser que vapor d'água ou CO₂ seja injetado com o ar ou oxigênio;
- A granulometria do combustível alimentado tem de ser uniforme para evitar perda de carga elevada no leito (no caso do gaseificador atmosférico) ou formação de canais preferenciais;

Nos gaseificadores co-correntes, figura 20, a alimentação do combustível é pelo topo; porém, a alimentação de ar é realizada em fluxo descendente, o que resulta na passagem do agente oxidante pelas zonas de combustão e redução, possibilitando que o alcatrão formado seja convertido em fase leve e coque [Neto, 2009].

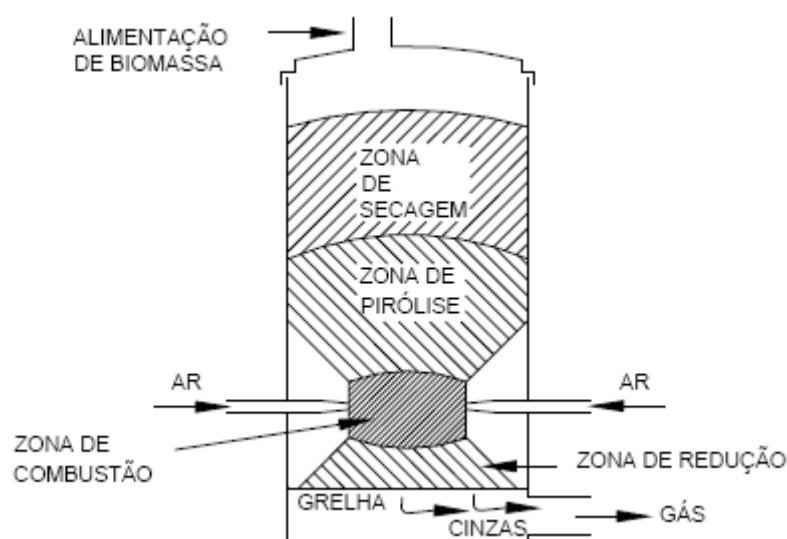


Figura 20: Gaseificador de leito fixo – co-corrente. (Cortez; Lora, 2006)

As principais vantagens dos gaseificadores co-correntes são:

- Consomem entre 99 a 99,9 % do alcatrão; desta forma o gás gerado pode ser transportado em tubulações e utilizados em motores com um mínimo de limpeza;
- Os materiais inorgânicos ficam retidos na matriz de carvão e cinza retirada pelo fundo dos gaseificadores, reduzindo de forma acentuada a necessidade de ciclones de elevada eficiência e filtros a quente;
- O gaseificador co-corrente é um sistema comprovado, com mais de um milhão de veículos utilizando este sistema durante a Segunda Guerra Mundial;
- O gás (quando limpo) pode ser utilizado em motores de linha, sem maiores modificações;
- Os gaseificadores de topo aberto apresentam poucos problemas em casos de explosão;

As principais desvantagens são:

- O combustível tem de apresentar baixa umidade (<20 %) e granulometria uniforme;
- O gás sai do gaseificador a temperaturas elevadas (em geral 700 °C); desta forma esta energia é perdida, a menos que haja algum aproveitamento (para preaquecimento do ar, secagem do combustível etc.);
- Tipicamente 4 a 7 % do carbono do combustível não é convertido, saindo com as cinzas pelo fundo do gaseificador;
- A potência de pico de motores com ignição a vela é reduzida em 30 a 40 %, a menos que ele seja turbinado [CENBIO,2002];

➤ Leito em movimento perpendicular ao fluxo de gás (fluxo cruzado)

O gaseificador do tipo fluxo cruzado, ou *crossdraft*, mostrado na Figura 21 é o gaseificador mais simples e mais leve. O ar entra em alta velocidade através de um único bocal, induz uma circulação e flui através do leito de gases e carvão. Dessa forma produz-se altas temperaturas num pequeno volume o que resulta num gás com baixo teor de alcatrão. A grande quantidade de combustível e cinzas ao redor dessa zona funcionam como isolamento para a parede do gaseificador permitindo a construção com aços moderados, exceto para os bocais e grelhas que requerem ligas refratárias. Em contrapartida, os bocais precisam ser refrigerados para evitar a sua rápida degradação. Kaupp & Goss (1984), afirmam que utilização de biomassa com alto teor

de cinzas pode ser prejudicial ao funcionamento desse gaseificador pela formação de escórias na grelha devido à altas temperaturas de operação.

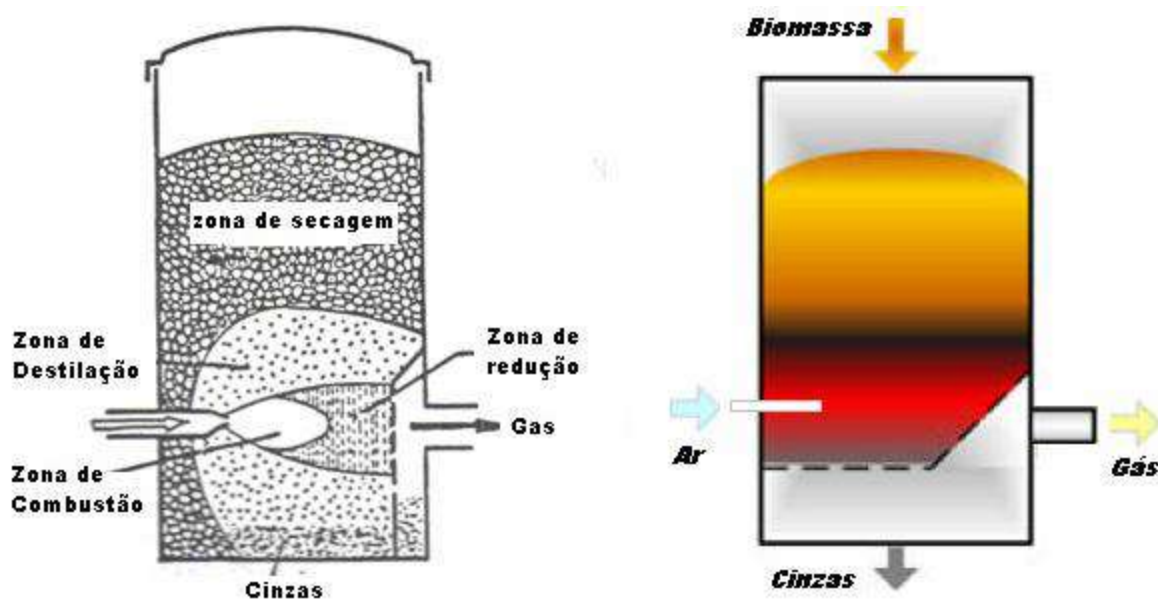


Figura 21: Esquema do Gaseificador de Fluxo cruzado.

O emprego de gaseificador *crossdraft* somente é considerado satisfatório com a utilização de combustíveis com baixo teor de voláteis. Algum sucesso tem sido observado com biomassa não pirolizada, mas para tal o espaçamento entre o bocal de entrada de ar e a grelha é crítico, Reed & Das (1988). O tamanho da partícula de combustível também é fundamental para uma operação satisfatória. Gaseificadores *crossdraft* apresentam tempo de resposta mais rápido do que qualquer outro gaseificador [Ribeiro,2007].

4.3.1.2 Gaseificadores Leito Fluidizado

Originalmente, os gaseificadores de leito fluidizado foram desenvolvidos para solucionar os problemas operacionais envolvidos na gasificação de leito fixo para os combustíveis com alto teor de cinzas. No entanto, acabou sendo verificada a sua melhor adequação aos sistemas de grande escala (> 10 MWt) (GASIFICATION, 2006). Dentre estes gaseificadores, podem ser destacados dois tipos: os de leito fluidizado borbulhante (BFB) e os de leito fluidizado circulante (CFB). Em ambos, o leito é mantido em suspensão pela injeção do agente oxidante no fundo do gaseificador, fazendo com que haja uma rápida secagem e pirólise. A diferença básica entre os

dois é que, para este último, os sólidos que são separados do gás retornam ao gaseificador através de uma conexão entre o ciclone e o fundo do reator, onde ocorre sua queima com o ar insuflado[Seabra, 2008]. Segue abaixo, na figura 22, o esquema dos dois tipos de leito fluidizado:

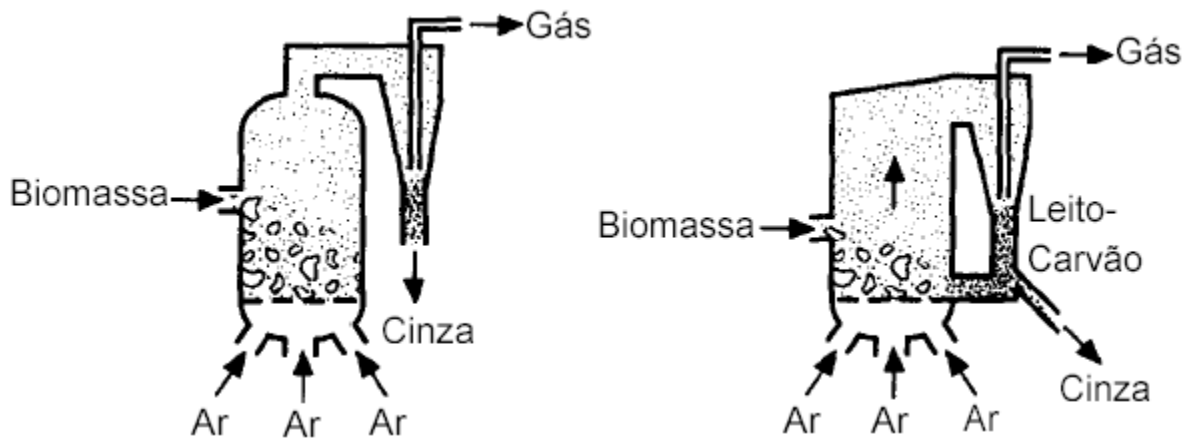


Figura 22: Gaseificador BFB / CFB [Williams; Larson, 1996]

Apesar de ter um esquema de funcionamento aparentemente simples, os gaseificadores CFB são mais adequados para sistemas de larga escala (40-100 MW), enquanto que a tecnologia BFB parece ser adequada para média escala (15-40 MW) (OPET, 2002).

4.3.1.3 Gaseificadores Leito Arrastado

Neste tipo de gasificador, figura 23, o leito de biomassa é pulverizado, com oxigênio e vapor, no interior do reator, onde a biomassa e as cinzas são fundidas por conta das altas temperaturas. Parte do material escorre para o tanque de água localizado na base do gasificador, formando-se, então, a escória. O gás sai pelo topo arrastando uma certa quantidade de material particulado, que pode retornar ao reator por meio de um sistema de reciclo [Seabra,2008].

Na Europa, o desenvolvimento deste gasificador tem grande relação com os projetos de produção de combustíveis líquidos a partir da biomassa. Como exemplos de aplicação comercial,têm-se as unidades instaladas na SVZ Schwarze Pumpe (Alemanha) e na Basf (Reino Unido) (Kwant e Knoef, 2004).

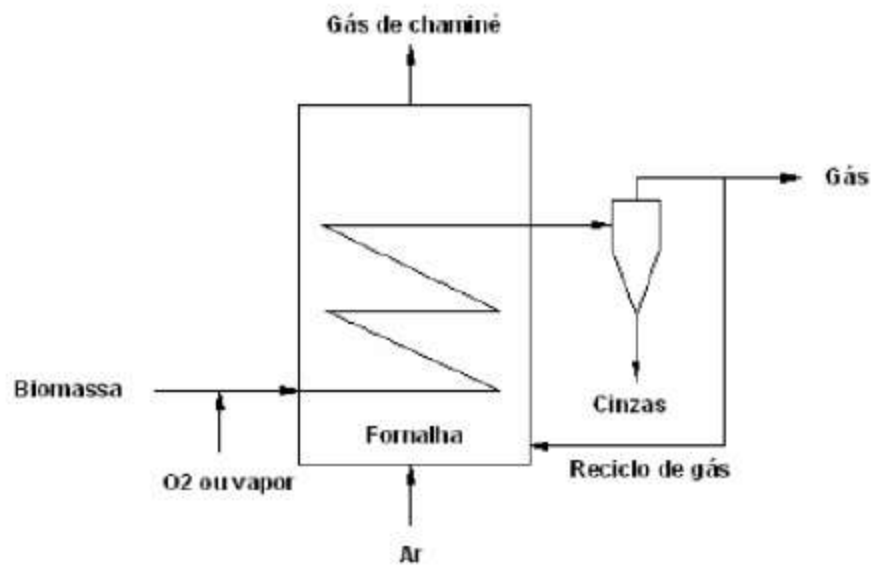


Figura 23: Gaseificador de Leito Arrastado [Grabowski, 2004]

4.3.2 Pirólise

4.3.2.1 Fundamentos da Pirólise de biomassa

Em cada um dos processos termoquímicos a que pode ser submetida à biomassa, e em particular a *pirólise*, ressaltam-se dois aspectos gerais altamente significativos: as transformações de massa e de energia, e os fenômenos de transferência associados a estas transformações.

