

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR *Reynaldo*  
*Palacios Bereche* ..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM *21/07/11*  
.....  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Autor: Reynaldo Palacios Bereche

**Modelagem e integração energética do processo  
de produção de etanol a partir da biomassa de  
cana-de-açúcar**

Campinas, 2011.

115/2011

Reynaldo Palacios Bereche

# **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Orientador: Silvia Azucena Nebra de Pérez

Campinas  
2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P171m Palacios Bereche, Reynaldo  
Modelagem e integração energética do processo de  
produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-  
açúcar / Reynaldo Palacios Bereche. --Campinas, SP:  
[s.n.], 2011.

Orientador: Silvia Azucena Nebra de Pérez.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Álcool. 2. Cana-de-açúcar. 3. Hidrólise  
enzimática. 4. Energia elétrica e calor - Cogeração. 5.  
Energia - Consumo. I. Nebra de Pérez, Silvia Azucena.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and energy integration of the ethanol production  
process from sugarcane biomass

Palavras-chave em Inglês: Ethanol, Sugarcane, Enzymatic hydrolysis, Electric  
and heat energy - Cogeneration, Energy - Consumption

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Aparecida Silva, Carlos Eduardo Vaz Rossell,  
Joaquim Eugênio Abel Seabra, Marcelo Modesto da Silva

Data da defesa: 21-07-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

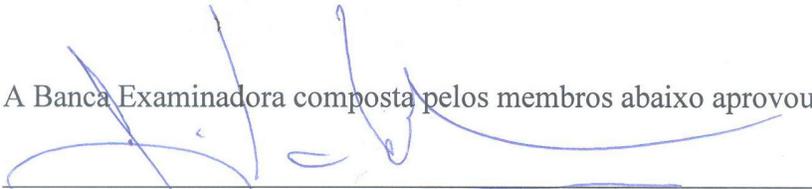
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA**

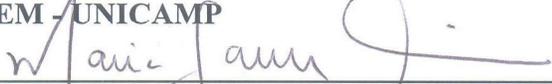
**TESE DE DOUTORADO**

**Modelagem e integração energética do processo  
de produção de etanol a partir da biomassa de  
cana-de-açúcar**

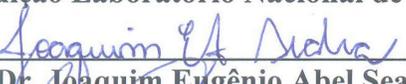
Autor: Reynaldo Palacios Bereche  
Orientador: Silvia Azucena Nebra de Pérez

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez, Presidente**  
Instituição FEM - UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dra. Maria Aparecida Silva**  
Instituição FEQ - UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell**  
Instituição Laboratório Nacional de Tecnologia do Bioetanol - CTBE

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Joaquim Eugênio Abel Seabra**  
Instituição FEM - UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Marcelo Modesto da Silva**  
Instituição CECS - UFABC

Campinas, 21 de julho de 2011

Dedico este trabalho aos meus pais.

## Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer algumas pessoas com as que tive o prazer de conviver e que foram sem dúvida fundamentais para a realização deste estudo:

Primeiramente à Prof<sup>a</sup>. Silvia Nebra, minha orientadora pela orientação, ensinamento, acompanhamento, dedicação, confiança e amizade.

Aos meus pais, Reynaldo e Teresa e a minha irmã Milagros pelo apoio e paciência.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Aparecida Silva, pelo apoio, confiança, orientações e ensinamento.

Ao Dr. George Moraes, ao Dr. Carlos Rossell e ao Prof. Dr. Joaquim Seabra pelo apoio e valiosas contribuições para a compreensão e realização do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Adriano Ensinas e ao Prof. Dr. Marcelo Modesto, pelas contribuições para a realização deste trabalho pelo acompanhamento e amizade.

A Marina Dias, a Tassia Junqueira e a Sarita Rabelo pelas valiosas orientações, pelo ensinamento e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Jorge Llagostera, meu co-orientador pelo acompanhamento e orientação.

Ao Dr. Juan Harold Sosa Arnao e a Equipálcool pelo apoio para a realização de um estágio na Usina Colombo III para levantamento de dados.

Aos engenheiros e técnicos da usina Colombo III em especial ao Sr. Hélio Pavani, ao Sr. Gleison Mendonça e ao Eng. Eduardo Maggio.

Aos professores do curso pelo aprendizado através das diferentes disciplinas, entre eles de maneira especial à Prof<sup>a</sup>. Araí Pécora, ao Prof. Caio Glauco Sánchez, ao Prof. Waldir Bizzo e ao Prof. Arnaldo Walter.

Aos meus professores da Universidade Nacional de Ingeniería em Lima-Péru pelo ensinamento e motivação à pesquisa em especial ao Prof. Walter Galarza, ao Prof. Gino Venegas e ao Prof. Guillermo Lira.

À Cristiane Marcondes, pelo companheirismo, apoio e paciência nestes últimos anos.

Aos meus amigos e companheiros da sala: Mauro, Pedro, Raúl, Arno, Laís, Bruno, Lourival e João.

A meus amigos da Unicamp, em especial a Cinthia, Andrea, Juan, Glauber, Juliana, Mariana, Maria Fernanda, Alex, Jonathan, Gustavo, Herculano, Luiz, Fernanda, Thiago, Edwin, Maribel, Paola e Ruth.

A algumas pessoas especiais: Renata, Lalo, Tete, Rodrigo, Carlos, Ivan, Ruth, Talia, Soraya, Pipoquinha, Edileide, Richard, Sonia, Fernando, Yulios, Daniela, Ludwig, José Luis, Dennis, José, Alina, Ruben e Lucila, pela amizade e companheirismo.

À CAPES pelo suporte financeiro

Finalmente a todos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste projeto, os meus sinceros agradecimentos.

*Não dê as costas a possíveis futuros antes de ter certeza de que não tem  
nada a aprender com eles.  
Você está sempre livre para mudar de idéia e escolher um futuro, ou  
um passado diferentes.*

*Lembre-se de onde veio, para onde vai, e por que você criou a  
confusão em que se meteu para começar*

(Richard Bach)

## Resumo

A produção de etanol a partir da hidrólise enzimática do bagaço e eventualmente da palha se apresenta como uma alternativa de grande interesse, uma vez que permite ampliar significativamente a produção sem necessidade de aumentar a área plantada de cana. Não obstante, a introdução da hidrólise se apresenta como um verdadeiro desafio uma vez que o bagaço é o combustível do processo atual e ao mesmo tempo é matéria prima para o novo. Assim, o presente estudo tem como objetivo elaborar propostas de integração energética, e realizar avaliações do potencial de incremento da produção de etanol do processo integrado. Para este fim foi utilizado o simulador Aspen Plus<sup>®</sup> como ferramenta de análise e o método Pinch-Point para realizar a integração energética. Um estudo foi realizado com a finalidade de verificar se as propriedades das substâncias envolvidas no processo são calculadas apropriadamente pelo simulador. O sistema de cogeração também foi modelado no simulador e depois inserido na modelagem do processo de produção. Em uma primeira análise foi modelado o processo de produção de etanol por hidrólise enzimática inserido no processo convencional considerando o arranjo (*layout*) usual das usinas sucroalcooleiras hoje. Os resultados desta análise foram modestos apresentando um incremento na produção de etanol de 9,7%, o que indicou que mudanças que visem à otimização do sistema em termos de uso de energia devem ser realizadas no processo tradicional. Em um segundo estudo foi avaliado o potencial de produção de etanol considerando a integração térmica das correntes do processo, utilizando o método Pinch Point, e visando a minimização do consumo de utilidades quentes e frias. Este segundo estudo apresentou melhores resultados, atingindo um incremento na produção de etanol de 22,4% quando são consideradas membranas para a concentração do licor de glicose obtido no processo de hidrólise.

*Palavras Chave:* etanol; cana de açúcar, hidrólise enzimática, integração térmica

## **Abstract**

Ethanol production process by enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse and eventually from sugarcane trash presents itself as an interesting alternative since to it allows a significant ethanol production increase without needing to increase the planted area. The introduction of the hydrolysis process is a true challenge, since bagasse is the fuel of the current process while it is raw material for the hydrolysis process. Thus, the aim of this study is to accomplish proposals for energy integration of processes and to assess the ethanol production potential from the hydrolysis process integrated to the conventional process. Simulator Aspen Plus was used as analysis tool and Pinch-Point method was applied in order to perform the thermal integration of the system. A study of properties was carried out to verify the simulator accuracy in property calculations. The cogeneration system was modeled in the simulator and after, it was inserted into the modeling of the ethanol production process. In a first analysis the enzymatic hydrolysis process inserted in the conventional process, considering the current configuration of sugarcane mills today, was modeled. The results of this preliminary study were modest obtaining an ethanol production increase of 9,7%, which indicates that changes in conventional production process should be done. These changes should improve and optimize the system in terms of energy use. In a second analysis the potential of ethanol production was evaluated, considering the heat integration of process streams using the Pinch Point method. This method aims to minimize the consumption of hot and cold utilities in the integrated system. This second analysis presented better results, obtaining an ethanol production increase of 22,4% when the concentration of glucose liquor is accomplished by a membrane system.