As variações das condições de reação e de projeto do processo estão estreitamente relacionadas e são pesquisadas, geralmente, para definir as condições ótimas que proporcionam altos rendimentos e eficácia operacional. Por isso, é importante entender o mecanismo e a cinética da reação de pirólise, assim como sua relação com os rendimentos esperados e a eficiência do processo de conversão.

4.3.2.2 Cinética da pirólise de materiais lignocelulósicos

A pirólise de biomassa para a obtenção bio-óleo pode ser vista como uma etapa de transformação da biomassa sólida e de baixa densidade em um combustível intermediário no estado líquido. A pirólise da madeira e de outros resíduos lignocelulósicos, em particular o processo de carbonização, têm sido desenvolvido, fundamentalmente, de forma rudimentar na

maioria de suas aplicações, constituindo-se praticamente numa arte a operação do processo nestas condições. Ela é baseada na destruição térmica da biomassa na ausência de ação reagente, oxigênio ou ar. O processo de pirólise começa com 350 - 550 °C e vai para 700°C, produzindo gás, bio-óleo e carvão, sendo que a proporção de cada um depende das condições dos processos utilizados.

Como resultado da ação de elevadas temperaturas, as substâncias orgânicas, quando são pirolisadas se decompõem, dando lugar a radicais livres e hidrocarbonetos saturados. Essas moléculas e radicais livres formados produzem reações de isomerização, condensação, polimerização, etc.

A pirólise de materiais lignocelulósicos em particular é um processo complexo do ponto de vista cinético, no qual influem tanto as condições de reação como a natureza do substrato. Essa complexidade está condicionada por fatores tais como:

- Os materiais lignocelulósicos são uma mistura de diversos compostos (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, entre outros);
- Cada componente é uma macromolécula ou uma mistura de elas que se degradam de maneira muito complexa;
- Os produtos são o resultado de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas;
- Os produtos da degradação reagem entre si por meio de reações secundárias [Rocha *et al*,2007; Neto,2009;Rocha, 2008].

O processo de pirólise pode ser dividido nos seguintes tipos:

I) Pirólise Lenta

Este processo possui a taxa de aquecimento baixa (5-7°C/min.); ou seja, aquecimento lento, com o intuito de priorizar a formação de carvão, ao invés de bio-óleo e gás. Atualmente, este processo é um dos mais utilizados quando escolhida a pirólise. Ele já foi experimentado para cana-de-açúcar com os resultados de 23 - 28% de carvão e com o máximo de extração de óleo de 28,6%, utilizando reator de leito fixo [Neto,2009].

II) Pirólise Rápida

Este processo possui a taxa de aquecimento alta (300°C/min.); ou seja, aquecimento rápido, porém não se aproxima da pirólise flash e tem como objetivo priorizar a formação de

bio-óleo. É interessante notar que o reator mais utilizado é o de leito fluidizado circulante, apesar de existirem boas experiências com qualquer tipo de reator. Experiências demonstram uma grande eficiência na produção de bio-óleo nesse processo, chegando à obtenção de 68% com uma temperatura de 550°C e particulado de 0,6 - 0,85 mm, taxa de aquecimento de 300°C/min e vazão de N₂ de 100 cm³/min. Muitos reatores como reator de malha de fio, reator de forno a vácuo, reator vórtex, reator rotativo, reator de leito fluidizado circulante, reator “entrained flow”, reator de malha de fio foram desenvolvidos para operar a pirólise rápida [Neto,2009; Martini,2009].

III) Pirólise Flash

A pirólise flash é realizada em poucos segundos, resultando em uma taxa de aquecimento muito alta e a necessidade de um reator especial, visto que o tempo de residência é muito baixo. Os únicos reatores que atendem a essa aplicação são o leito fluidizado e reator de leito arrastado. Este processo está sendo considerado como um dos principais processos para aumentar a eficiência para a obtenção de bio-óleo e gás. [Goyal; Seal; Saxena, 2008].

As seguintes tecnologias envolvem a Pirólise *Flash* :

- Hidro-Pirólise *flash*: é a pirólise realizada em uma atmosfera de hidrogênio, chegando a pressões até 20 MPa;
- *Rapid thermal process*: é uma transferência de calor com um tempo de residência muito curto, entre 30ms a 1,5s, utilizando temperatura entre 400°C e 950°C. Devido à rápida conversão térmica, a viscosidade do produto final é similar à do óleo diesel.
- Pirólise Solar *Flash*: é a utilização da energia solar através de células solares para realizar a pirólise *flash*.
- Pirólise *flash* sobre vácuo: É o processo de pirólise realizado em condições de vácuo, o que facilita a extração dos condensáveis [Neto,2009].

IV) Pirólise Catalítica

A literatura registra que os líquidos obtidos através da pirólise lenta, rápida e flash não puderam ser usados como combustíveis. Estes óleos precisam ser melhorados (craqueados) por possuírem grande quantidade de água e oxigenados. Eles também possuem baixa miscibilidade

e baixa estabilidade quando comparados aos combustíveis convencionais. A pirólise catalítica de biomassa possui o bio-óleo de melhor qualidade possível de modo que não possui necessidade de tratamentos prévios como condensação e re-evaporação. Vários catalisadores do tipo zeólitas e metais básicos, aluminas, cromo, ferro e FCC [Martini,2009].

4.4 Comparativo da plataforma bioquímica e termoquímica

Este comparativo foi realizado por Neto(2009) e teve sua fundamentação baseada no Relatório Etanol de Biomassa - Avaliação das tecnologias de produção da Comissão de Energia da Califórnia [CEC, 2007], que avaliou diversas tecnologias, sendo que as principais são demonstradas no quadro 9. É importante ressaltar que em função da escassez de dados disponíveis a respeito do assunto, as conclusões desta seção podem não estar relacionadas às melhores tecnologias utilizadas, embora seja a previsão mais viável do processo.

Quadro 9: Tecnologias de conversão de biomassa em biocombustíveis e energia elétrica.

Item	Tecnologia	Produto Primário	Energia	Biocombustível
T	Termoquímica			
T1	Pirólise com reforma de vapor (sem oxigênio ou ar)	Syngas	Eletricidade e calor	Bioetanol, Bioalcool, Biodiesel
T2	Gaseificação (com oxigênio e ar)	Syngas	Eletricidade e calor	Bioetanol, Bioalcool, Biodiesel
T3	Gaseificação em alta temperatura (>1930 °C) (com oxigênio e ar)	Syngas	Eletricidade e calor	Bioetanol, Bioalcool, Biodiesel
T4	Pirólise Térmica (sem oxigênio ou ar)	Biocombustível não refinado	Não Aplicável	Biodiesel Refinado
T5	Oxidação Térmica (Combustão e/ou próximo estequiometria)	Calor	Eletricidade	Não Aplicável
T6	Conversão/Oxidação Termoquímica Integrada	Calor	Eletricidade	Não Aplicável
B	Bioquímica			
B1	Digestão Anaeróbica	Biometano	Não Aplicável	Bioetanol, Bioalcool, Biodiesel
B2	Bioquímica (Hidrólise ácida / Fermentação)	Açúcares	Não Aplicável	Bioetanol
B3	Bioquímica (Hidrólise enzimática / Fermentação)	Açúcares	Não Aplicável	Bioetanol
B4	Outros Processos Biológicos	Biometano, Biohidrogênio, Bioalcool	Não Aplicável	Não Aplicável
I	Integrado			
I1	Biorefinaria integrada com geração de energia e calor de resíduos	Bioalcool	Eletricidade e calor	Bioetanol
I2	Fermentação de Syngas - processos termoquímicos	Bioetanol	Não Aplicável	Não Aplicável
I3	Processos Termoquímicos (Catálise)	Biosyngas	Bioalcool, Biodiesel	Eletricidade e calor
I4	Processos Termoquímicos (reformas e Catálise)	Biometano	Bioalcool, Biodiesel	Eletricidade e calor
I5	Processos Bioquímicos	Biometano, Biosyngas	Bioalcool	

Para realização da comparação, Neto utilizou a metodologia 5E, (E1 – *technology evaluation*, E2 – *energy efficiency*, E3 – *environmental impacts*, E4 – *economic viability*, E5 – *social-political and human resource effectiveness*) utilizada pelo governo da Califórnia para realizar uma avaliação de tecnologias de 2ª geração de obtenção de biocombustível e energia elétrica. A partir daí foram comparadas as seguintes tecnologias possuindo como principal critério a disponibilidade de informações:

- hidrólise enzimática (plataforma bioquímica) para produção de etanol e energia elétrica (PB I) ;
- pirólise com reforma de vapor (plataforma termoquímica) para a obtenção de biocombustível e energia elétrica (PT I);
- pirólise com reforma de vapor (plataforma termoquímica) para geração de energia elétrica (PT II).

O quadro 10 apresenta os dados da comparação. Considerando-se a metodologia 5E, verifica-se que a pirólise com reforma de vapor (plataforma termoquímica) para a obtenção de biocombustível e energia elétrica (PT I) possui melhor resultado em todos os índices avaliados, pois possui maior eficiência energética, menor índice de emissões e menor custo de capital e custo por produto acabado. Além disso, os índices de poluição do PB I são similares aos de uma planta de combustão.

É interessante ressaltar que no processo PT II foi assumido como premissa 75% de taxa de conversão de energia térmica e 40% de taxa de conversão de gás síntese para energia elétrica. Além disso, o custo operacional já considera o custo de matéria-prima como US\$ 45,00 por tonelada de insumo [Neto,2009].

Quadro 10: Comparativo das Plataformas Bioquímica e Termoquímica. Fonte: [CEC, 2007]

	PB I	PT I	PT II
Capacidade da Planta (t/dia)	2002	454	454
Produtos (E1)			
Etanol (L / t)	220	298	N/A
Energia elétrica (kWh/t)	222	605	1518
Eficiência Energética (E2)	33%	50%	28%
Emissões da planta (E3)			
NO _x (g/ GJ saída)	117	4	8
SO _x (g/ GJ saída)	256	0,3	0,7
Particulado - PM (g/ GJ saída)	31	5	14
CO (g/ GJ saída)	117	48	135
Composto orgânico volátil (g/ GJ saída)	10	1	3
CO ₂ (kg/ GJ saída)	207	130	298
Fatores Econômicos (E4)			
Custo de Capital (US\$M)	205	66	60
Custo Operacional (US\$M / ano)	107	15	16
Custo de produção de energia elétrica (US\$/kWh)	N/A	0,071	0,071
Custo de produção do etanol (US\$ / L)	0,60	0,30	N/A

Fonte:*(N/A Não aplicável; Valores E1,E2,E4 incerteza de ±15%; valores de E3 incerteza de ±20%*

Tendência de aplicação das Plataformas

As tendências das tecnologias apresentadas neste capítulo são:

- A principal tecnologia referente à plataforma bioquímica é a Hidrólise Enzimática com pré-tratamento de explosão de vapor catalítica;
- A plataforma termoquímica possui várias tecnologias promissoras, dependendo muito do produto que será utilizado, porém existem algumas evidências que a gaseificação será a principal tecnologia;
- A plataforma bioquímica deve ser a primeira a ser consolidada, porém deve ficar obsoleta à medida que houver a consolidação da plataforma termoquímica, sendo os principais fatores: a questão do aproveitamento da lignina [PHILLIPS, 2007], não depender do tipo de biomassa e da flexibilidade dos produtos finais.

As evidências dos dois primeiros itens são demonstradas pelo número de pesquisadores que estão estudando essas tecnologias, pelas avaliações técnico-econômicas realizadas por centros de pesquisa como o DOE e pelas tecnologias que o governo americano está financiando para a construção das unidades de 2ª geração [Neto, 2009].

Estudo de Viabilidade Econômica.

O estudo econômico de um processo é muito importante para que se possam estimar os custos envolvidos tanto na produção quanto na construção da unidade industrial responsável pela produção de um determinado produto. O custo de investimento na unidade industrial, chamado de investimento fixo, envolve todos os custos para aquisição de equipamentos, terrenos quando necessário, e a construção propriamente dita. Já o custo de produção, chamado de investimento variável, é aquele que envolve a aquisição de matéria prima, utilidades, suplementos e demais custos operacionais.

Existem cinco divisões para a estimativa econômica de um processo (Peters & Timmerhaus):

- **Ordem de magnitude** ou **estimativa proporcional**: Utilizado no início do projeto, sem muitos dados para análise. Baseados em dados de outras unidades. Pode apresentar um erro de + - 30%.
- **Estimativa de estudo**: Requer maior conhecimento do processo. Analise os principais equipamentos, e pode apresentar um erro de + - 30%.
- **Estimativa preliminar** ou **autorização de orçamento**: Requer um estudo que permite a elaboração de um orçamento como informações sobre os principais equipamentos que serão utilizados no processo e dados matéria prima e mercado. Pode apresentar um erro de + - 20%.
- **Estimativa definitiva** ou **projeto de controle**: Requer o desenho quase completo do processo, antes da etapa de especificações. Pode apresentar um erro de + - 10%.
- **Estimativa detalhada** ou **de contrato**: Realizada a partir de fluxogramas completos, com projetos de equipamentos, tubulações, sistemas de controle e todas as especificações. Pode apresentar um erro de + - 5%.

Para este projeto, faremos uma avaliação preliminar dos processos propostos, a fim de avaliar a viabilidade do etanol de segunda geração no mercado atual e futuro em um processo com e sem a integração com a produção de celulases proposto por Mesquita e Cruz (2009) nos contextos de unidade autônoma e acoplada a uma unidade de produção de etanol de 1ª geração.

5.1 Investimento Fixo:

O capital fixo de investimento representa o capital para o investimento necessário para a aquisição de todos os equipamentos do processo. Os valores dos equipamentos são estimados através de diversos métodos estatísticos e matemáticos que são apresentados a seguir.

5.1.1 Índices de custos:

Os índices de custo servem para fazer uma estimativa do custo de um processo baseado nas informações passadas. Como os preços variam constantemente com o tempo devido às mudanças econômicas, os índices servem para atualizar os preços levando em conta as condições econômicas atuais. Como os índices são baseados na economia Americana, é necessário que todo o custo seja expresso em dólares americanos.

Os índices são publicados regularmente em diversas referências, das quais podemos citar: *Marshall and Swift all-industry and process-industry equipment indexes*, *the Engineering News Record construction index*, *Chemical Engineering purchased equipment index*, *the Nelson-Farrar refinery construction index*, *Chemical price*, *Chemical process industries output* e *the Chemical Engineering plant cost index* (Schlittler, 2006). Os índices são utilizados para calcular o preço atual pela seguinte equação:

$$\text{Valor atual} = \text{Valor original} \times (\text{Índice atual} / \text{Índice original})$$

5.1.2 Estimativa de custo por escala.

Quando os dados econômicos de produção dos equipamentos são limitados, diversas vezes é necessário estimar o custo de um equipamento para uma escala diferente da escala que se possui o valor. Para isso, se utiliza uma relação logarítmica descrita pela equação:

$$\text{Custo A} = \text{Custo B} \times (\text{Capacidade de A} / \text{Capacidade de B})^N$$

Para pequenas variações de escala, onde não se tem dados mais precisos, é comum utilizar o valor de $N = 0,6$ para a maioria dos equipamentos. Os valores de N variam entre 0,2 e 1,0, (Schlittler, 2006), onde 1,0 representa nenhuma economia de escala. Para ampliações em

que necessitem do uso de diversos equipamentos, ao invés de uma única ampliação de projeto, pode-se assumir um valor maior do fator N, como por exemplo $N = 0,8$ (Heaton, 1995).

5.1.3 Fatores de correção

O preço real de um equipamento pode ser escrito como função do seu preço base e seus fatores de correção. Os fatores de correção servem para ajustar o preço quando existem variações no processo de fabricação de um determinado equipamento, e são específicos para cada equipamento. A equação abaixo descreve o cálculo do preço real:

$$PR = PB \cdot F$$

onde:

PR = Preço real

PB = Preço base

F = Fator de correção

5.1.4 Métodos de estimação do investimento fixo.

A escolha de um método para estimar o investimento fixo depende das informações disponíveis e da precisão dos resultados desejados. Os métodos descritos a seguir apresentam estimativas fundamentais para um investimento fixo.

- **Estimação definitiva:** Este método requer uma avaliação cuidadosa de cada item através do estudo de um fluxograma completo com informações sobre tubulações e instrumentação.
- **Estimação de custo unitário:** Este método pode ser usado tanto para estimativas preliminares quanto para estimativas definitivas por oferecer resultados precisos. Este método requer informações de custos e utiliza fatores de correção para diferentes materiais na construção dos equipamentos, carga horária e salário dos trabalhadores, gastos com terrenos entre outros fatores.
- **Fatores de custo de aquisição de equipamentos:** Este método utiliza apenas os valores para instalação dos principais equipamentos do processo. Os custos de tubulação e instrumentação são estimados à partir de um percentual médio.

- **Custo de investimento por unidade de capacidade:** Utiliza conhecimentos de uma unidade e produção com uma determinada capacidade de produção e estima-se o custo para uma unidade com diferente capacidade de produção através do uso de diferentes índices de custo.

5.1.5 Métodos matemáticos

O Institut Français Du Petrolé (IFP) desenvolveu um método, chamado de método do módulo de função (Function Module Method) para a estimação de um preço base de equipamentos. Esse método quantifica o preço base como função das condições de operação e dos fatores de correção necessários, como a mudança de material, os custos de instalação e outras informações importantes para cada equipamentos divididos em diversos módulos. O quadro 11 mostra as equações usadas para calcular o investimento fixo para cada um dos equipamentos listados. Os valores obtidos estão em mil francos (moeda francesa), para o ano de 1985 (Chauvel, Fournier, Raimbault, 2003).

Os módulos são divididos da seguinte maneira:

1. Equipamentos de destilação.
2. Equipamentos de compressão.
3. Equipamentos de reação.
4. Equipamentos de cristalização.
5. Equipamentos de evaporação.

Para os equipamentos que não de enquadraram nessa lista, foi desenvolvido uma divisão anexa com as seguintes divisões:

- A.1. Tambores de flash, separação e refluxo.
- A.2. Tambores de armazenamento.
- A.3. Misturadores.
- A.4. Fornalhas de aquecimento.
- A.5. Trocadores de calor.

Quadro 11: Equações e valores para o método do módulo de função. Adaptado de Chauvel (2003)

Modulo		Equação	Variáveis	Variação	Fatores de correção**.		
No.	Tipo				Materiais	Outros	Instalação
1	Destilação.	$\ln(PB) = 4,3588$ $+ 0,5848\ln(DEDIST)$ $- 0,7540\ln(\ln(VORM))$ $- 0,3477\ln(XLEC)$ $- 0,1138\ln(PTE)$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 DEDIST = Saída do destilado (kmol/h) VORM = Volatilidade relativa média XLEC = % molar do composto leve na alimentação PTE = pressão no topo da coluna (bar)	100 – 50 000 5 – 5 000 50 – 1,1 5 – 100 1 – 100	Aço carbono: 0,0 SA203 0,22 Inox 304 1,57 Inox 316 1,99	--	3,39
2	Compressão.	$\ln(PB) = 3,6950$ $+ 0,6246\ln(DEB)$ $+ 0,6246\ln(\ln(COMP))$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 DEB = Fluxo (kmol/h) COMP = fator de compressão	300 – 10 000 20 – 10 000 1,15 – 5	Aço carbono 0,0 Inox 304 0,28 Inox 316 0,49	Pressão (bar) <75 0,00 75-100 0,09 100-150 0,13 150-200 0,21 200-300 0,33 400-500 0,60 500-600 0,80	Centrif. 2,91 Recip. 2,95 Outros 2,77
3	Reatores tipo leito fixo, homogêneo, com bomba externa.	$\ln(PB) = 2,9386$ $+ 0,2908\ln(DEB)$ $+ 0,2426\ln(TS)$ $+ 0,2789\ln(PRES)$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 DEB = Fluxo (kmol/h) TS = Tempo de residência (s) PRES = Pressão (bar)	20 – 15 000 1 – 20 000 1 – 15 000 1 - 250	Aço carbono 0,0 SA203 0,30 Inox 304 1,80 Inox316 2,30	--	Bomba externa Com sem Casca 4,2 3,75 Camisa 4,8 4,0
A.1 e A.2	Tambores tipo flash / separação / refluxo e de armazenamento intermediário.	$\ln(PB) = 2,9386$ $+ 0,2908\ln(DEB)$ $+ 0,2426\ln(TS)$ $+ 0,2789\ln(PRES)$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 DEB = Fluxo (kmol/h) TS = Tempo de residência (s) PRES = Pressão (bar)	20 – 15 000 1 – 20 000 1 – 15 000 1 - 250	Aço carbono 0,0 SA203 0,30 Inox 304 1,80 Inox316 2,30	--	Det./Sep.: 2,72 Armazenamento: 2,25

Quadro 11 (cont.): Equações e valores para o método do módulo de função. Adaptado de Chauvel (2003)

3	Reatores tipo leito fluidizado.	$\ln(PB) = 2,5776$ $+ 0,2839\ln(DEB)$ $+ 0,2426\ln(TS)$ $+ 0,1606\ln(CV)$ $0,1441\ln(PRES)$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 DEB = Fluxo (kmol/h) TS = Tempo de residência (s) CV = potencia (KW) PRES = Pressão (bar)	25 – 20 000 1 – 20 000 10 – 50 000 1 – 100 1 – 250	Aço carbono 0,0 SA203 0,30 Inox 304 1,80 Inox316 2,30	--	3,75
A.3	Misturadores	$\ln(PB) = 2,990$ $+ 0,3684\ln(DEB)$ $+ 0,1442\ln(TS)$ $+ 0,0178\ln(PRESS)$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 DEB = Fluxo (kmol/h) TS = Tempo de residência (s) PRES = Pressão (bar)	35 – 30 000 1 – 5 000 1 – 20 000 0 – 250	Aço carbono -0,58 Aço esmaltado -0,21 Inox 304 0,0	--	2,02
3	Fornalhas de reação e aquecimento.	$\ln(PB) = 5,1610$ $+ 0,8812\ln(Q)$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 Q = potencia de aquecimento (Mkcal/h)	590 – 4 500 4 – 40	Aço carbono 0,0 Aço Cr/Mo 0,50 Inox 0,75	Pressão (bar) < 30 0,0 30 – 70 0,10 70 – 100 0,15 100 – 150 0,25 150 – 200 0,45 200 – 250 0,60	Pré Aquec. 2,11 Aquec. 1,31 Pyrolise 2,12 Outros 2,14
A.5	Trocadores de calor	$\ln(PB) = 10,3530$ $+ 0,5880\ln(Q)$ $- 0,7375\ln(U)$ $- 0,5365\ln(TML)$	PB = Preço Base (mil FF) em 1985 Q = quantidade de calor trocada (Mkcal/h) U = coeficiente de transferência de calor (kcal/h.m ² .°C) TML = Temperatura média logarítmica*.		Casca / tubos Cs / CS 0,00 CS / Cu 0,30 CS / 304 1,60 304 / 304 2,40 CS / 316 2,00 CS / Monel 4,35 CS / Ti 9,40	Pressão (bar) < 10 0,0 10 – 20 0,08 20 – 30 0,20 30 – 40 0,35 40 – 65 0,75 65 – 85 0,90 85 – 130 1,45 130 – 180 2,15	2,84

* TML ou temperatura média logarítmica é calculada pela equação $LMT = (\Delta T_A - \Delta T_B) / \ln(\Delta T_A/\Delta T_B)$, onde ΔT_A é a diferença de temperatura no lado A e ΔT_B a diferença de temperatura no lado B.

5.1.6 A escolha do método e os cálculos de investimento fixo

O investimento fixo será baseado nos dados existentes no simulador *Superpro Designer 6.0*, um produto da Intelligen, INC. Este software já apresenta os valores atualizados para o ano de análise. Os valores fornecidos serão para as duas escalas simuladas, a partir de 1ton de bagaço e 1000ton de bagaço para que possamos avaliar se existe a economia de escala. A escolha do software foi feita de acordo com o proposto pelo trabalho de Mesquita e Cruz, 2009, por apresentar uma maior diversidade de opções voltadas para a indústria de bioprocessos em relação a outros softwares do mercado.

O investimento fixo calculado pelo software é formado pelo custo de aquisição e instalação dos equipamentos e unidades auxiliares e os custos de engenharia e construção propriamente dita.