*Key Words:* ethanol, sugarcane, enzymatic hydrolysis, thermal integration

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama de blocos genérico para produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica. Fonte: Cardona e Sanchez (2006).....	8
Figura 2.2: Diagrama de fluxos da planta de explosão a vapor contínua .....	13
Figura 2.3: Mecanismo de ação das enzimas celulase. Fonte: Dominguez, (2003) .....	22
Figura 2.4: Seqüência das reações enzimáticas pela fermentação alcoólica de carboidratos endógenos (glicogênio e trealose) ou exógenos (sacarose e maltose). Fonte: Lima et al. (2007) .	28
Figura 2.5: Resfriamento da fermentação a partir de um sistema de refrigeração por absorção H <sub>2</sub> O/LiBr. Fonte: Amorim et al. (2010) .....	31
Figura 2.6: (a) Sistema típico de resfriamento por ejetores; (b). Diagrama do ejetor. Fonte: Adatação de Chunnanond e Aphornratana, (2003).....	32
Figura 2.7: Esquema do sistema de fermentação extrativa a vácuo. Fonte: UNICAMP, (2006) ..	34
Figura 2.8: Esquema dos processos de fermentação e destilação no processo de fermentação contínua integrada com pervaporação segundo O'Brien et al. (2000).....	35
Figura 2.9: Configuração convencional das colunas de destilação para produção de AEHC. Fonte: Meirelles (2006) .....	43
Figura 2.10: Fluxograma do processo de destilação duplo efeito em Hysys. Fonte: Dias (2008).	45
Figura 2.11: Configuração de destilação de triplo efeito. Fonte: Junqueira (2010) .....	46
Figura 2.12: Fluxograma do processo de destilação em múltiplo efeito Split-Feed – Configuração básica. Fonte: Martins et al. (2009) .....	47
Figura 2.13: Fluxograma do processo de destilação em múltiplo efeito Split-Feed – Configuração alternativa. Fonte: Martins et al. (2009) .....	48
Figura 2.14: Fluxograma do processo de desidratação de etanol de demonstração com membrana Siftek. Fonte: Olivério et al. (2010b).....	54
Figura 3.1: Diagrama dos sistemas de cogeração. Configuração A e B .....	57
Figura 3.2: Diagrama da caldeira de geração vapor no simulador Aspen Plus ®. ....	63

Figura 3.3: Diagrama do sistema de cogeração Configuração A, nível de pressão N1 em Aspen Plus ® .....	68
Figura 3.4: Diagrama do sistema de cogeração Configuração A, para os níveis de pressão N2 e N3 em Aspen Plus ® .....	69
Figura 3.5: Excedente de bagaço para os níveis de pressão N1, N2 e N3 para a configuração A – Turbinas de contrapressão. ....	71
Figura 3.6: Diagrama do sistema de cogeração Configuração B, para os níveis de pressão N2 e N3 em Aspen Plus ® .....	72
Figura 3.7: Resultados – Energia elétrica excedente .....	74
Figura 4.1: Esquema do processo de produção de etanol.....	85
Figura 4.2: Fluxograma das operações de limpeza e extração no simulador Aspen Plus ®. ....	87
Figura 4.3: Fluxograma das operações do tratamento do caldo no simulador Aspen Plus ®. ....	90
Figura 4.4: Esquema do primeiro estágio do evaporador de múltiplo efeito em Aspen Plus ®....	94
Figura 4.5: Fluxograma do sistema de evaporação de múltiplo efeito e da preparação do mosto em Aspen Plus ® .....	96
Figura 4.6: Fluxograma do processo de fermentação em Aspen Plus ® .....	99
Figura 4.7: Fluxograma do processo de destilação e retificação em Aspen Plus ® .....	104
Figura 4.8: Fluxograma do processo de destilação extrativa com monoetileno glicol em Aspen Plus ® .....	108
Figura 4.9: Fluxograma do sistema de cogeração em Aspen Plus ® para o caso considerado ...	111
Figura 5.1: Fluxograma do processo de hidrólise enzimática com pré-tratamento por explosão a vapor em Aspen Plus .....	129
Figura 5.2: Alimentador de três tambores ( <i>three drum feeder</i> ) .....	130
Figura 5.3: Processo de produção de etanol: Processo de hidrólise integrado ao processo convencional .....	137
Figura 5.4: Fluxograma do processo de hidrólise enzimática integrado ao sistema de cogeração em Aspen Plus ® .....	138
Figura 5.5: Fluxograma do sistema de concentração de licor de glicose em Aspen Plus.....	141

Figura 5.6: Esquema ilustrativo entre osmose, equilíbrio osmótico e osmose reversa. Fonte Baker (2004).....	143
Figura 5.7: Aumento na produção de etanol (%) para os casos avaliados.....	157
Figura 5.8: Excedente de energia elétrica para os casos avaliados (kWh/t cana).....	158
Figura 5.9: Balanço de bagaço (kg/t cana) para o os casos de concentração de licor de glicose em sistema de evaporação .....	159
Figura 5.10: Balanço de bagaço (kg/t cana) para o os casos de concentração de licor de glicose em sistema de membranas .....	159
Figura 6.1: Construção da curva composta fria. Fonte: Westphalen (1999). .....	165
Figura 6.2: Curvas compostas, quente e fria.....	166
Figura 6.3: Metas de energia: $Q_{cmin}$ e $Q_{hmin}$ .....	166
Figura 6.4: Divisão do processo pelo ponto Pinch .....	167
Figura 6.5: Correntes e intervalos de temperatura.....	169
Figura 6.6: Cascata térmica: Inicial e recalculada .....	170
Figura 6.7: Construção da GCC. Fonte: Westphalen (1999).....	171
Figura 6.8: Representação de evaporadores no diagrama T-H: (a) Um efeito, (b) Dois efeitos, (c) Três efeitos, (d) Três efeitos com extração. Fonte: Westphalen (1999); Westphalen e Wolf Maciel (2000).....	172
Figura 6.9: Integração energética de evaporadores. Fonte: Westphalen (1999).....	173
Figura 6.10: Curvas Compostas para as correntes do processo excluindo os sistemas de evaporação - Caso V. (Figura gerada no Aspen Energy Analyzer, 2011) .....	177
Figura 6.11: Grande Curva Composta para as correntes do processo excluindo os sistemas de evaporação - Caso V. (Figura gerada no Aspen Energy Analyzer, 2011) .....	177
Figura 6.12: Sistema de evaporação superposto à GCC do processo – Caso V .....	179
Figura 6.13: Potencial de sangrias de vapor vegetal – Caso V .....	180
Figura 6.14: Curvas compostas finais para o Caso V .....	181
Figura 6.15: Grande Curva Composta final para o Caso V .....	181

Figura 6.16: Gráfico comparativo do etanol anidro produzido, o excedente de eletricidade e o bagaço para hidrólise para todos os casos avaliados. ....	191
Figura 6.17: Gráfico comparativo do vapor gerado (kg/t cana) para cada caso avaliado .....	192
Figura B.1: Temperatura de ebulição para soluções de sacarose pura (a 1atm). (a) valores por “default” do simulador Aspen Plus ®; (b) Le Maguer (1992); (c) Starzak e Mathlouthi (2006)	232
Figura B.2: Comparação da temperatura de ebulição para a solução água-sacarose calculada com os modelos NRTL e UNIQUAC e dados experimentais da literatura.....	234
Figura B.3: Temperatura de ebulição da solução água-sacarose pura (a 0,1993bar) (b) LeMaguer (1992); (c) Starzak e Mathlouthi (2006).....	235
Figura B.4: Comparação da temperatura de ebulição calculada com os modelos NRTL-RK e UNIQUAC com dados da literatura.....	235
Figura D.1 Curvas de potência para agitador de lâmina curvada (curved blade) e agitador tipo pitched blade. Fonte: Holland e Chapman (1966).....	260
Figura D.2 Agitador tipo pitched blade 45° Fonte: General Lab Supply (2011).....	260
Figura D.3 Viscosidade aparente em função do tempo de hidrólise. Fonte: Pereira et al. (2010)	261

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Dados gerais para a simulação dos sistemas de cogeração.....	58
Tabela 3.2: Composição da fibra (em g/100g de substância seca) .....	60
Tabela 3.3: Especificações para os componentes da caldeira.....	65
Tabela 3.4: Especificações para desuperaquecedores (atemperadores), desaerador, processo e condensador .....	67
Tabela 3.5: Resultados da simulação - Configuração A - Entradas e saídas do sistema.....	70
Tabela 3.6: Resultados da simulação - Configuração B - Entradas e saídas do sistema .....	73
Tabela 3.7: Resultados da simulação em Aspen Plus. Resultados da caldeira e do ciclo a vapor – Configuração A.....	75
Tabela 3.8: Resultados da simulação em Aspen Plus. Resultados da caldeira e do ciclo a vapor – Configuração B.....	76
Tabela 4.1: Composição típica média da cana entregue nas usinas para diferentes países (em kg/100 kg de cana).....	80
Tabela 4.2: Composição da cana que entregue à usina adotada neste estudo.....	80
Tabela 4.3: Componentes definidos no simulador Aspen Plus ® para a simulação do processo de produção de etanol.....	82
Tabela 4.4: Composição da cana-de-açúcar especificada no simulador Aspen Plus ®.....	83
Tabela 4.5: Parâmetros do processo - Cana processada .....	86
Tabela 4.6: Parâmetros adotados para os sistemas de limpeza, preparo e extração .....	88
Tabela 4.7: Parâmetros adotados nas operações do tratamento do caldo .....	93
Tabela 4.8: Parâmetros adotados nas operações de concentração do caldo e preparo do mosto...	97