5.2 Investimento variável:

O investimento variável, ou custo de produção, envolve os custos necessários para sustentar a operação industrial. Estes custos podem envolver, além do custo diretamente proporcional à produção como matéria prima e insumos, atividades administrativas e logística.

Da mesma maneira como no investimento fixo, existem métodos para estimar os custos operacionais, que dependem da natureza do processo. Nesse trabalho, avaliaremos os custos operacionais em relação aos custos praticados de matéria prima e utilidades no processo de produção de etanol de 2ª geração, utilizando os dados do próprio *software* nos contextos já citados.

5.2.1 Simulação computacional.

O desenvolvimento de softwares e hardwares possibilitou uma maior capacidade de cálculo, armazenamento de informações e tomadas de decisões.

A análise do investimento variável foi feita através da simulação do processo no software *SuperPro Designer*. Através da simulação do processo, tivemos os dados de gasto de matéria prima e gasto de utilidades em função da produção.

O processo será analisado nos contextos de unidade autônoma e unidade acoplada. Nesse segundo, poderemos analisar os pontos onde são possíveis reduzir custos através do aproveitamento do bagaço residual e da auto-sustentabilidade energética das unidades produtoras de etanol de 1ª geração.

5.3 Ponto de equivalência

O ponto de equivalência, ou ponto de equilíbrio, é o ponto onde se obtém lucro zero. Serve para avaliar a quantidade mínima necessária a ser comercializada para que a receita obtida seja o suficiente para cobrir os gastos. É calculado através da equação:

$$\text{Receita de uma determinada taxa produção} - \text{Custo total à uma taxa de produção} = 0$$

5.4 Retorno sobre investimento

A taxa de retorno sobre o investimento, do inglês *Return on Investment* (ROI), ou taxa de lucro, é uma porcentagem calculada através do lucro anual e o capital investido através da equação:

$$\text{ROI} = \text{lucro anual} / \text{capital investido} \times 100$$

Existem três tipos de avaliações que podem ser feitas usando o ROI:

- **Retorno Efetivo:** Serve para avaliar o desempenho de um investimento já ocorrido.
- **Retorno Exigido:** Serve para calcular o valor de um investimento. A partir de um retorno desejado, calcula-se o montante de investimento necessário para se obter esse lucro.
- **Retorno Previsto:** Serve para prever a taxa de retorno baseado nos preços de mercado e no investimento que deseja realizar.

Um ponto fraco desse método é que a precisão do lucro anual depende da depreciação calculada pela empresa, e é necessário ser calculada para cada ano.

5.5 Tempo de retorno

O tempo de retorno serve, como o nome diz, para calcular o tempo necessário para se obter o retorno do investimento. Quando calculado na etapa de planejamento, o tempo de retorno é estimado pelas vendas esperadas e o investimento estimado para uma determinada capacidade de produção.

Durante a etapa de investimento, o fluxo de caixa é negativo, já que ainda não há receita sendo gerada. Após o início da produção, o fluxo se torna positivo, O tempo de retorno sobre o investimento ocorre quando a receita gerada é igual a todos os investimentos e gastos da empresa e pode ser calculado por:

$TR = \text{Investimento Inicial} / (\text{Receita anual} - \text{Gasto anual}) = \text{Investimento inicial} / \text{Lucro anual}$

Onde TR é o tempo de retorno em anos.

Simulação computacional.

Duas simulações computacionais foram estudadas. A primeira, baseada no processo proposto por Schlittler (2006), usa o pré-tratamento ácido. A segunda simulação é o processo de pré-tratamento por explosão de vapor proposto por Sendelius (2005). De acordo com o autor, ao utilizar esse método, é possível remover a etapa de deslignificação da celulignina, etapa considerada a mais onerosa na produção de etanol de 2ª geração (Schlittler, 2006).

Inicialmente identificaremos as principais etapas do bioprocessamento de produção de etanol. A tabela 1 lista os equipamentos relacionados com cada etapa do processo durante a simulação adaptado de (Schlittler, 2006). A tabela 2 lista as etapas utilizadas no processo com pré-tratamento por explosão de vapor.

Tabela 1: Equipamentos utilizados para cada etapa do processo de fabricação de etanol com hidrólise ácida.

Etapa	Processo	Equipamento
1	Pré-tratamento ácido	Trocador de calor
	Separação	Filtro prensa
2.a (Hemicelulose)	Correção de pH	Reator leito fixo
	Resfriamento	Trocador de calor de placas
	Separação	Filtro de placas
	Fermentação	Fermentador (reator agitado)
2.b (Celulignina)	Hidrólise alcalina (deslignificação)	Filtro de Nutsche
	Correção de pH	Filtro de Nutsche
	Hidrólise enzimática	Fermentador (reator agitado)
	Fermentação	
3.a	Separação	Centrífuga (decanter)
3.b	Separação	Centrífuga (disk-stack)

Tabela 2: Equipamentos utilizados para cada etapa do processo de fabricação de etanol com pré-tratamento por explosão de vapor.

Etapa	Processo	Equipamento
1	Explosão de vapor	Reator de alta pressão seguido de ciclone.
	Separação	Filtro Nutsche
2.a (Hemicelulose)	Correção de pH	Reator leito fixo
	Resfriamento	Trocador de calor de placas
	Separação	Filtro de placas
	Fermentação	Fermentador (reator agitado)
2.b (Celulignina)	Hidrólise enzimática	Fermentador (reator agitado)
	Fermentação	
3.a	Separação	Centrífuga (decanter)
3.b	Separação	Centrífuga (disk-stack)

6.1 Processo utilizando pré-tratamento ácido

6.1.1 Pré-tratamento:

O pré-tratamento é a etapa de quebra da estrutura da biomassa. Consideramos o bagaço úmido com uma composição de 50% água, 10% lignina, 12,5% hemicelulose, 23,5% celulose e 4% impurezas não solúveis (Pereira Jr. *et al*, 2008).

Essa etapa do processo ocorre a 125°C, com uma relação solido:liquido de 1:2 (1kg de bagaço seco para 2 litros de ácido 2% em peso) durante 50min. Essa etapa foi simulada em um módulo trocador de calor seguido de filtração. Considerou-se uma eficiência de 90% para a hidrólise, 100% para remoção dos sólidos e uma perda de 10% da fração líquida retida nos sólidos.

6.1.2 Transformação

A partir desse momento o processo se divide em dois: a transformação da hemicelulose e a transformação da mistura lignina e celulose, denominada celulignina.

6.1.2.1 Hemicelulose

6.1.2.1.1 Correção do pH

A hemicelulose já se encontra na fração líquida que sai do separador. A etapa seguinte consiste na correção do pH para 5 utilizando óxido de cálcio. Esse é o pH ótimo para a fermentação utilizando a levedura *Pichia stipitis* (Cabral, Silva, Roberto, 2009). Toda essa etapa ocorre ainda em alta temperatura, para facilitar a solubilização do óxido de cálcio.

6.1.2.1.2 Resfriamento e filtração.

Essa é uma etapa simples de resfriamento da mistura utilizando um trocador de calor para a precipitação do sulfato de cálcio (CaSO_4) formado. Esse componente é retirado em seguida utilizando um filtro de placas com um rendimento de 100%

6.1.2.1.3 Fermentação

Nessa etapa ocorre a transformação propriamente dita. É a etapa de fermentação da xilose contida na hemicelulose através do uso da levedura *Pichia stipitis* com um rendimento médio de 90% (Schlittler, 2006) e uma relação inicial de 10g de células por litro de meio (Betancur, 2006).

6.1.2.2 Celulignina

6.1.2.2.1 Lavagem alcalina (deslignificação)

Após o processo de hidrólise ácida, a celulignina ainda possui um teor de lignina muito alto, impossibilitando um acesso facilitado as celulases. Para a remoção da lignina presente na mistura, é necessário uma lavagem alcalina utilizando NaOH. A torta remanescente da hidrólise ácida inicial é lavada com NaOH em uma concentração de 1% em peso e uma relação de 1:20 (kg:L) por 20min (Mesquita & Cruz, 2009). Essa etapa apresenta uma remoção de 60% da lignina presente (Schlittler, 2006).

6.1.2.2.2 Correção de pH

Nessa etapa também ocorre a correção do pH da mistura para 6, pH ideal para a utilização de *Saccharomyces cerevisiae*. A correção é feita utilizando o próprio CO₂ liberado pela fermentação, que em meio alcalino forma Na₂CO₃ + água (Schlittler, 2006).

6.1.2.2.3 Hidrólise enzimática e Fermentação (SSF)

Nessa etapa adiciona-se o complexo de enzimas celulases para a transformação da celulose em monômeros de glicose. A relação usada foi de 0,2g de enzima por grama de celulignina. A hidrólise foi feita a 50°C durante 15 horas (Schlittler, 2006). Assumiu-se um rendimento de 85%

Na fermentação da glicose liberada pelo tratamento enzimático utiliza-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae* a uma concentração de 5g/l e 37°C com duração de 30 horas com um rendimento de 90%.

6.1.3 Etapa de separação

Como o meio fermentado da fração hemicelulósica não apresenta sólidos na mistura, a separação das células de *Pichia stipitis* pode ser feita diretamente por meio de uma centrífuga de decantação, já que essa levedura apresenta um alto grau de floculação e precipitação (Schlittler, 2006).

A separação da fração celulósica foi feita por centrifugação do tipo disk flask, já que apresenta resíduos fibrosos da lignina. A figura 24 mostra o fluxograma desse processo feito no simulador *Superpro Designer 6.0*.

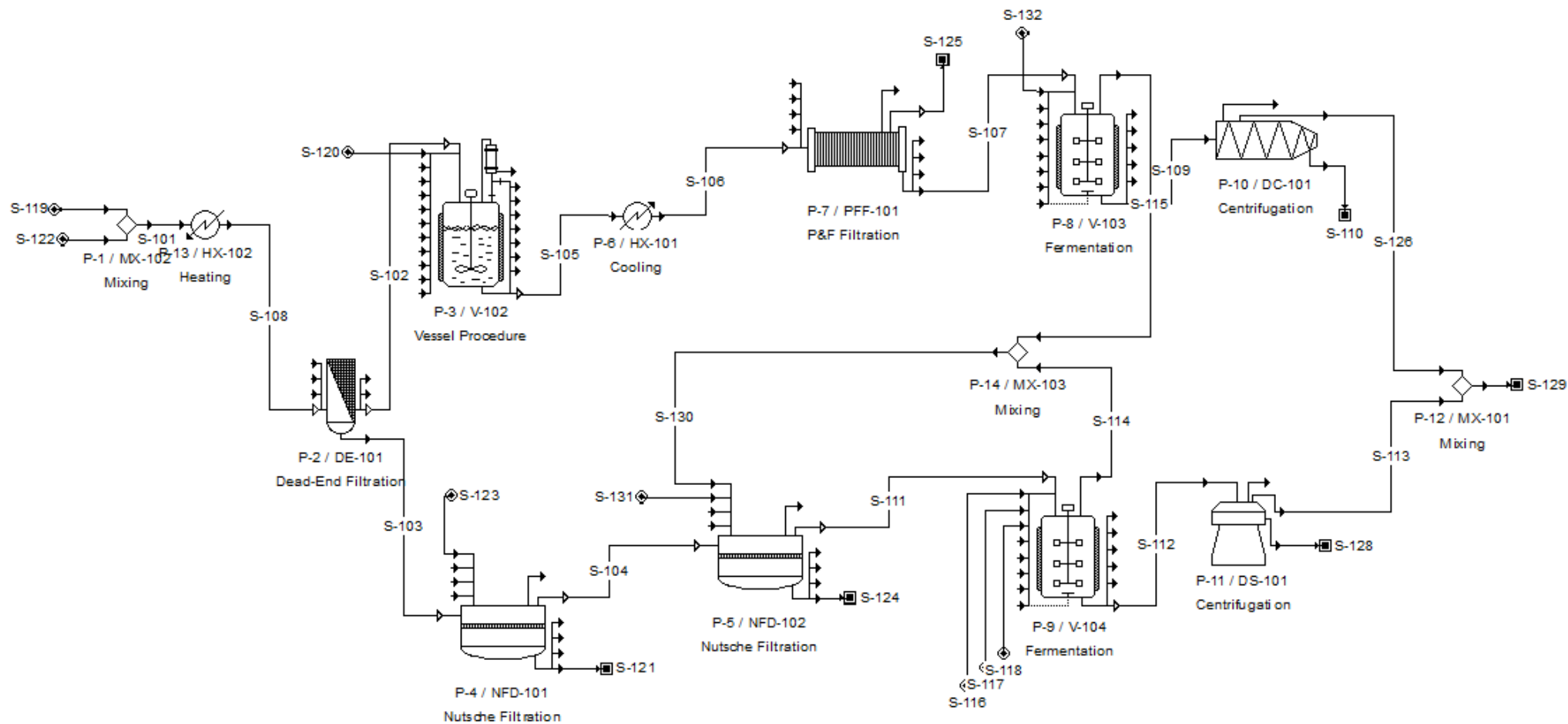


Figura 24: Fluxograma do processo de produção de etanol com pré-tratamento por hidrólise ácida.