Tabela 4.9: Conversões consideradas para as reações no fermentador .....	101
Tabela 4.10: Parâmetros adotados para o processo de fermentação.....	102
Tabela 4.11: Parâmetros adotados para o processo de destilação.....	106
Tabela 4.12: Parâmetros adotados para o processo de desidratação com monoetilenoglicol.....	109
Tabela 4.13: Parâmetros adotados no sistema de cogeração .....	112
Tabela 4.14: Resultados da simulação – Produtos e subprodutos da usina.....	113
Tabela 4.15: Resultados da simulação – Consumo de vapor.....	115
Tabela 4.16: Resultados da simulação – Balanço de bagaço.....	117
Tabela 5.1: Composição química da palha de cana-de-açúcar .....	123
Tabela 5.2: Análise imediata de amostras do palha de cana reportadas por vários autores .....	124
Tabela 5.3: Potencial de depósitos (fouling) em função dos índices de cinzas JdeK e DOE.....	127
Tabela 5.4: Novos componentes adotados no simulador para o processo de hidrólise enzimática .....	128
Tabela 5.5: Conversões adotadas no reator de pré-tratamento .....	131
Tabela 5.6: Conversões no reator de hidrólise, para diferentes concentrações de sólidos solúveis no reator.....	135
Tabela 5.7: Resultados da simulação – Produtos e subprodutos para os casos avaliados considerando Sistema de Evaporação de 5 efeitos para concentração do licor de glicose.....	145
Tabela 5.8: Bagaço, palha e torta de lignina para o sistema de cogeração – Considerando concentração do licor de glicose em sistema de evaporação de 5 efeitos.....	147
Tabela 5.9: Consumo de vapor para os casos avaliados – Considerando concentração do licor de glicose em sistema de evaporação de 5 efeitos.....	148
Tabela 5.10: Geração e consumo de energia elétrica no sistema- Considerando concentração de licor de glicose em evaporador de 5 efeitos.....	149
Tabela 5.11: Resultados da simulação – Produtos e subprodutos para os casos avaliados considerando concentração do licor de glicose por membranas.....	151
Tabela 5.12: Bagaço, palha e torta de lignina para o sistema de cogeração – Considerando concentração do licor de glicose por sistema de membranas .....	153

Tabela 5.13: Consumo de vapor para os casos avaliados – Considerando concentração do licor de glicose por sistema de membranas .....	154
Tabela 5.14: Geração e consumo de energia elétrica no sistema- Considerando concentração do licor de glicose por sistema de membranas .....	155
Tabela 6.1: Correntes frias.....	164
Tabela 6.2: Dados para quatro correntes de processo.....	168
Tabela 6.3: Balanço de entalpia em cada intervalo .....	169
Tabela 6.4: Correntes adotadas para a integração energética excluindo os sistemas de evaporação para o Caso V: Concentração de licor de glicose por sistema de evaporação e 10% de concentração de sólidos no reator de hidrólise.....	175
Tabela 6.5: Cargas térmicas finais para cada corrente do processo para os casos V e VI.....	183
Tabela 6.6: Metas de consumo de utilidades e sangrias de vapor vegetal otimizadas .....	184
Tabela 6.7: Produtos e subprodutos para os casos integrados energeticamente.....	187
Tabela 6.8: Bagaço, palha e torta de lignina para o sistema de cogeração .....	187
Tabela 6.9: Geração e consumo de energia elétrica no sistema para os casos termicamente integrados.....	189
Tabela 6.10: Casos adotados neste estudo.....	191
Tabela B.1: Parâmetros para o modelo UNIQUAC segundo LeMaguer (1992).....	233
Tabela B.2 Parâmetros para o modelo UNIQUAC segundo Starzak e Mathlouthi (2006).....	233
Tabela B.3: Composição dos sólidos solúveis do caldo de cana-de-açúcar .....	236
Tabela B.4: Sólidos solúveis adotados na solução técnica de sacarose.....	237
Tabela B.5: Constantes para Eq. (B.3), (B.4) e (B.5) .....	239
Tabela B.6 Coeficientes da Eq. (B.9). Os coeficientes $a_i$ são calculados com a seguinte relação: $a_i = b_i + c_i(T) + d_i(T)^2$ .....	244
Tabela B.7: Composição do bagaço para o caso base .....	247
Tabela B.8: Resultados do PCS do bagaço (ww = 50% b.u.).....	249
Tabela D.1 Valores de mcorreia para diferentes largos de correia .....	257

Tabela D.2 Capacidade horizontal dos transportadores de bagaço ..... 257

## Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas

### *Letras Latinas*

<b>a</b>	Parâmetro de interação binária do modelo UNIQUAC	
<b>C<sub>p</sub></b>	Calor específico a pressão constante	[kJ/kg °C]
<b>CP</b>	Capacidade calorífica	[kW/°C]
<b>D</b>	Diâmetro	[m]
<b>F</b>	Força	[kN]
<b>g</b>	Aceleração da gravidade	[m/s <sup>2</sup> ]
<b>h</b>	Entalpia específica	[kJ/kg]
<b>H</b>	Altura	[m]
<b>H</b>	Fluxo de entalpia	[kW]
<b>H</b>	Altura	[m]
<b>hf</b>	Perda de carga por fricção	[m]
<b>L</b>	Comprimento	[m]
<b>L</b>	Comprimento	[m]
<b>M</b>	Massa	[kg]
<b><math>\dot{m}</math></b>	Fluxo mássico	[kg/s]
<b>N</b>	Velocidade rotacional	[rpm]
<b>N<sub>p</sub></b>	Número de potência	
<b>p</b>	Pressão	[bar]
<b>P</b>	Potência	[kW]
<b>pKa</b>	Constante de dissociação ácida na escala logarítmica	

<b>Pz</b>	Pureza	[%]
<b>R</b>	Parâmetro relativo de van der Waals de volumen	
<b>Q</b>	Parâmetro relativo de van der Waals de área superficial	
<b>T</b>	Temperatura	[°C]
<b>TS</b>	Grau de agitação	
<b>U</b>	Velocidade	[m/s]
<b>Q</b>	Fluxo de calor	[kW]
$\dot{Q}$	Fluxo volumétrico	[m <sup>3</sup> /s]
<b>x</b>	Fração mássica	
<b>V</b>	Velocidade	[m/s]

### *Letras Gregas*

$\Delta$	Varição	
$\gamma$	Peso específico	[N/m <sup>3</sup> ]
$\eta$	Eficiência	[%]
$\mu$	Fator de atrito	
$\mu$	Viscosidade dinâmica	[Pa.s]
$\rho$	Densidade	[kg/m <sup>3</sup> ]

### *Superescritos*

**E** - excesso

### *Subscritos*

**0** – condições de eferência

**a** - alternador

**a** - agitador

**B** - bomba  
**BRIX** – Quantidade de sólidos solúveis  
**cmin** – Utilidade fria mínima  
**epe** – elevação do ponto de ebulição  
**f** - final  
**fg** – mudança de fase  
**hmin** – Utilidade quente mínima  
**H2** – Hidrogênio  
**i** - Inicial  
**m** – mecânica  
**min** – mínimo  
**rpm** – revoluções por minuto  
**sac** – sacarose  
**sat** - saturação  
**ssa** – sólidos solúveis na solução  
**t** - tanque  
**tortalignina** – torta de lignina  
**u** - útil  
**w** - umidade

*Abreviações e siglas*

**AEAC** – Álcool Etanol Anidro Carburante  
**AEHC** – Álcool Etanol Hidratado Carburante  
**ANP** - Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
**ART** – Açúcares redutores totais  
**ATP** – Adenosina trifosfato  
**BEN** – Balanço Energético Nacional  
**BNDES** – Banco Nacional do Desenvolvimento

**b.s.** – Base seca  
**b.u.** – Base úmida  
**BM** – Boston Mathias  
**CBH** – Celobiohidrolase  
**CC** – Curvas Compostas  
**CDM** - Conversão direta por microorganismos  
**CGEE** – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos  
**CMC** – Carboximetilcelulosa  
**CTBE** – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol  
**CTC** – Centro de Tecnologia Canaviera  
**COP** – Coefficient of Performance (Coeficiente de desempenho)  
**CVV** – Condensado de vapor vegetal  
**DCI** – Diário Comércio Indústria e Serviços  
**DHR** – Dedini Hidrólise Rápida  
**EG** – Endoglucanase  
**EUA** – Estados Unidos de América  
**GCC** – Grande Curva Composta  
**°GL** – Graus Gay Lussac  
**HFS** – Hidrólise e fermentação separadas  
**HMC** - Hidroximetilcelulosa  
**HMF** - Hidroximetilfurfural  
**IFPU** – International Filter Paper Unit (Unidade Internacional de Papel de Filtro)  
**°INPM** – Graus INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas)  
**IP** – Integração de processos  
**IU** – International Unit (Unidade Internacional)  
**MEG** – Monoetilenoglicol  
**MWCO** – Mass weight cut off (Peso molar de corte)  
**n.d.** – Não determinado

**NREL** - National Renewable Energy Laboratory (Laboratório Nacional de Energias Renováveis de Estados Unidos)

**NRTL** – Non Random Two Liquid (Modelo não aleatório de dois líquidos)

**PCI** – Poder calorífico inferior

**PCS** – Poder calorífico superior

**PDMS** – polidimetilsiloxano

**PS** – Polissulfona

**Re** – Número de Reynolds

**RDS** – Refractometric dry substance (Matéria seca refractométrica)

**RK** – Redlich Kwong

**RKS** – Redlich – Kwong – Soave

**SSF** - Simultaneous Sacharification and Fermentation (Sacarificação e fermentação simultânea)

**SSCF** - Simultaneus Saccharification and Combined Fermentation (Simultânea sacarificação e fermentação combinada)

**UNIQUAC** - Universal Quasi Chemical

# SUMÁRIO

Resumo .....	vii
Abstract .....	viii
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas .....	xvii
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Justificativa .....	4
1.3 Estrutura do trabalho .....	5
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>8</b>
2.1 Pré-tratamento.....	9
2.1.1 Pré-tratamento mecânico .....	10
2.1.2 Pré-tratamento a vapor / Explosão a vapor.....	11
2.1.3 Pré-tratamento com água quente pressurizada .....	14
2.1.4 Pré-tratamento ácido.....	16
2.1.5 Pré-tratamento alcalino.....	17
2.1.6 Pré-tratamento oxidativo .....	18
2.1.7 Pré-tratamento biológico .....	18
2.1.8 Combinações de pré-tratamentos.....	19
2.2 Hidrólise enzimática.....	19
<i>Endoglicanases</i> .....	21
<i>Exoglicanases</i> .....	21
<i>β – glicosidase</i> .....	22
2.2.1 Principais fatores que afetam a hidrólise enzimática .....	24
2.3 Fermentação alcoólica.....	26
2.3.1 Processo industrial.....	29
2.3.2 Influência da temperatura no processo de fermentação – Sistemas de resfriamento da fermentação	30
2.3.3 Fermentação extrativa .....	33
2.3.4 Fermentação de hidrolisados .....	36
<i>Inibidores da fermentação nos hidrolisados</i> .....	36
<i>Fermentação de pentoses</i> .....	38
<i>Zymomonas mobilis</i> .....	39
<i>Hidrólise e fermentação separadas (HFS)</i> .....	40
<i>Processo de hidrólise e fermentação simultâneas (SSF)</i> .....	41
<i>Processo de conversão direta por microorganismos (CDM)</i> .....	41
2.4 Destilação.....	42

<i>Destilação em múltiplo efeito</i> .....	44
<b>2.5 Desidratação</b> .....	<b>49</b>
2.5.1 Destilação azeotrópica.....	50
2.5.2 Destilação extrativa.....	50
2.5.3 Processos de separação por membranas.....	52
<b><u>3 ESTUDO DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO</u></b> .....	<b>56</b>
<b>3.1 Simulação do sistema de cogeração</b> .....	<b>59</b>
3.1.1 Simulador Aspen Plus®.....	59
3.1.2 Bagaço de cana-de-açúcar.....	60
3.1.3 Definição de correntes e componentes.....	61
3.1.4 Caldeira de vapor.....	61
3.1.5 Turbinas a vapor.....	65
3.1.6 Desuperaquecedores, desaerador, processo, condensador e bombas.....	66
<b>3.2 Configuração A – Ciclo a vapor com turbinas de contrapressão</b> .....	<b>67</b>
<b>3.3 Configuração B – Ciclo a vapor com turbinas de extração-condensação</b> .....	<b>71</b>
<b><u>4 DESCRIÇÃO E MODELAGEM DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL E ELETRICIDADE A PARTIR DA CANA DE AÇÚCAR</u></b> .....	<b>78</b>
<b>4.1 Composição da cana-de-açúcar</b> .....	<b>78</b>
<b>4.2 Especificação de componentes no simulador Aspen Plus®</b> .....	<b>80</b>
<b>4.3 Avaliação de propriedades das substâncias no simulador</b> .....	<b>83</b>
<b>4.4 Simulação do processo convencional de produção de etanol e eletricidade</b> .....	<b>84</b>
<b>4.5 Descrição das operações do processo de produção e da modelagem</b> .....	<b>85</b>
4.5.1 Recepção, limpeza, preparo e sistema de extração.....	86
4.5.2 Tratamento do caldo.....	89
4.5.3 Concentração do caldo e preparo do mosto.....	93
4.5.4 Fermentação.....	98
4.5.5 Destilação e Retificação.....	102
4.5.6 Desidratação.....	107
4.5.7 Cogeração.....	109
<b>4.6 Resultados</b> .....	<b>113</b>
<b><u>5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO E ETANOL POR HIDRÓLISE ENZIMÁTICA ACOPLADO AO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE ETANOL</u></b> .....	<b>118</b>
<b>5.1 Utilização dos resíduos agrícolas da cana-de-açúcar</b> .....	<b>118</b>
5.1.1 Os resíduos agrícolas da cana - Definições.....	118
5.1.2 Disponibilidade e recuperação da palha.....	120
5.1.3 Composição química da palha e poder calorífico.....	123
5.1.4 Utilização da palha para queima em caldeiras de biomassa.....	125
<b>5.2 Produção de etanol por hidrólise enzimática</b> .....	<b>128</b>
<b>5.3. Integração do processo de hidrólise ao processo convencional</b> .....	<b>135</b>
<b>5.4. Resultados e discussão</b> .....	<b>145</b>
<b>5.5 Considerações adicionais</b> .....	<b>162</b>

## **6 INTEGRAÇÃO TÉRMICA DO PROCESSO APLICANDO O MÉTODO PINCH-POINT ..... 163**

<b>6.1 O método Pinch Point .....</b>	<b>163</b>
6.1.1 Construção de Curvas Compostas .....	164
6.1.2 Regras do Pinch .....	167
6.1.3 Algoritmo “Problem Table” .....	168
6.1.4 Grande Curva Composta GCC .....	170
6.1.5 Integração energética de colunas de destilação, evaporadores e secadores .....	172
<b>6.2 Procedimento de integração energética do processo de produção de etanol por hidrólise enzimática ao processo convencional aplicando o método Pinch.....</b>	<b>174</b>
<b>6.3 Resultados e discussão.....</b>	<b>183</b>
<b>6.4 Considerações adicionais .....</b>	<b>193</b>

## **7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS ..... 194**

## **Referências ..... 202**

## **ANEXO A – Estudo de sistemas de cogeração ..... 221**

## **ANEXO B – Avaliação de propriedades de soluções sacarose/água, etanol/água e bagaço de cana-de-açúcar ..... 231**

<b>B.1 Solução binária de sacarose/água.....</b>	<b>231</b>
<b>B.2 Solução técnica de sacarose – Caldo de cana-de-açúcar .....</b>	<b>236</b>
B.2.1 Elevação do ponto de ebulição .....	238
B.2.2 Entalpia específica .....	240
<b>B.3 Soluções etanol/água .....</b>	<b>242</b>
B.3.1 Equilíbrio de fases .....	242
B.3.2 Entalpia .....	244
<b>B.4 Bagaço de cana-de-açúcar.....</b>	<b>246</b>

## **ANEXO C – Especificações para a simulação do processo de produção e etanol e eletricidade no simulador Aspen Plus ®..... 250**

## **ANEXO D – Estimativas de consumo elétrico em algumas operações do processo de produção de etanol..... 256**

# 1 INTRODUÇÃO

A indústria sucroalcooleira brasileira tem se tornado uma das atividades mais importantes da economia nacional, produzindo açúcar, etanol e energia elétrica para os mercados internos e externos (ENSINAS et al., 2010).

Apesar de ser usado desde o início do século XX no Brasil e misturado à gasolina a partir da década de 1930, o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar começou a ser consumido de forma significativa com a criação do Programa Proálcool em 1975.

Atualmente, aproximadamente 95% da produção mundial de etanol vêm da cana-de-açúcar e do milho (WALTER; ENSINAS, 2010). Os Estados Unidos são o maior produtor mundial de etanol com 40,1 bilhões de litros em 2009 (RFA, 2010), sendo mormente produzido de milho, enquanto o Brasil é o maior produtor mundial de etanol de cana-de-açúcar com 27,5 bilhões de litros em 2009, (UNICA, 2010).

Essa produção tende a crescer nos próximos anos devido ao grande interesse que muitos países passaram a ter pelos biocombustíveis, por conta de três fatores principais: preocupações ambientais (redução de emissões de gases de efeito estufa e da poluição das grandes cidades), segurança energética (diversificação e redução da dependência em relação ao petróleo) e apoio à renda dos agricultores (LEITE et al., 2009).

Assim, as estimativas indicam que a produção brasileira de etanol deverá crescer quase 150% nos próximos nove anos chegando aos 64 bilhões de litros em 2019, o qual deve gerar excedentes para exportação (DE LORENZO, 2010).

Segundo o Balanço Energético Nacional - BEN (2010), a oferta interna de energia dos derivados da cana-de-açúcar na matriz energética brasileira já supera a da energia produzida por hidrelétricas. Enquanto os derivados da cana-de-açúcar respondem por 18,2% da energia gerada, a hidroeletricidade fica com 15,2%.

O etanol produzido a partir da cana-de-açúcar é atualmente a opção de biomassa energética de maior produtividade por unidade de área e de melhor balanço energético, que é a razão entre a energia que sai na forma de produto (etanol e energia mecânica, térmica e elétrica) e a energia fóssil consumida na cadeia produtiva (LEITE et al., 2009). Rosillo-Calle (2010) indica que para o etanol de milho em EUA é geralmente aceito que o balanço energético varie de 1,25 a 1,35; por outro lado, o etanol de cana-de-açúcar no Brasil tem uma relação de 8,3 a 10 de energia renovável produzida por unidade de energia fóssil utilizada. Seabra et al. (2010) indicam uma relação de energia de 9,4 para o etanol de cana-de-açúcar a partir de uma análise baseada em médias de 44 usinas da região Centro-Sul no ano 2006.