6.2 Processo utilizando o pré-tratamento explosão de vapor.

6.2.1 Pré-tratamento:

O pré-tratamento com explosão de vapor será feito em um reator de alta pressão utilizando 17litros de água pressurizada a 190°C para cada kg de bagaço úmido por 5min seguido de um ciclone para rápida despressurização (Sendelius, 2005). Essa rápida despressurização faz com que o vapor se expanda rapidamente, quebrando o material. Nessa etapa consideramos uma perda de 10% do vapor. Em seguida o material é lavado com solução quente de ácido sulfúrico diluído com 0,25gH₂SO₄/100g de solução com uma relação solido:liquido de 1:2 (1kg para 2l base seca) para solubilização da hemicelulose. Em seguida foi feito uma filtração onde se considerou uma eficiência de 72% para a remoção da hemicelulose na fração líquida e 96% para extração de celulose (Sendelius, 2005), e 100% de remoção dos sólidos.

6.2.2 Transformação

Nesse processo também temos a hemicelulose separada da celullignina. A etapa de transformação também ocorrerá separadamente.

6.2.2.1 Hemicelulose

Todas as etapas de tratamento da hemicelulose serão feitas iguais ao processo anterior.

6.2.2.2 Celulignina

6.2.2.2.1 Hidrólise enzimática

O material é diluído a 2% em peso (base seca) com tampão de acetato de sódio de pH 6 0,1M. Em seguida, adiciona-se o complexo de enzimas celulasas para a transformação enzimática da celulose em monômeros de glicose. A relação usada foi de 0,2g de enzima por grama de celullignina (Mesquita & Cruz, 2009). A hidrólise foi feita a 50°C durante 15 horas (Schlittler, 2006) com uma eficiencia de 85%.

6.2.2.2.2 Fermentação

Nessa etapa ocorre a fermentação da glicose liberada pelo tratamento enzimático. Utiliza-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae* a uma concentração de 5g/l e 37°C com duração de 30 horas com um rendimento de 90%.

6.2.3 Etapa de separação

A separação também será feita da mesma maneira que o processo anterior. A figura 25 mostra o fluxograma desse processo feito no mesmo simulador Superpro Designer 6.0.

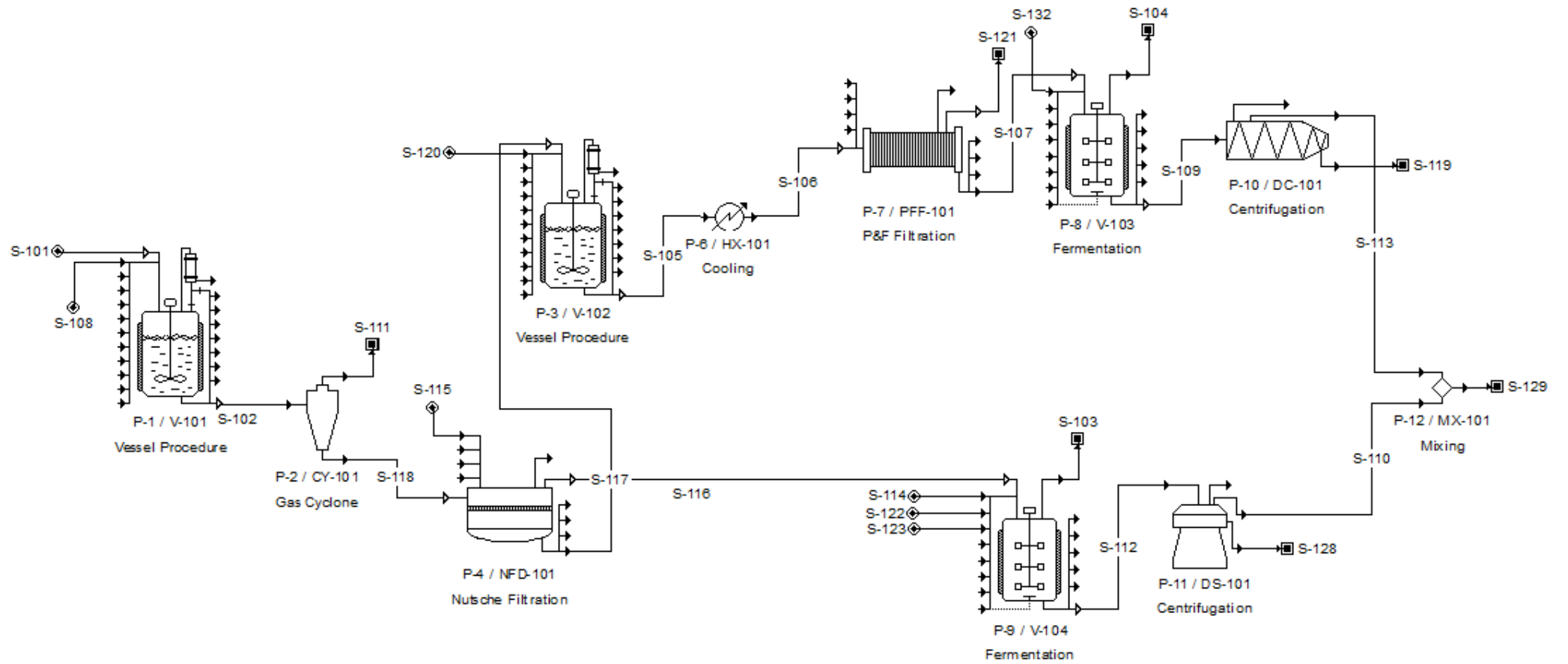


Figura 25: Fluxograma do processo de produção de etanol utilizando Pré-tratamento por explosão de vapor.

Resultados e discussões

Para todos os cálculos de custo variável, utilizamos os valores unitários de cada item, em dólar, de acordo com a tabela 3. Consideramos 1 operador por equipamento de grande porte (filtros, reatores e fermentadores). Nas etapas que troca térmica (trocador de calor) consideramos que não havia necessidade de mão de obra. Nos valores convertidos de Real para Dólar, usamos a relação US\$1,00 = R\$2,00.

Tabela 3: Preço unitário de cada componente.

Matéria prima	Valor(US\$)	Ano de referencia	Fonte
Bagaço	\$35/ton	2010	UNICA
NaOH	\$730/ton	2006	Dow Chemical do Brasil
H2SO4	\$25/ton	2001	Chemical Market Report
CaO	\$60/ton	2002	Mineral Report Sumary
Enzimas	\$121,7/ton	2002	(Schlittler, 2006)
Acetato de sódio	\$6/kg	2010	Quimibras
Água de resfriamento	\$2,3/1000m3	2006	Petrobrás
Água de processo	\$8/1000m3	2006	Petrobrás
Vapor	\$4/m3	2010	Superpro Designer
Energia elétrica	\$100/MWh	2010	Superpro Designer
CaSO4	\$30/ton	2010	Superpro Designer
Na2CO3	\$500/ton	2006	Selfah Representações Ltda
Etanol	\$350/kg	2010	UNICA
Mão de obra (operador)	\$15/h	--	Estimado.

O custo enzimático é o custo da enzima comercial. O trabalho de Mesquita (2009) mostrou que o custo de produção enzimática em pequena escala é de US\$23,7/kg, muito acima do valor comercial, não compensando a instalação de uma unidade de produção. A quantidade total de bateladas por ano foi calculado de acordo com o tempo anual de operação e o tempo por batelada. Esse valor é gerado automaticamente pelo software.

7.1 Processo com pré-tratamento ácido partir de 1ton de bagaço

No processo usando o pré-tratamento por hidrólise ácida foi possível obter um rendimento de 104,78 kg de etanol (não purificado) para cada tonelada de bagaço úmido na corrente de saída do processo (tabela 4).

Tabela 4: Resumo da operação.

Annual Operating Time	7,905.50 h
Annual Throughput	14,878.21 kg MP
Batch Throughput	104.78 kg MP
Recipe Batch Time	56.50 h
Recipe Cycle Time	55.67 h
Number of Batches per Year	142.00

MP = Main Product = Flow of Ethyl Alcohol (in S-129)

A avaliação econômica do processo foi feita diretamente no software. A tabela 5 mostra o custo com matéria prima. Nesse processo, aproximadamente 52% do custo de matéria prima está ligado ao uso de NaOH na etapa de designificação, confirmando o que já foi dito por diversos autores de que essa é a etapa mais cara. A tabela 6 mostra o resumo dessa avaliação econômica.

Tabela 5: Custo anual por matéria prima.

Bulk Raw Material	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	Annual Cost (\$)	%
Water	0.000	1,954,833	0	0.02
CaOxide	0.060	1,461	0	0.41
Bagaço	0.035	142,000	5,000	23.39
Sulfuric Acid	0.025	2,840	0	0.33
Sodium Hydroxid	0.730	15,154	11,000	52.07
Pichia stipitis	2.300	1,065	2,000	11.53
Saccharomyces c	2.300	845	2,000	9.15
Enzimas Celulas	0.122	5,396	1,000	3.10
Carb. Dioxide	0.000	0	0	0.00
TOTAL		2,123,595	21,000	100.00

Podemos observar que quando trabalhamos em uma pequena escala, o custo total de matéria prima representa apenas 2,8% do total do custo operacional, sendo o restante atribuído à mão de obra necessária e ao consumo de utilidades.

Tabela 6: Resumo da avaliação econômica.

Investimento fixo	\$18.586.000
Custo operacional	\$732.000/ano
Total de etanol produzido	14.878kg/ano
Receita:	\$5.500/ano
Custo de produção unitário (\$/kg de etanol)	\$49,20
Margem bruta	-92,5%
Retorno sobre investimento:	-3,9%
Tempo de retorno	Infinito

7.2 Processo com pré-tratamento ácido a partir de 1000ton de bagaço

No processo usando o pré-tratamento por hidrólise ácida foi possível obter um rendimento de 104.776,12 kg de etanol (não purificado) por batelada na corrente de saída (tabela 7).

Tabela 7: Resumo da operação.

Annual Operating Time	7,905.50 h
Annual Throughput	14,878,209.04 kg MP
Batch Throughput	104,776.12 kg MP
Recipe Batch Time	56.50 h
Recipe Cycle Time	55.67 h
Number of Batches per Year	142.00

MP = Main Product = Flow of Ethyl Alcohol (in S-129)

Novamente a avaliação econômica do processo foi feita diretamente no software. A tabela 8 mostra o relatório do custo com matéria prima. Quando ampliamos a escala, o NaOH continua sendo o componente mais oneroso, mas o percentual reduziu dos 51% para 43%,. Nessa escala, o custo com matéria prima já representa 45% do custo operacional. A tabela 9 apresenta o resumo da avaliação econômica.

Tabela 8: Custo anual por matéria prima.

Bulk Raw Material	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	Annual Cost (\$)	%
Water	0.000	1,525,069,346	3,000	0.02
CaOxide	0.060	1,461,464	88,000	0.49
Bagaço	0.035	141,999,998	4,970,000	27.50
Sulfuric Acid	0.025	2,840,000	71,000	0.39
Sodium Hydroxid	0.730	10,812,272	7,893,000	43.67
Pichia stipitis	2.300	1,065,000	2,449,000	13.55
Saccharomyces c	2.300	844,900	1,943,000	10.75
Enzimas Celulas	0.122	5,396,000	658,000	3.64
Carb. Dioxide	0.000	0	0	0.00
TOTAL		1,689,488,980	18,076,000	100.00

Tabela 9: Resumo da avaliação econômica.

Investimento fixo	\$366.327.000
Custo operacional	\$40.159.000/ano
Receita:	\$5.207.373/ano
Total de etanol produzido	14.878.209kg/ano
Custo de produção unitário (\$/kg de etanol)	\$2,86
Margem bruta	-87,0%
Retorno sobre investimento:	-35,8%
Tempo de retorno	Infinito

Podemos observar que o processo apresentou um menor custo unitário, o que significa que podemos obter uma economia de escala. Utilizando a fórmula do custo por escala, podemos calcular o fator N.