Indicadores de produtividade e balanço energético do etanol produzido a partir da cana-de-açúcar podem melhorar significativamente se forem considerados os processos de produção de etanol de segunda geração uma vez que poderiam ser utilizados: o bagaço excedente e a palha, ainda não aproveitada para fins energéticos.

Os assim chamados “processos de segunda geração” incluem a produção de etanol a partir da hidrólise de materiais lignocelulósicos, assim como a produção de combustíveis sintéticos a partir de processos de gaseificação seguidos de reações catalisadas (HAMELINCK et al., 2005).

A produção de etanol a partir da hidrólise de materiais lignocelulósicos tornou-se de suma importância na Europa, Estados Unidos e Ásia, onde estão sendo feitos grandes esforços em pesquisa e desenvolvimento tecnológico neste setor. O complexo lignocelulósico é o mais abundante carboidrato na Terra, e a utilização da biomassa lignocelulósica permite a produção de um valioso biocombustível a partir de uma vasta gama de resíduos da atividade doméstica, agrícola e industrial (CARDONA; SÁNCHEZ, 2006). Além disto, a produção de etanol a partir deste processo não está diretamente vinculada à produção de alimentos e, no caso da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar e eventualmente da palha, permitiria um significativo aumento na produção de etanol a partir de uma mesma área plantada.

A iniciativa privada tem iniciado projetos visando ao desenvolvimento da tecnologia. Assim, a DuPont, terceira maior fabricante de compostos químicos dos Estados Unidos e a

dinamarquesa Danisco, que atua no setor de enzimas, anunciaram uma parceria para a criação da empresa DuPont Danisco Cellulosic Ethanol LLC que estaria voltada para o desenvolvimento e a comercialização de uma solução tecnológica, de baixo custo, para a produção de etanol de celulose. A empresa teria um capital inicial de US\$ 140 milhões e entraria em funcionamento em 2009, mas só começará a produzir etanol de celulose para o mercado a partir de 2012. A planta de produção de etanol seria construída em Estados Unidos e deverá usar sabugo de milho como matéria prima (DCI, 2008; DUPONT, 2008).

A empresa Abengoa tem construído uma planta piloto em Salamanca, Espanha e produz, desde 2009, etanol por hidrólise enzimática a partir de palha de trigo e cevada. A Abengoa tem também planos de iniciar a construção de uma planta em Kansas (Estados Unidos) com ajuda do governo desse país. Esta planta deve começar a funcionar em 2013 (EL MUNDO, 2011)

No Brasil tem sido assinados acordos e parcerias entre empresas representativas do setor visando à produção de etanol em escala industrial a partir de materiais lignocelulósicos. Em agosto de 2010, a Petrobras Biocombustíveis (subsidiária da Petrobras) fechou parceria com a americana KL Energy para a realização de desenvolvimento tecnológico voltado à produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar. Nesta parceria, a brasileira poderia investir até US\$ 11 milhões, totalmente destinados à planta da KLE. Desse total, US\$ 6 milhões seriam direcionados para a adaptação da unidade de demonstração que a americana já detém em Upton, no estado de Wyoming, enquanto o restante seria utilizado para o pagamento de royalties e propriedade intelectual sobre a tecnologia, caso os testes sejam positivos (ENNES, 2010).

Por outro lado, a Dedini Indústrias de Base S/A e a empresa dinamarquesa Novozymes assinaram uma parceria que prevê o desenvolvimento de uma planta de demonstração que pode ser acoplada a uma usina já existente, com a finalidade de tornar o etanol celulósico um produto comercial. Nesta parceria, a Dedini ofereceria os equipamentos da usina a serem integrados a uma planta convencional e a Novozymes, as enzimas necessárias ao processo (INOVAÇÃO UNICAMP, 2010).

Segundo Inovação Unicamp (2010), a Novozymes tem também parceria com o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) e atualmente trabalha para firmar um acordo com a Embrapa e com o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE).

## **1.1 Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo principal realizar um diagnóstico das possibilidades de incremento na produção de etanol e das conseqüências na produção de energia elétrica decorrentes da introdução do processo de hidrólise enzimática do bagaço de cana no processo convencional de produção de etanol e energia elétrica a partir da cana-de-açúcar. Para este fim são utilizados: o simulador de processos Aspen Plus, (ferramenta de análise) e o método de análise Pinch-Point para a integração energética.

Dentre os objetivos específicos tem-se:

-Modelagem dos processos integrados de produção de etanol (convencional e por hidrólise enzimática) e eletricidade no simulador Aspen Plus.

-Integração energética dos processos utilizando o método Pinch visando minimizar o consumo de utilidades quentes e frias.

## **1.2 Justificativa**

A vantagem da integração industrial seria a de permitir aproveitar a infra-estrutura existente do processo convencional e economizar custos de transporte da matéria prima, bagaço de cana, para o processo de hidrólise enzimática. Por outro lado, a integração térmica aplicando o método Pinch-Point, é importante uma vez que direciona o projeto da planta ao aproveitamento das correntes frias e quentes do processo convencional, visando minimizar os requerimentos de utilidades quentes e frias do processo integrado.

Foi adotado o processo de hidrólise enzimática devido ao crescente interesse que este processo teve nos últimos tempos, uma vez que permite a possibilidade de utilização de uma ampla gama de resíduos.

O presente estudo tem as seguintes justificativas:

- Considerando as previsões de crescimento do consumo internacional de gasolina e a crescente priorização das questões ambientais nas diferentes esferas da governança, o consumo de etanol deve aumentar significativamente nos próximos anos.

- Se é considerada a utilização de etanol nos motores de ciclo Otto, a maioria dos estudos indica que a importância do transporte individual deve continuar nas próximas décadas seja pelo aspecto cultural associado, seja pelos interesses das grandes indústrias (petrolífera e automobilística) ou pela enorme inércia que há para a transformação de uma infra-estrutura criada durante décadas (LEITE et al., 2009). Por outro lado, a utilização de etanol chegou também ao transporte coletivo; a Scania já tem fornecido aproximadamente 700 ônibus a etanol no mundo, sendo que 600 unidades estão na Suécia (SCANIA, 2010). A prefeitura de São Paulo tem fechado também com a Scania a compra de 50 ônibus a etanol, capazes de operar com 95% de etanol e 5% de um aditivo promovedor de ignição (GOMEZ, 2010).

-O processo de produção de etanol a partir de hidrólise enzimática do bagaço e eventualmente da palha se apresenta como uma alternativa de grande interesse, uma vez que permite ampliar significativamente a produção de etanol sem a necessidade de aumentar a área plantada de cana.

- A introdução da hidrólise do bagaço no atual processo de produção de etanol se apresenta como um verdadeiro desafio que precisa ser equacionado, uma vez que o bagaço é combustível do processo atual e ao mesmo tempo é matéria prima para o processo de hidrólise enzimática.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do processo de produção de etanol a partir da hidrólise enzimática abordando os tópicos de pré-tratamento, hidrólise da celulose e

fermentação dos hidrolisados. Também são abordados neste item os processos subseqüentes de destilação e desidratação.

O capítulo 3 apresenta o estudo e modelagem dos sistemas de cogeração no simulador Aspen Plus. Neste item são avaliados ciclos a vapor com turbinas de contra pressão e de extração-condensação, considerando um consumo de vapor fixo e médio das usinas de açúcar e álcool. Foram avaliados ciclos com diferentes níveis de pressão e temperatura de vapor produzido na caldeira.

O capítulo 4 apresenta a descrição do processo de produção de etanol e eletricidade a partir da cana-de-açúcar. Neste item também é apresentada a simulação e modelagem em Aspen Plus do processo convencional de produção de etanol e eletricidade.

O capítulo 5 apresenta um estudo no qual o processo de hidrólise é anexado ao processo convencional de produção de etanol considerando a tecnologia atual na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. Foram simulados vários casos variando o conteúdo de sólidos no reator de hidrólise. Foi identificado que o consumo de vapor na etapa de concentração do licor de glicose é significativo, no caso de ser realizado por evaporação. Assim, neste capítulo um estudo prospectivo é realizado no qual assume-se que a concentração do licor de glicose é realizado por membranas. Foram avaliados três casos, para 5%, 8% e 10% de concentração de sólidos insolúveis no reator de hidrólise.

O capítulo 6 apresenta um procedimento para a integração energética do processo de hidrólise ao processo convencional, aplicando o método Pinch-Point com a finalidade de minimizar o consumo de utilidades quentes e frias, maximizando assim a produção de etanol.

Finalmente, o capítulo 7 apresenta as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Nos anexos, um estudo de propriedades das substâncias presentes no processo de produção de etanol é apresentado, com a finalidade de verificar se estas propriedades são calculadas

apropriadamente pelo simulador Aspen Plus. Dentre estas substâncias tem-se as soluções água-sacarose, água-etanol e bagaço de cana-de-açúcar.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Segundo Goldemberg (2010), as “tecnologias de segunda geração” são identificadas como “disruptivas”, pois levam a produção de etanol a um patamar completamente novo. As mais importantes “tecnologias de segunda geração” são:

-Gaseificação de biomassa para a obtenção de gás combustível e/ou a síntese de combustíveis líquidos a partir de reações catalisadas subseqüentes (processo Fischer-Tropsch)

-Hidrólise ácida e hidrólise enzimática ou processo combinado ácido/enzimático, que permite a conversão de celulose (e eventualmente da hemicelulose) em açúcares fermentescíveis, e, a partir daí, a produção de etanol e outros produtos.