Economia de escala para o investimento fixo:

$$\text{Custo A} = \text{Custo B} \times (\text{Capacidade de A} / \text{Capacidade de B})^N$$

$$366.327.000 = 18.586.000 (1000)^N$$

N = 0,52. O baixo valor de N mostra que esse processo nessas condições de simulação apresenta uma boa redução de custo em relação ao aumento de escala.

Economia de escala para os custos operacionais:

$$\text{Custo A} = \text{Custo B} \times (\text{Capacidade de A} / \text{Capacidade de B})^N$$

$$40.159.000 = 732.000 \times (1000)^N$$

N = 0,58. Valor próximo da média que é de 0,6.

7.3 Processo com explosão de vapor a partir de 1ton de bagaço

Já com o processo utilizando pré-tratamento por explosão de vapor foi possível obter uma produção de 116kg de etanol (não purificado) por tonelada de bagaço úmido na corrente de saída do processo (tabela 10).

Tabela 10: Resumo da operação.

Annual Operating Time	7,917.33 h
Annual Throughput	20,120.59 kg MP
Batch Throughput	116.30 kg MP
Recipe Batch Time	48.33 h
Recipe Cycle Time	45.75 h
Number of Batches per Year	173.00

MP = Main Product = Flow of Ethyl Alcohol (in S-129)

A avaliação econômica desse processo também foi feita no software *Superpro Designer*. A tabela 11 mostra os resultados obtidos do gasto com reagentes. Foi considerado um total de 173 bateladas por ano. Nesse processo, o acetato de sódio representou o reagente de maior custo, contribuindo com aproximadamente 71% do gasto com material. Nesse processo, o custo com matéria prima representou 7,3% do custo operacional total. Esse processo também apresentou um custo operacional muito mais elevado que o processo com hidrólise ácida. Em parte, o maior custo operacional está ligado ao fato de que o menor tempo por batelada

possibilitou que houvesse mais bateladas, e conseqüentemente mais gastos, ao longo do ano. A tabela 12 apresenta os resultados dos investimentos.

Tabela 11: Custo anual de matéria prima.

Bulk Raw Material	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	Annual Cost (\$)	%
CaOxide	0.060	249	0	0.01
Pichia stipitis	2.300	2,400	6,000	4.22
Bagaço	0.035	173,000	6,000	4.63
Water	0.000	4,996,619	0	0.03
Sodium Acetate	6.000	15,566	93,000	71.43
Sulfuric Acid	0.050	433	0	0.02
Enzimas Celulas	0.244	11,591	3,000	2.16
Saccharomyces c	2.300	9,948	23,000	17.50
Carb. Dioxide	0.000	0	0	0.00
TOTAL		5,209,805	131,000	100.00

Tabela 12: Resumo da avaliação econômica.

Investimento fixo	\$23.965.000
Custo operacional	\$1.792.302/ano
Total de etanol produzido	20.121kg/ano
Receita:	\$7.042/ano
Custo de produção unitário (\$/kg de etanol)	\$89,07
Margem bruta	-99,6%
Retorno sobre investimento:	-7,4%
Tempo de retorno	infinito

7.4 Processo com pré-tratamento por explosão de vapor a partir de 1000ton de bagaço

No processo usando o pré-tratamento por explosão de vapor foi possível obter uma produção de 15,235,823 kg de etanol (não purificado) na corrente de saída do processo por ano (tabela 13).

Tabela 13: Resumo da operação.

Annual Operating Time	7,878.95 h
Annual Throughput	15,235,822.84 kg MP
Batch Throughput	116,303.99 kg MP
Recipe Batch Time	106.19 h
Recipe Cycle Time	59.79 h
Number of Batches per Year	131.00

MP = Main Product = Flow of Ethyl Alcohol (in S-129)

Novamente a avaliação econômica do processo foi feita diretamente no software. A tabela 14 mostra o relatório do custo com matéria prima. O custo com matéria prima representou

43,8% do custo operacional total, sendo que o acetato de sódio representou aproximadamente 71% desse custo. A tabela 15 mostra o resumo da avaliação econômica.

Tabela 14: Custo anual por matéria prima

Bulk Raw Material	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	Annual Cost (\$)	%
CaOxide	0.060	188,531	11,000	0.01
Pichia stipitis	2.300	1,816,970	4,179,000	4.22
Bagaço	0.035	131,000,000	4,585,000	4.63
Water	0.000	3,783,566,886	30,000	0.03
Sodium Acetate	6.000	11,787,148	70,723,000	71.43
Sulfuric Acid	0.050	327,500	16,000	0.02
Enzimas Celulas	0.244	8,777,000	2,142,000	2.16
Saccharomyces c	2.300	7,532,500	17,325,000	17.50
Carb. Dioxide	0.000	0	0	0.00
TOTAL		3,944,996,535	99,011,000	100.00

Tabela 15: Resumo da avaliação econômica.

Investimento fixo	\$1.219.838.000
Custo operacional	\$225.882.690/ano
Total de etanol produzido	15.235.823kg/ano
Receita:	\$5.332.538/ano
Custo de produção unitário (\$/kg de etanol)	\$14,83
Margem bruta	-97,6%
Retorno sobre investimento:	-18,1%
Tempo de retorno	Infinito

Podemos observar que o processo apresentou um melhor custo unitário, o que significa que podemos obter uma economia de escala. Utilizando a fórmula do custo por escala, podemos calcular o fator N.

Economia de escala para o investimento fixo:

$$\text{Custo A} = \text{Custo B} \times (\text{Capacidade de A} / \text{Capacidade de B})^N$$

$$1.219.838.000 = 23.965.000 (1000)^N$$

N = 0,57. O valor de N mostra que esse processo nessas condições de simulação apresenta uma boa economia de escala em relação ao investimento fixo.

Economia de escala para os custos operacionais:

$$\text{Custo A} = \text{Custo B} \times (\text{Capacidade de A} / \text{Capacidade de B})^N$$

$$225.882.690 = 1.792.302 \times (1000)^N$$

N = 0,7, valor um pouco acima da média que é de 0,6.

Pelo valor do fator N do custo por escala, podemos concluir que o processo utilizando o pré-tratamento por explosão de vapor apresenta uma economia de escala em relação ao custo operacional um pouco pior que a média. O alto custo operacional desse processo está ligado ao consumo energético quando se trabalha com altas temperaturas e pressões e ao uso do acetato de sódio, que representou sozinho 70 milhões de dólares, aproximadamente 31% do custo operacional. Mesmo que descartássemos o uso do acetato, o custo unitário seria de aproximadamente US\$10/kg, ainda muito alto. Já no investimento fixo, esse processo apresentou um bom resultado para a economia de escala, com um fator N = 0,57.

O processo utilizando pré-tratamento ácido apresentou um valor de N = 0,58 para o custo operacional, apresentando uma economia de escala próximo do esperado para a indústria em geral, reduzindo consideravelmente o custo unitário, e aumentando a competitividade desse processo na produção de etanol. Já a economia de escala aplicada para o investimento fixo apresentou um fator abaixo da média, sugerindo que esse processo tem uma boa economia de escala.

Analisando ambos os processos, o processo usando pré-tratamento ácido, mesmo que seja mais demorado, apresenta uma melhor redução de custo unitário de produção, o que o torna mais competitivo visto os altos custos envolvidos nesse tipo de produção. Além disso, a ampliação de escala quando usando a explosão de vapor não apresentou muita economia no investimento fixo comparado ao processo com hidrólise ácida, o que dificulta a implantação desse processo em larga escala.

Em nenhum dos casos a integração energética foi analisada. Outros autores já publicados mostram que os custos podem reduzir em torno de 30% apenas com a integração energética. Mesmo nessas condições esse processo ainda é muito caro para o preço de mercado do etanol.

Diante do fato de que todas as avaliações feitas geraram um lucro negativo, fizemos uma nova simulação para avaliar se era possível reduzir ainda mais o custo unitário de

produção de etanol do processo do item 7.2 (hidrólise ácida com 1000ton de bagaço por batelada), que apresentou o melhor resultado. A estratégia abordada foi de utilizar dois grupos de reatores para a hidrólise enzimática e fermentação da celulignina em paralelo. Essa etapa demanda aproximadamente 60h de processo no reator, sendo 6h para encher o vaso, 15h para a hidrólise enzimática, 30h para a fermentação e 9h para esvaziar o vaso. No segundo tanque, V-105, a etapa de carga enzimática ficou com uma defasagem de 30h em relação ao primeiro. Assim, o início da hidrólise é a etapa que segura o processo. Portanto, esse fermentador atua como um tanque de estocagem antes do início da hidrólise enzimática. Essa mudança possibilitou que não fosse necessário usar um tanque de estocagem especificamente para isso. A descarga foi feita mais lentamente para reduzir a vazão na centrífuga. Do modo proposto, podemos ter a liberação do conteúdo a cada 30h intercalando os reatores.

O reator V-103 responsável pela transformação da hemicelulose estava trabalhando em um regime próximo de 36h, sendo 6h de enchimento, 24h de fermentação e 6h para esvaziar. Portanto, definimos que ele trabalharia 2 ciclos por batelada, reduzindo pela metade o volume e os tempos de carga e descarga, com um tempo total de 3h para carga, 24h para fermentação e 3h para descarga. Esse reator também precisou ser iniciado primeiro, já que o CO₂ emitido por ele é usado para fazer a correção de pH da celulignina que vai alimentar os reatores V-104 e V-105.

As alterações feitas no processo garantiram que as vazões de saída dos reatores de celulose fossem aproximadamente a metade em relação ao processo inicial, já que cada ciclo trabalhou com metade do volume. Como consequência, houve uma redução das dimensões dos equipamentos de *downstream* necessário nas etapas de separação. A figura 26 ilustra o intervalo de tempo de operação dos reatores.

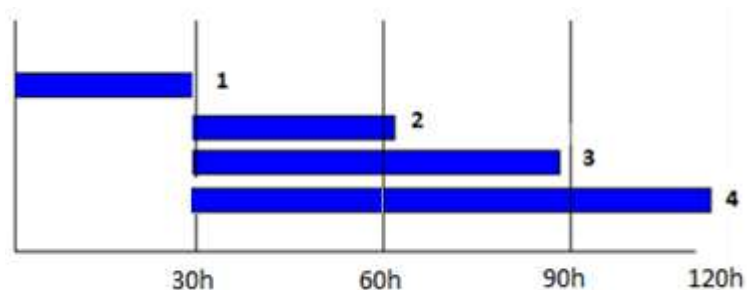


Figura 26: Gráfico de Gantt para a produção de etanol com 2 reatores de celulose em paralelo. **1)** Reator V-103 inicia o ciclo de 30h primeiro, para liberação do CO₂ necessário para a correção de pH da celulignina. **2)** Reator V-103 inicia o segundo ciclo de 30h. **3)** Reator V-104 inicia a etapa de transformação da celulose (60h). **4)** Reator V-105 inicia a etapa de transformação da

celulose (90h). O tempo total de transformação inclui o tempo necessário para a carga, estocagem, transformação e descarga do conteúdo.

Com base na tabela 16, podemos observar que o maior tempo de batelada reduziu a quantidade de bateladas anuais para 117, uma redução de aproximadamente 18% em relação ao processo anterior.

Tabela 16: Dados gerais do processo.

Annual Operating Time	7,918.50 h
Annual Throughput	12,258,806.26 kg MP
Batch Throughput	104,776.12 kg MP
Recipe Batch Time	107.83 h
Recipe Cycle Time	67.33 h
Number of Batches per Year	117.00

MP = Main Product = Flow of Ethyl Alcohol (in S-129)

O processo gerou 104.776,12kg de etanol por batelada, e um total de 12.258.806,26kg de etanol por ano, uma redução de 17,6% em relação ao mesmo processo, usando apenas 1 reator. Já o custo operacional reduziu para US\$24.107.000/ano, uma redução de 40%. O custo unitário reduziu para US\$1,97, uma redução de 26,6%, mas ainda insuficiente para tornar esse processo viável nas condições simuladas.

Com o objetivo de reduzir mais ainda os custos operacionais, podemos estimar a economia gerada pela reutilização das leveduras. O custo anual com leveduras foi de US\$ 3.619.000, sendo US\$1.601.000 com *Saccharomyces cerevisiae* e US\$2.018.000 com *Pichia stipitis* (tabela 17). Como estimativa, podemos assumir que a cepa seja utilizada 6 vezes, reduzindo o custo com leveduras para US\$603.166. Isso representa uma economia de US\$ 3.015.834 ao ano, o que reduz o custo unitário para \$1,72.

Tabela 17: Custo anual com matéria prima.