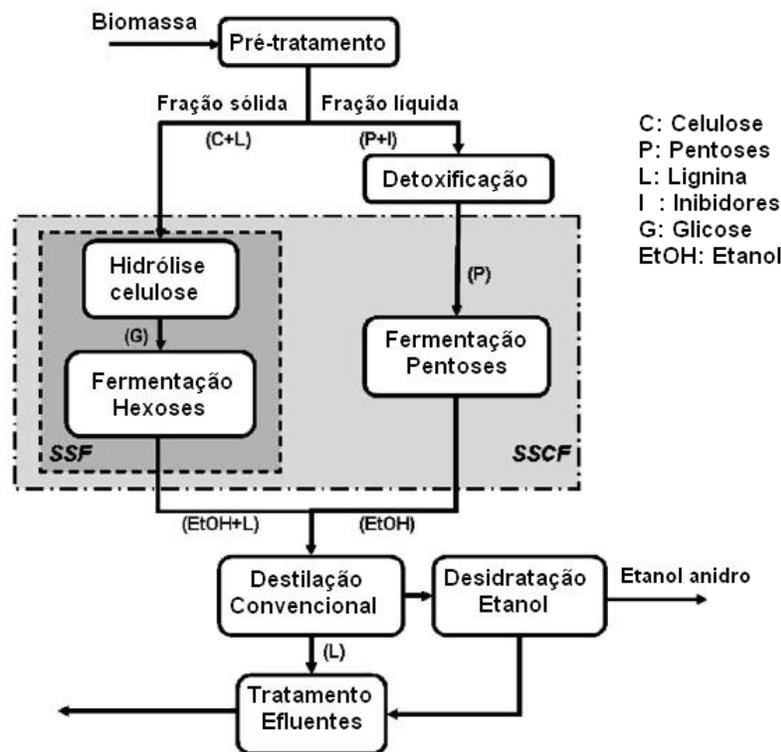


Figura 2.1: Diagrama de blocos genérico para produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica. Fonte: Cardona e Sanchez (2006)

A Figura 2.1 mostra um diagrama de blocos das etapas do processo de produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica. A primeira etapa na degradação dos materiais lignocelulósicos é o pré-tratamento para a solubilização da hemicelulose e a liberação da lignina. O segundo passo é a hidrólise da celulose seguida dos processos de fermentação, separação, e tratamento de efluentes. Segundo a Figura 2.1, os processos de hidrólise e fermentação podem ser conduzidos separadamente, ou simultaneamente (SSF – *Simultaneous Saccharification and Fermentation*) ou ainda combinadamente quando inclui a fermentação das pentoses (SSCF – *Simultaneous Saccharification and Combined Fermentation*).

Sendo o tema do presente estudo a produção de etanol por hidrólise enzimática, uma revisão bibliográfica das principais etapas deste processo é apresentada nos itens que seguem.

## **2.1 Pré-tratamento**

Vários fatores influenciam a reatividade e digestibilidade da fração celulósica dos materiais lignocelulósicos. Estes fatores incluem o conteúdo de lignina e hemicelulose, a cristalinidade da celulose e a porosidade da biomassa. O pré-tratamento prévio da biomassa lignocelulósica é um elemento necessário nos processos de conversão de etanol. O objetivo do pré-tratamento é fazer a biomassa lignocelulósica mais acessível à hidrólise química ou enzimática, para uma eficiente produção de etanol. Dentre as metas do pré-tratamento têm-se: remover e separar a hemicelulose da celulose; quebrar e remover a lignina, reduzir a cristalinidade da celulose, incrementar a área de superfície da celulose e incrementar a porosidade da celulose para facilitar a penetração dos agentes da hidrólise (GONG et al., 1999).

Freqüentemente a hidrólise da hemicelulose é classificada como pré-tratamento (HAMELINCK et al., 2005). Segundo Merino e Cherry (2007), os pré-tratamentos diferem não só no grau de despolimerização da hemicelulose, mas também na formação de compostos tais como furfurais, acetatos e outros compostos químicos que podem inibir os organismos fermentativos nos processos subseqüentes.

Segundo Gong et al. (1999), o pré-tratamento ideal não deve ser caro no referente aos custos de capital e de operação, deve criar substratos com celulose e hemicelulose que requeiram baixas dosagens de enzima para liberar açúcares monoméricos, não gerar rejeitos tóxicos e produzir uma corrente de açúcares para o processo de fermentação sem a necessidade de detoxificação.

Uma variedade de métodos biológicos, físicos e químicos tem sido avaliados relativo à sua efetividade técnica e econômica como pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. Pré-tratamentos químicos tendem a solubilizar hemicelulose e lignina. Uma ampla variedade de insumos químicos tem sido sugerida na literatura, os quais incluem hidróxido de sódio, dióxido de enxofre, amônia aquosa, hidróxido de cálcio mais carbonato de cálcio, ácido fosfórico, peróxido de hidrogênio alcalino, sais inorgânicos com propriedades ácidas, sais de amônia, ácidos de Lewis e ácidos orgânicos anidridos, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfúrico, n-butilamina, n-propilamina e alcoóis (metanol, etanol ou butanol) na presença de um catalisador ácido ou alcalino (RAMOS, 2003).

Segundo Ramos (2003), o melhor pré-tratamento é a combinação de métodos físicos e químicos. O pré-tratamento por explosão a vapor tem sido sugerido por vários autores como meio de mais sucesso para o fracionamento de madeira.

### **2.1.1 Pré-tratamento mecânico**

O pré-tratamento mecânico engloba processos de moagem e trituração (cominuição mecânica) (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Os requerimentos de potência e a eficácia deste tipo de pré-tratamento dependem do tamanho final da partícula e das características da biomassa lignocelulósica (SUN; CHENG, 2002). Segundo Ramos (2003), a maior desvantagem dos pré-tratamentos mecânicos é seu alto requerimento de energia elétrica.

### 2.1.2 Pré-tratamento a vapor / Explosão a vapor

Segundo Hendriks e Zeeman (2009), durante o pré-tratamento com vapor a biomassa é colocada em um recipiente e vapor a alta temperatura (acima de 240°C) e pressão é aplicada por poucos minutos. Depois do tempo determinado, o vapor é liberado e a biomassa é rapidamente resfriada. A diferença entre o pré-tratamento a vapor e a explosão a vapor é a rápida despressurização e resfriamento da biomassa no final do pré-tratamento de explosão a vapor, o qual causa a “explosão” da água contida na biomassa. Segundo Sun e Cheng (2002), a explosão a vapor é tipicamente realizada a temperaturas na faixa de 160 – 260°C (correspondente a uma pressão de vapor de 0,69 – 4,83 MPa) por um tempo de vários segundos a poucos minutos antes do material ser exposto à pressão atmosférica.

No pré-tratamento com vapor, a umidade da biomassa influencia o tempo de pré-tratamento necessário. Um maior conteúdo de umidade precisará de um maior tempo ótimo de pré-tratamento. (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Por outro lado, durante este tipo de pré-tratamento parte da hemicelulose hidrolisa e forma ácidos, os quais catalisam a posterior hidrólise da hemicelulose. Este processo no qual os ácidos formados *in situ* catalisam o processo é chamado de pré-tratamento a vapor auto-catalítico. O papel dos ácidos formados pode não ser a solubilização da hemicelulose, mas sim catalisar a hidrólise dos oligômeros solúveis da hemicelulose (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Apesar do ácido acético liberado dos grupos acetila da hemicelulose ser considerado como o principal ácido catalisador na auto-hidrólise, outros ácidos tais como o fórmico e o levulínico também são produzidos e tem um papel importante na eficiência global do pré-tratamento (RAMOS 2003).

Prasad et al. (2007) indicam que a adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> no pré-tratamento por explosão a vapor pode melhorar efetivamente a hidrólise enzimática diminuindo a formação de compostos inibitórios e conduzindo a uma remoção mais completa de hemicelulose.

No pré-tratamento tem-se também a formação dos produtos da degradação a qual é inibitória ao crescimento microbiano, hidrólise enzimática e fermentação. Assim, Prasad et al. (2007) indicam que a biomassa pré-tratada precisa ser lavada com água para remover compostos inibidores assim como a hemicelulose solúvel. Por outro lado, Sun e Cheng (2002) indicam que a lavagem com água diminui o rendimento da sacarificação no processo subsequente, uma vez que nela são removidos açúcares solúveis tais como os gerados na hidrólise da hemicelulose.

As vantagens da explosão a vapor incluem um baixo requerimento de energia comparado com a cominuição mecânica. Os métodos convencionais de pré-tratamento mecânico requerem 70% mais energia que a explosão a vapor para atingir a mesma redução no tamanho da partícula (PRASAD et al., 2007). Isso sem considerar que os processos mecânicos requerem energia de alta qualidade enquanto os térmicos operam com vapor de exergia menor.

Os reatores para o pré-tratamento por explosão a vapor podem ser em batelada ou contínuos. Segundo Ramos (2003), reatores contínuos para explosão a vapor permitem um melhor controle sobre as variáveis do pré-tratamento essenciais para atingir ótimas condições de processamento a altas temperaturas, bem como uma maior pureza dos componentes extraídos.

Uma das tecnologias de maior sucesso para reatores contínuos de pré-tratamento de biomassa a vapor têm sido desenvolvida pela Stake Technology (AVELLA; SCODITTI, 1998). O sistema StakeTech (Figura 2.2) consiste de um reator horizontal de aço inoxidável (digestor) alimentado por um tubo de compressão (alimentador co-axial) que ajuda a pressurização do recipiente. No alimentador co-axial a matéria-prima é comprimida em um tampão que sela o digestor sob pressão. Ao entrar no digestor, o tampão formado pela biomassa comprimida é forçado para um estrangulamento cônico que quebra o tampão forçando o material a cair no digestor. Imediatamente depois a biomassa é submetida à pressão e temperatura de operação do digestor. Na seção horizontal do digestor, uma rosca sem fim de velocidade variável transporta o material para a saída, ajustando o controle da velocidade ao tempo de tratamento no reator. Vapor saturado é adicionado ao reator-digestor através de um distribuidor situado próximo da entrada da

seção horizontal. A temperatura e pressão de operação varia tipicamente da faixa de 200°C / 1,55 MPa para 238°C / 3,2 MPa com tempos de permanência variando de 1 a 5 min. Na descarga do digestor, um transportador de parafuso transversal leva e compacta o material para uma válvula de esfera que opera temporizadamente para permitir a “explosão” da biomassa pré-tratada que vai desde a pressão de operação do digestor à pressão ambiente. Normalmente, a válvula é ajustada para abrir a cada 5 – 10 s com uma duração de 0,5 - 1 s (AVELLA; SCODITTI, 1998).

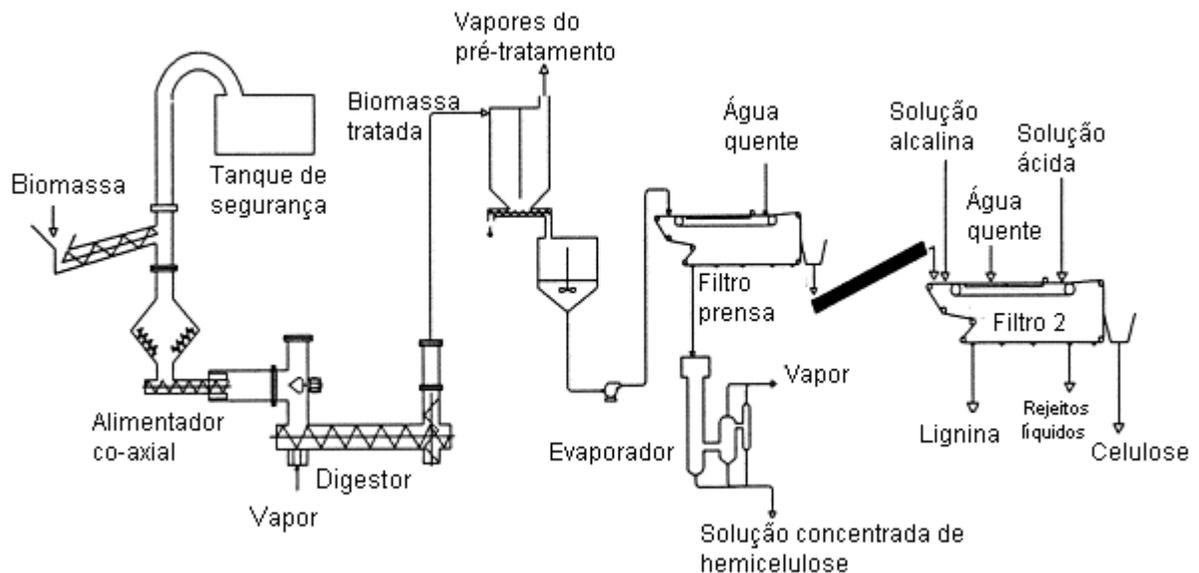


Figura 2.2: Diagrama de fluxos da planta de explosão a vapor contínua

Fonte: Avella e Scoditti (1998)

Bagaço de cana-de-açúcar também tem sido pré-tratado com vapor usando  $H_3PO_4$  aquoso como catalisador ácido. Sendo um ácido leve ( $pK_a=2,1$ ), o  $H_3PO_4$  gera uma menor desidratação de carboidratos e não precisa de uma lavagem prévia à fermentação, uma vez que os fosfatos podem atuar como importantes co-nutrientes para o crescimento microbiano, particularmente depois da neutralização parcial com amônia (RAMOS, 2003).

Sun e Cheng (2002) indicam que condições ótimas de pré-tratamento para bagaço de cana foram encontradas, sendo elas as seguintes: 220°C e 30 segundos, relação água a sólidos de 2 e 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Carrasco et al. (2010) realizaram um estudo no qual bagaço de cana-de-açúcar foi pré-tratado por explosão a vapor. Testes foram realizados para temperaturas de 180 a 205°C com tempos de pré-tratamento de 5 a 10 minutos. Segundo os autores, a utilização de SO<sub>2</sub> como catalisador do pré-tratamento forneceu a melhor recuperação de pentoses e um material mais apropriado para a hidrólise enzimática. Pré-tratamento conduzido a 190°C e 5 minutos resultou em um rendimento de pentoses de 57% e uma reduzida quantidade de compostos formados por degradação.

Silva (1995) realizou experimentos em escala de laboratório com bagaço de cana-de-açúcar submetendo-o a pré-tratamento por explosão a vapor em um reator inoxidável com capacidade de 0,65 L. Os experimentos foram efetuados a temperaturas de 165°C a 210°C e tempos de 5 a 60 min. A 190°C, 15 min, cerca de 36% do bagaço de cana foi solubilizado. Nessas condições, 86% da glucana foi recuperada como celulose no bagaço pré-tratado, 3,2% foi hidrolisado a glicose, 0,12% foi decomposto para hidroximetilfurfural (HMF) e 11% para compostos desconhecidos. 73% da xilana foi hidrolisada para arabinose (2,5%), arabinose ligada a xilanas (1%), xilose (7,4%), furfural (2,8%), oligômeros de xilose (51%) e compostos não identificados (8,3%). Os grupos acetil foram hidrolisados para ácido acético (39%) e grupos acetil ligados às xilanas (36%), 12% permaneceram no bagaço pré-tratado e 13% foram perdidos para compostos não identificados. A quantidade de lignina hidrolisada a produtos solúveis foi de 20%. Silva et al. (1995) realizaram também experimentos em escala piloto em um reator de 240 L, com 10 kg de bagaço (base seca), os resultados foram muito próximos daqueles alcançados em escala de laboratório.

### **2.1.3 Pré-tratamento com água quente pressurizada**

Neste pré-tratamento, água quente pressurizada é usada no lugar de vapor. Segundo Hendriks e Zeeman (2009), o objetivo da água quente pressurizada é solubilizar, principalmente,

a hemicelulose, fazer a celulose mais acessível ao ataque enzimático e evitar a formação de inibidores.

A diferença entre o pré-tratamento com vapor e o pré-tratamento com água quente pressurizada é a quantidade e concentração de produtos solubilizados. No pré-tratamento com água quente, a quantidade de produtos solubilizados é maior enquanto a concentração de estes produtos é menor em comparação ao pré-tratamento com vapor (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Segundo Mosier et al. (2005), biomassa pré-tratada com água quente pressurizada durante um tempo de 15 minutos e temperaturas na faixa de 200-230°C resulta em 40 a 60% da biomassa total dissolvida no processo sendo 4-22% da celulose, 35-60% da lignina e quase toda a hemicelulose removida (para algumas espécies de madeiras e gramíneas testadas).

Para evitar a formação de inibidores, o pH deve ser mantido entre 4 e 7. Mantendo o pH entre estes limites, a formação de monossacarídeos é minimizada assim como a formação de produtos de degradação que podem catalisar subseqüentemente a hidrólise do material celulósico durante o pré-tratamento (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Segundo Mosier et al. (2005), existem três tipos de reatores para pré-tratamento com água quente pressurizada: co-corrente, contracorrente e tipo *flow through*. Em reatores tipo co-corrente, a mistura de biomassa e água é aquecida até a temperatura desejada e mantida nestas condições durante um tempo de residência controlado, antes de ser resfriada. O reator tipo contracorrente é projetado para que a água e a biomassa fluam em direções opostas no reator. No reator tipo *flow-through* a água quente passa através do leito de biomassa lignocelulósica hidrolisando e dissolvendo os compostos lignocelulósicos, arrastando-os fora do reator. Segundo Rossell (2011), o tipo de reator co-corrente seria a primeira opção para material fibroso, por outro lado, o tipo *flow-through* não se aplica a bagaço nem a palha.

O consumo de energia deste pré-tratamento é bastante menor, em razão de não precisar evaporar a água utilizada.