Bulk Raw Material	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	Annual Cost (\$)	%
Water	0.000	1,603,094,890	3,000	0.02
CaOxide	0.060	1,204,165	72,000	0.41
Bagaço	0.035	117,000,000	4,095,000	23.46
Sulfuric Acid	0.025	2,340,000	58,000	0.34
Sodium Hydroxid	0.730	12,416,875	9,064,000	51.93
Pichia stipitis	2.300	877,500	2,018,000	11.56
Saccharomyces c	2.300	696,150	1,601,000	9.17
Enzimas Celulas	0.122	4,446,000	542,000	3.11
Carb. Dioxide	0.000	0	0	0.00
TOTAL		1,742,075,579	17,455,000	100.00

A tabela 18 apresenta o custo anual com mão de obra, que faz parte do custo operacional. Esse custo, como dito anteriormente, foi calculado utilizando 1 operador por equipamento de grande porte com um gasto médio de \$34,5/h já contabilizado os impostos gerados pelo próprio software com base num salário de US\$15/h.

Tabela 18: Consumo anual de mão de obra.

Labor Type	Unit Cost (\$/h)	Annual Amount (h)	Annual Cost (\$)	%
Operator	34.50	31,649	1,092,000	100.00
TOTAL		31,649	1,092,000	100.00

No contexto de unidade autônoma, o bagaço representou 23,46% do custo de matéria prima. O custo com energia elétrica foi de \$3.305.758/ano (tabela 19). No contexto de unidade acoplada à unidade de etanol de primeira geração, podemos considerar que ela é auto-sustentável energeticamente, pois utiliza parte do bagaço residual para a geração elétrica. Com a economia de energia, o custo operacional reduz para US\$17.785.408/ano e o custo unitário para US\$1,45/kg de etanol na corrente de saída do processo. A integração energética das correntes de aquecimento e resfriamento pode oferecer outras opções para a redução do custo de produção através do melhor aproveitamento dessas utilidades. Esse processo demandou ainda um total de US\$1.217.000/ano de outras despesas. A tabela 20 mostra o resumo do custo operacional.

Tabela 19: Custo anual com utilidades

Utility	Annual Amount	Reference Units	Annual Cost (\$)	%
Electricity	33,057,582	kWh	3,305,758	76.12
Steam	47,622,477	kg	200,014	4.61
Cooling Water	3,979,474,148	kg	0	0.00
Chilled Water	2,093,093,749	kg	837,237	19.28
TOTAL			4,343,010	100.00

Ainda nesse contexto, podemos assumir que o bagaço tem custo zero. Com a utilização do bagaço residual de uma unidade acoplada, podemos ainda economizar US\$4.095.000/ano, reduzindo o custo operacional para US\$13.690.408/ano, obtendo um preço unitário de produção de etanol de US\$1,12, uma redução de 60% em relação ao custo unitário inicial de \$2,86. A tabela 21 mostra a participação de cada item no preço do etanol.

Tabela 20: Resumo do custo operacional.

Cost Item	\$
Raw Materials	17,455,000
Labor-Dependent	1,092,000
Laboratory/QC/QA	164,000
Consumables	1,053,000
Waste Treatment/Disposal	0
Utilities	4,343,000
Transportation	0
Miscellaneous	0
Advertising/Selling	0
Running Royalties	0
Failed Product Disposal	0

Tabela 21: Participação de cada item no preço do etanol.

Item	Custo anual (US\$)	Participação (%)	\$/kg de etanol
Bagaço	4.095.000,00	16,99%	0,33
Leveduras	3.619.000,00	15,01%	0,30
Outras MP	9.741.000,00	40,41%	0,79
Mão de obra	1.092.000,00	4,53%	0,09
Eletricidade	3.305.758,00	13,71%	0,27
Outras Utilidades	1.037.252,00	4,30%	0,08
Outros custos operacionais.	1.217.000,00	5,05%	0,10
Total:	24.107.010,00	100,00%	1,97

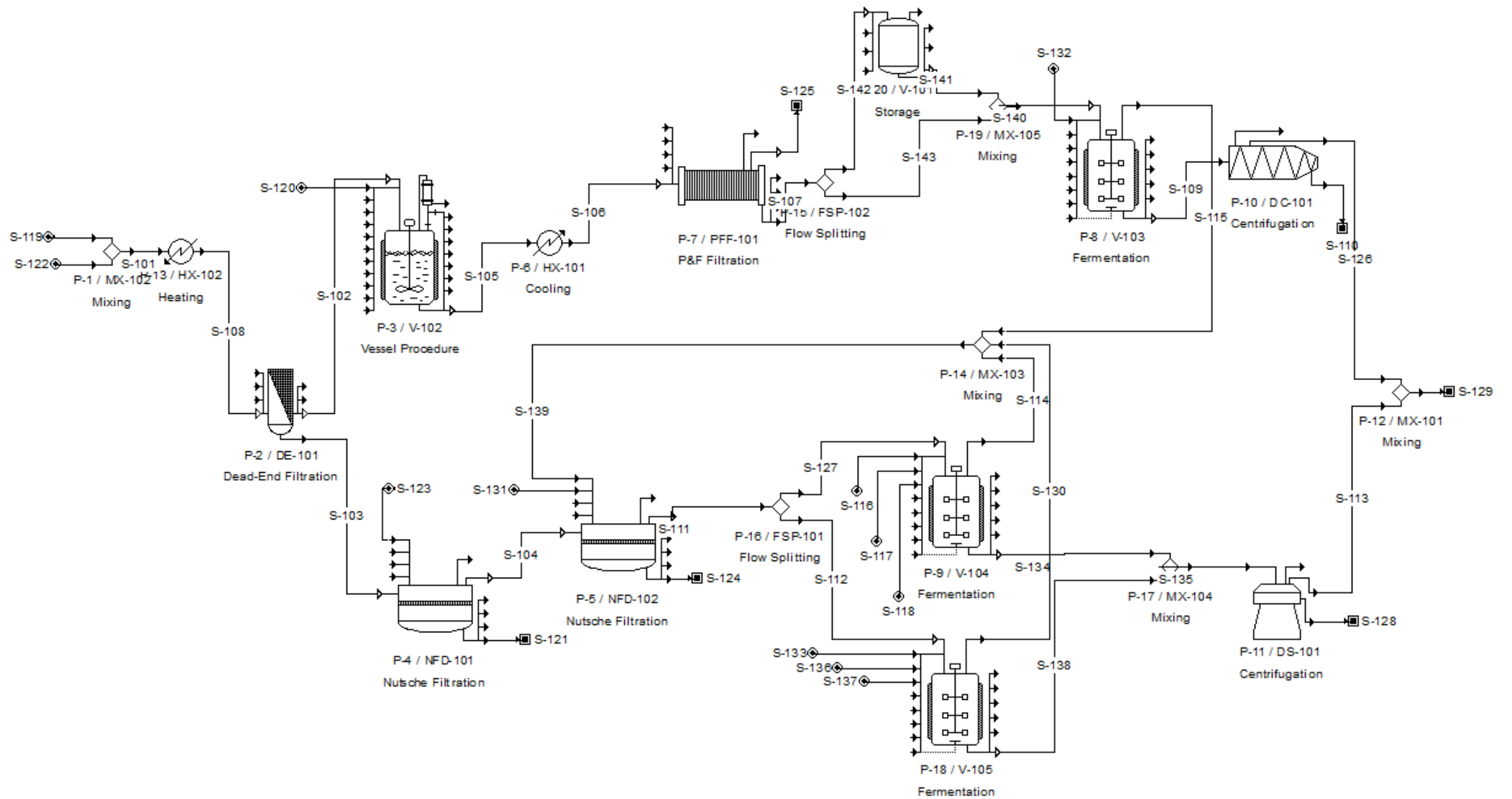


Figura 27: Fluxograma do processo de produção de etanol com pré-tratamento por hidrólise ácida e dois reatores para celulose.

Tabela 22: Legenda dos equipamentos do fluxograma.

Nome:	Tipo
DE – 101	<i>Dead end filter</i>
V – 101	<i>Receiver Tank</i>
V – 102	Reator Agitado
V – 103	Fermentador
V – 104	Fermentador
NFD – 101	Filtro Nutsche
NFD – 102	Filtro Nutsche
HX – 101	Trocador de calor
PFF – 101	<i>Plate & Frame Filter</i>
DC – 101	Centrífuga decantadora
DS – 102	Centrífuga <i>Disk Stack</i>
MX – 101	<i>Mixer</i>
HX – 102	Trocador de calor
MX – 104	<i>Mixer</i>
V – 105	Fermentador
MX – 103	<i>Mixer</i>
FSP – 102	<i>Flow Splitter</i>

Com a redução das dimensões dos equipamentos de *downstream*, mesmo com a adição de um reator e um tanque de estocagem, esse processo (figura 27) teve um investimento fixo de \$385.924.000, um aumento de apenas 5% em relação ao processo de referência do item 7.2. O investimento fixo detalhado se encontra na tabela 24. O resumo da avaliação econômica está na tabela 23.

Tabela 23: Resumo da avaliação econômica.

Investimento fixo	\$385.924.000
Custo operacional (un. Autônoma)	\$24.107.010,00/ano
Custo operacional (un. Acoplada)	\$13.690.408/ano
Total de etanol produzido	12.258.806kg/ano
Receita:	\$4.378.000/ano
Custo de produção unitário (\$/kg de etanol)	\$1,97/kg
Custo unitário (un. Acoplada)	\$1,12/kg
Margem bruta autônoma	-82,23%
Margem bruta acoplada	-68,75%
Retorno sobre investimento:	-9,6%
Tempo de retorno	Infinito

Tabela 24: Detalhes do investimento fixo do processo.

3A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost)	
1. Equipment Purchase Cost	63,443,000
2. Installation	27,026,000
3. Process Piping	22,205,000
4. Instrumentation	25,377,000
5. Insulation	1,903,000
6. Electrical	6,344,000
7. Buildings	28,549,000
8. Yard Improvement	9,516,000
9. Auxiliary Facilities	25,377,000
TPDC	209,741,000
3B. Total Plant Indirect Cost (TPIC)	
10. Engineering	52,435,000
11. Construction	73,409,000
TPIC	125,845,000
3C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC)	
TPC	335,586,000
3D. Contractor's Fee & Contingency (CFC)	
12. Contractor's Fee	16,779,000
13. Contingency	33,559,000
CFC = 12+13	50,338,000
3E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC)	
DFC	385,924,000

Para um estudo de integração energética, podemos analisar que os processos geraram 0,1kg de lignina por kg de bagaço em cada batelada. 1 kg de lignina tem um potencial de gerar 24MJ de energia, já o bagaço puro, úmido, tem capacidade de gerar 6,9MJ/kg. A lignina gerada como resíduo não seria capaz de substituir totalmente a utilização de bagaço na geração energética. No entanto, cada quilo de lignina gerada pode substituir 3,48kg de bagaço que antes era queimado nas caldeiras. Isso significa que a fabricação do etanol de 2ª geração pode utilizar o bagaço residual que não é queimado, e também pode substituir parte do bagaço queimado nas caldeiras para geração de energia elétrica e vapor, dando um melhor aproveitamento para a cana de açúcar usada, disponibilizando mais quantidade de matéria prima para a produção de etanol. A tabela 25 resume os resultados obtidos em todos os processos analisados.

Tabela 25: Comparação dos resultados entre os diferentes processos.

Item	Explosão de vapor	Pré-tratamento Ácido (2 reatores)	Pré-tratamento Ácido (3 reatores)
Investimento fixo	\$1.219.838.000	\$366.327.000	\$385.924.000
Custo operacional	\$225.882.690/ano	\$40.159.000/ano	\$24.107.010,00/ano
Total de etanol produzido	15.235.823kg/ano	14.878.209kg/ano	12.258.806kg/ano
Receita:	\$5.332.538/ano	\$5.207.373/ano	\$4.290.582/ano
Custo de produção unitário (\$/kg de etanol)	\$14,83	\$2,86	\$1,97/kg
Margem bruta	-97,6%	-87,0%	-82,20%
Retorno sobre investimento:	-18,1%	-35,8%	-5,13%
Tempo de retorno	Infinito	Infinito	Infinito
Economia de escala (investimento fixo)	N = 0,58	N = 0,52	--
Economia de escala (custo operacional)	N = 0,7	N = 0,58	--

Conclusões

Analizamos as duas tecnologias mais promissoras para a produção biotecnológica de etanol na plataforma bioquímica. O processo utilizando explosão de vapor se mostrou como um processo mais simples, já que elimina a etapa de deslignificação, etapa mais onerosa do processo com hidrólise ácida. Esse processo apresentou um melhor rendimento, produzindo 116kg de etanol por tonelada de bagaço. Porém, o uso de acetato de sódio para ajustar o pH para hidrólise enzimática aumenta os gastos com reagente. Apesar do menor tempo de processo permitir uma quantidade maior de bateladas anuais, o que resultou em uma receita maior, o custo operacional ainda foi muito alto. Esse alto custo operacional está relacionado aos grandes gastos com utilidades quando trabalhamos com altas temperaturas e pressões em grandes unidades industriais. Novos estudos devem ser feitos, principalmente levando em consideração a integração energética, para que esse processo apresente alguma competitividade.

No contexto geral, o pré-tratamento ácido apresentou uma melhor redução de custo unitário quando ampliamos a escala apesar do uso de NaOH na etapa de deslignificação ser muito onerosa. Essa tecnologia também apresenta um menor investimento fixo, diminuindo o tempo de retorno, e facilitando a implantação desse processo em grande escala. Apesar da proposta inicial desse trabalho ter sido apenas uma comparação econômica dos dois fluxogramas elaborados, diante dos resultados decepcionantes obtidos com a explosão de vapor, julgou-se necessário elaborar uma análise mais detalhada do processo com pré-tratamento ácido, que apresentou melhores resultados desde o início.

Foi possível obter 104 kg de etanol, aproximadamente 134L, para cada tonelada de bagaço alimentada no processo com um custo unitário de US\$2,86/kg sem considerar qualquer integração e reutilização. Já o mesmo processo quando analisado com o uso de diversos reatores, mas ainda sem nenhuma integração energética e reutilização de matéria prima, apresentou um custo unitário de US\$1,97/kg de etanol.

O processo analisado no contexto de unidade acoplada apresentou um resultado ainda melhor. Considerando a auto-sustentabilidade energética, o reaproveitamento das leveduras e o bagaço com custo zero, foi possível atingir um custo unitário de US\$1,12/kg de etanol gerado.

Um custo ainda muito superior a realidade brasileira, onde o litro de etanol é vendido pelo usineiro a uma média de R\$0,72.

Com base nos dados, esse processo se mostra ainda como inviável nas condições estudadas. São necessárias ainda muitas pesquisas principalmente no contexto de biorrefinaria, que é aonde o etanol de 2ª geração realmente apresentará os valores mais competitivos.

Devido à natureza preliminar desse estudo econômico, feito somente com base nos estudos tecnológicos, os valores reais podem apresentar variações superiores aos 30% esperado de uma análise desse tipo. Seus resultados não devem servir de base para implementação de nenhuma unidade de produção, já que o retorno sobre o investimento foi negativo, resultando em um tempo de retorno infinito.

Referências bibliográficas

- Andrietta, M. G. S.; Steckelberg, C.; Andrietta, S. R. Biotanol – *Brasil, 30 anos na vanguarda*. Multi-Ciência: Revista Interdisciplinar dos Centros e Núcleos da Unicamp, v. 7, p. 1-16, 2006.
- ANP. (2009). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*.
- Betancur, G. J. V. (2005) *Avanços em biotecnologia de hemicelulose para produção de etanol por Pichia stipitis*. Dissertação de mestrado, Escola de Química da UFRJ, Rio de Janeiro.
- Betancur, G. J. (2006). *Otimização da Hidrólise Ácida da Fração Hemicelulósica do Bagaço de Cana Visando a Obtenção de Hidrolisados com Alto Conteúdo de Xilose para a Produção de Etanol por Via Biotecnológica*.
- BNDES e CGEE. (Novembro de 2008). *Bioetanol de Cana de Açúcar - Energia para o Desenvolvimento Sustentável*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Cabral, J. C., Silva, J. P., & Roberto, I. C. (2009). *INFLUÊNCIA DO pH NA PRODUÇÃO DE ETANOL POR Pichia stipitis*. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Departamento de Biotecnologia.
- Castro, A. M., *Produção e propriedades de celulases de fungos filamentosos, obtidas a partir de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar (Saccharum spp.)* Tese de Mestrado, 2006, EQ/UFRJ
- Canilha, L. ; Milagres, A.M.F. ; Silva, S.S. ; Almeida E Silva, J.B. ; Almeida Felipe, Maria Das Graças ; Rocha, G.J.M. ; Ferraz, A.L. ; Carvalho, W. . *Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: Uma estratégia de desconstrução da fibra vegetal*. Revista Analytica, Brasil, v. 44, p. 48 - 54, 31 jan. 2010.
- Cardoso, D. (11 de Abril de 2006). Alcool é a solução para a indústria química. *Gazeta Mercantil*, 4.
- CEC. California Energy Commission. *Alcohol fuels from biomass - Assesment of production technologies*. CEC, 2007. 127 p.
- CENBIO - CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. 2002. *Estado da Arte da Gaseificação*. São Paulo, Centro Nacional de Referência em Biomassa. Setembro de 2002.
- Chauvel, A., Fournier, G., & Raimbault, C. (2003). *Manual of Process Economic Evaluation*. Paris, França: TECHNIP.
- Cortez, L. A. B.; Lora, E. S. (Ed.). *Biomassa para Energia*. Campinas: UNICAMP, 2008.
- Costa, A. L. (2001). *O valor do dinheiro na França*. Acesso em 02 de Agosto de 2010, disponível em http://antonioluizcosta.sites.uol.com.br/moeda_fra.htm

Dabdoub, M. (Abril de 2007). *Biodiesel em ascensão*. Acesso em Julho de 2010, disponível em Pesquisa FAPESP: <http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=3200&bd=1&pg=1>

Damaso, M.C.T.; Castro, A.M.;Andrade, C.M.M.C. & Pereira Jr., (2004). Applications of xylanase from *Thermomyces lanuginosus* IOC-4145 for enzymatic hydrolysis of corncob and sugarcane bagasse. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.113-116, 1003-1112.

Faaij, André & Domac, Julije. “*Emerging international bio-energy markets and opportunities for socio-economic development*”. *Energy for Sustainable Development*, v. X, n. 1. p. 7-19, 2006.

Ferreira, V.; Nolasco, P. C. Castro, A. M.; Silva, J.N.C.; Souza, A. S.; Damaso, M.C.T. & Pereira Jr. , N.(2006) . Evaluation of cell recycle on *Thermomyces lanuginosus* Xylanase A Production by *Pichia pastoris* GS 115. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.129-13, 226-233.

GENENCOR® 2007. *Ahead of the Curve. ACCELLERASET™ 1000 Enzyme Can Fast-Forward Biomass Process Development and Shorten the Time to Commercial Scale*, outubro, 2007.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 12, p. 504-517, 2008.

Goldemberg, J. (1999). *The alcohol program*. *Energy Policy*.

Grabowski, P. *Biomass thermochemical conversion: OBP efforts. Office of Biomass Program*. Washington, 2004.

Graf, A.; Koehler, T. *Oregon cellulose-ethanol study: An evaluation of the potential for ethanol production in Oregon using cellulose-based feedstocks*. Oregon Office of Energy, June, 2000.

Hamelinck, C., Hooijdonk, G. Faaij, A.; *Ethanol from Lignocellulosic Biomass:Technoeconomic Performance in Short-,Middle-and Long-Term; Biomass & Bioenergy*. Vol. 28, n. 4, p. 384-410, 2005.

Hamelinck, C. N. et al. “Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long-term”. *Biomass and Bioenergy*, v. 28 (4), 2005.

Heaton, C. (1995). *Introduction to Industrial Chemistry*. Blackie Academic & Professional.

Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., & Tiffany, D. (2006). *Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels*.

Kamm B, G. P. (2006). *Biorefinery industrial processes and products*.

Kaupp A.; Goss, J.R, “*State-of-the-Art for small Gas Producer-Engine Systems*”, Final report to USDA, Forest Service (1984).

Kwant, K. W.; Knoef, H. *Status of Gasification in countries participating in the IEA and GasNet activity*. IEA Bioenergy, Agosto 2004.

Laser, M.; Schulman, D.; allen, S.G.; lichwa, J.; antal jr, M.J.; Lynd, L.R. *A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol*. *Bioresource Technology*, v. 81, pp. 33-44, 2002.

Loh, H. P. (2002). *Process Equipment Cost Estimation*.

Lopes, M. B. (2009). Análise dos canais de distribuição do etanol carburante brasileiro: um estudo exploratório. São Carlos, SP.

Lora, E. S. "Thermodynamics limits for the production of ethanol and electricity from sugarcane". *Zuckerindustrie*, v. 131 (11), 2006.

Lynd, L. R. et al. "Likely features and costs of mature biomass ethanol technology". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 57/58, 1996.

Lynd, L. R. *Tomorrow's biomass refineries*. Apresentado no "XXVII Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals", Golden, Colorado, 2005.

Macedo, I. C. et al. "Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugar cane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020". *Biomass and Bioenergy*, v. 32 (4), 2008.

Macedo, I.C.; Leal, R.L.V.; Walter, A.; Seabra, J.E.A. *Geração de energia elétrica e de gás de síntese a partir de gaseificação de biomassa*. FUNCAMP/UNICAMP-NIPE/LH2 e PETROBRÁS/CENPES-FINEP. Novembro de 2006.

Martini, P.R.R. *Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos*, 2009, tese de mestrado, UFSM/QUÍMICA.

Mesquita, M. B., & Cruz, J. C. (Abril de 2009). *Projeto de uma Planta de Produção de Celulases*.

Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y.Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. *Bioresource Technology*, v. 96, pp. 673-686, 2005.

Neves, C. d. (1990). *Projetos Empresariais e Públicos. Técnicas de Análise e Previsão de Mercado*. SP, Brasil: Editora Atlas.

Neto, O. B. (2009). *Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração)*, 2009, tese de mestrado Engenharia de Sistemas -Escola Politécnica da USP.

OPET. Organisations for the Promotion of Energy Technologies. Review of Finnish biomass gasification. Disponível em: <<http://www.gastechnology.org>>. Acesso em: 20 jun. 2008.

Pan, X. et al. *Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 90, p. 473-481, 2005.

Pasquini, D. et al. *Extraction of lignin from sugar cane bagasse and Pinus taeda wood chips using ethanol-water mixtures and carbon dioxide at high pressures*. *The journal of Supercritical fluids*, n.36, p. 31-39, 2005.

PANDEY, A., SOCCOL, C., NIGAM, P., & SOCCOL, V. (2006). Biotechnological potential of agro-industrial residues: Sugarcane Bagasse. *Bioresource Technology*, 74, 69-80.

Pereira Jr, N., Bon, E. P., & Ferrara, M. A. (2008). *Tecnologia de Bioprocessos*. Rio de Janeiro.

Pereira Jr, N., Couto, M. A., & Santa Anna, L. M. (2008). *Biomass of Lignocellulosic Composition For Fuel Ethanol Production Within The Context of Biorefinery*. Rio de Janeiro.

Peters, M. S., & Timmerhaus, K. D. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers* (4a edição ed.). McGraw-Hill.

Rauch, R., Hofbauer, H., *Wirbelschicht-Wasserdampf-Vergasung in der Anlagen Gussing: Betriebserfahrungen aus zwei Jahren Demonstrationsbetrieb*, 9 Internationale Fachtagung "Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe", 4-5 september 2003, Freiberg, Deutschland.

Ribeiro, Ricardo da Silva. *Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas*. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas)-Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

Sánchez, O. J.; Cardona, C. A. *Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks*. *Bioresource Technology*, n.98, p. 5270-5295, 2008.

Scandiffio, M. I. (s.d.). Etanol: riqueza nacional adormecida. *Com Ciência*.

Schlittler, L. A. (2006). *Engenharia de um Bioprocesso para a Produção de Etanol de Bagaço de Cana*.

Seabra, J. E. A. & Macedo, I. C. *Demanda de energia para a produção de PHB a partir do açúcar da cana*. Relatório preparado para PHB Industrial S.A., Campinas, 2006.

Seabra, J. E. A. *Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil*. 2008. 288 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

Sousa, M. F. B. *Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana e sua conversão em insumos químicos pelo processo "Organosolv"*. 1984. 117 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.

Souza, S. A. V. "Disponibilidade e uso de água no Brasil: irrigação". In: MACEDO, I. C. (org.). *A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade*. São Paulo: Unica, 2005a.

Sendelius, J. (2005). *Steam Pretreatment Optimisation for Sugarcane bagasse in Bioethanol Production*. Sweden: Department of Chemical Engineering, Lund University.

UNICA. (2007). *Produção e uso do Etanol Combustível no Brasil: respostas às questões mais freqüentes*. . São Paulo.

Wyman, C. E. *Handbook on bioethanol: production and utilization*. Applied Energy Technology Series. Washington: Taylor & Francis, 1996.