#### 2.1.4 Pré-tratamento ácido

Este pré-tratamento pode ser feito com ácidos diluídos ou fortes. A principal reação que acontece no pré-tratamento ácido é a hidrólise da hemicelulose. Hemicelulose solubilizada (oligômeros) pode ser submetida a reações de hidrólise produzindo monômeros, furfural, hidroximetil furfural - HMF e outros produtos. (RAMOS, 2003)

Durante o pré-tratamento ácido a lignina solubiliza rapidamente e precipita em meios ácidos. A solubilização da hemicelulose e a precipitação da lignina solubilizada são mais pronunciadas durante pré-tratamentos com ácidos fortes que com ácidos diluídos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Prasad et al. (2007) indicam que o ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  concentrado ou ácido clorídico HCl tem sido utilizados. Apesar de serem agentes poderosos para a hidrólise da celulose, quando concentrados são tóxicos, corrosivos e perigosos, e requerem reatores que sejam resistentes à corrosão. Além disso, os ácidos concentrados devem ser recuperados depois da hidrólise para tornar o processo economicamente viável.

Por outro lado, o pré-tratamento ácido precisa de condições menos severas para atingir altos rendimentos de conversão de xilana para xilose, o qual é necessário para atingir uma economia favorável de todo o processo uma vez que a xilana representa pouco mais de um terço dos carboidratos totais na biomassa lignocelulósica. (PRASAD et al., 2007).

Segundo Prasad et al. (2007), a princípio existem dois tipos de pré-tratamento com ácido diluído: a alta temperatura ( $> 160^\circ C$ ), em processo contínuo e com baixa concentração de sólidos (5-10%) e a baixa temperatura ( $< 160^\circ C$ ), processo em batelada e com alta concentração de sólidos (10-40%). Apesar do pré-tratamento com ácido diluído poder melhorar consideravelmente a hidrólise da celulose, seus custos são usualmente maiores que os dos pré-tratamentos físico-químicos tais como a explosão a vapor ou a explosão a amônia AFEX.

Segundo Sun e Cheng (2002), a neutralização do pH é necessária para as subseqüentes operações como a hidrólise enzimática ou a fermentação. Segundo Mosier et al. (2005), a

disposição dos sais produzidas na neutralização se traduzem em custos adicionais. No relatório técnico de Aden et al. (2002), os autores indicam a separação destes sais por filtração, após a neutralização, para prevenir depósitos em equipamentos de recuperação de altas temperaturas.

### **2.1.5 Pré-tratamento alcalino**

Os processos de pré-tratamento com bases utilizam temperaturas e pressões mais baixas se comparadas com as outras tecnologias de pré-tratamento. Os pré-tratamentos básicos podem ser realizados em circunstâncias ambientais, mas o tempo de pré-tratamento é medido em termos de horas ou dias. Ao contrário dos pré-tratamentos ácidos, tem-se a limitação que algumas bases são convertidas em sais irrecuperáveis ou incorporadas como sais na biomassa através das reações de pré-tratamento (RABELO, 2010).

Hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, amônia e uréia são os álcalis mais comuns usados como agentes de pré-tratamento. Embora o hidróxido de sódio aumente a digestibilidade da biomassa significativamente, este é de difícil reciclagem além de ser uma base relativamente cara. Por causa da volatilidade, a amônia pode ser reciclada facilmente, mas é considerada um agente de pré-tratamento caro, além da necessidade de uma maior atenção para manipulá-la. A uréia é de fácil manipulação, mas é considerada um produto de alto custo além de causar um aumento não significativo na digestibilidade da biomassa quando comparada com outras bases. O hidróxido de cálcio (cal) apresenta várias vantagens, já que é fácil de ser manipulado e apresenta baixo custo. Outra vantagem é que a cal pode ser recuperada tratando-se a água de lavagem com gás carbônico, o que minimiza ainda mais seu custo (RABELO, 2010).

Segundo Hendriks e Zeeman (2009), no pré-tratamento alcalino as primeiras reações que tem lugar são as de solvatação e saponificação. Isto causa um intumescimento da biomassa e a torna mais acessível às enzimas e bactérias.

A extração por álcali pode causar solubilização, redistribuição, e condensação de lignina e modificações no estado cristalino da celulose. Estes efeitos podem diminuir ou contrabalançar os efeitos da remoção de lignina e aumento de volume da celulose. Outro aspecto importante do pré-

tratamento alcalino é a mudança da estrutura da celulose para uma forma mais densa e termodinamicamente mais estável que a celulosa natural (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Segundo Merino e Cherry (2007), os pré-tratamentos alcalinos tipicamente solubilizam menos de hemicelulose e lignina que pré-tratamentos ácidos, mas modificam e redistribuem a lignina.

### **2.1.6 Pré-tratamento oxidativo**

O pré-tratamento oxidativo consiste na adição de um composto oxidante, como peróxido de hidrogênio ou ácido peracético, à biomassa que está suspensa em água.

O peróxido de hidrogênio alcalino é um agente efetivo na deslignificação e solubilização da hemicelulose. Isto é devido à formação do ânion hidroperóxido ( $\text{HOO}^-$ ), formado em pH alcalino, que se apresenta como a principal espécie ativa no peróxido. O peróxido de hidrogênio é instável nas condições alcalinas e decompõe em radicais hidroxil ( $\text{OH}^\cdot$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) por ação do ânion hidroperóxido. Estes radicais são responsáveis pela oxidação da estrutura da lignina, na qual ataca os grupos hidrofílicos (carboxil), quebrando algumas ligações e eventualmente levando à dissolução da lignina e hemicelulose (RABELO, 2010).

Teixeira et al. (1999) investigaram o uso de ácido peracético a temperatura ambiente como pré-tratamento para madeira de álamo híbrido e bagaço de cana-de-açúcar. O ácido peracético é muito seletivo com a lignina e não foram registradas perdas significativas de carboidratos. A hidrólise enzimática aumentou de 6,8% (não tratado) para um máximo de 98% (pré-tratado) com pré-tratamento de ácido peracético a 21% de concentração.

### **2.1.7 Pré-tratamento biológico**

A deslignificação biológica é outro pré-tratamento alternativo o qual utiliza fungos de decomposição (*white-rot fungi*) que seletivamente degradam a lignina deixando a biomassa celulósica. A deslignificação biológica da palha de arroz, milho, bagaço de cana e madeira de

álamo (*populus tremula*) foram testadas com *Cyathus sp.*, *Viridosporus Streptomyces*, *Phelebia tremellosus*, *Pleurotus Xorida* e *Peurotus cornucopiae*, respectivamente (KUMAR et al., 2008).

Segundo Kumar et al. (2008), estes processos têm a vantagem potencial de baixos custos de capital, baixa energia de insumo e altos rendimentos, sem a geração de subprodutos contaminantes. Por outro lado, o longo tempo de tratamento e degradação dos carboidratos residuais são as desvantagens deste processo. Assim, não seria possível o aproveitamento da lignina como fonte de energia para o processo integrado.

Segundo Ramos (2003), a degradação da lignina com este pré-tratamento é muito lenta e poderia ser considerado efetivo em conjunção com outros métodos físicos ou químicos tais como tratamento termomecânico ou explosão a vapor.

### **2.1.8 Combinações de pré-tratamentos**

Pré-tratamentos térmicos como a explosão a vapor ou o pré-tratamento com água quente pressurizada podem ser combinados com pré-tratamentos ácidos, alcalinos ou oxidativos, com a finalidade de incrementar a solubilização da hemicelulose e da lignina e melhorar a qualidade do substrato hidrolisável.

## **2.2 Hidrólise enzimática**

Na hidrólise, a celulose é convertida em glicose segundo a seguinte reação, a qual pode ser catalisada por um ácido diluído, um ácido concentrado ou por enzimas (BNDES; CGEE, 2008).



A hidrólise enzimática é um processo catalisado por um grupo de enzimas denominadas genericamente celulasas, as quais podem degradar a celulose realizando uma tarefa crucial durante o processo de sacarificação, catalisando a hidrólise da celulose a carboidratos fermentescíveis solúveis.

Enzimas celulase podem ser sintetizadas por fungos, bactérias e plantas; mas a pesquisa tem-se focado primeiramente em celulases produzidas aerobicamente ou anaerobicamente por fungos e bactérias.

O fungo aeróbio mesofílico *Trichoderma reesei* e seus mutantes têm sido as fontes de celulase mais intensamente estudadas; outros fungos produtores de celulases incluem *T. viride*, *T. lignorum*, *T. koningii*, *Penicillium spp.*, *Fusarium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Chrysosporium pannorum* e *Sclerotium rolfsii* (PHILIPPIDIS, 1996).

Algumas bactérias (mormente aeróbias) também produzem celulases extracelulares tais como *Acidothermus cellulolyticus*, *Micromonospora bispora*, *Bacillus sp.*, *Cytophaga sp.*, *Streptomyces flavogriseus*, *Thermomonospora fusca*, *Cellulomonas uda*, e *Clostridium thermocellum*. As celulases bacterianas têm diferente composição em relação a sua contraparte fúngica (PHILIPPIDIS, 1996).

Os maiores produtores de celulases que tem alcançado aplicação em escala piloto ou industrial são *T. reesei*, *Aspergillus niger*, e *Penicillium funiculosum*. As celulases têm sido usadas por vários anos na indústria de alimentos, no tratamento de efluentes, formulação de detergentes e produção de têxteis (PHILIPPIDIS, 1996).

Segundo Philippidis, (2003), a celulase não é uma enzima simples, dependendo da sua origem é uma entidade multicomponente e de composição variável. Em geral a celulase secretada por fungos consiste de três maiores classes de componentes:

- (1) 1,4- $\beta$ -D- *glucan glucanohydrolases* (endoglicanases)
- (2) 1,4- $\beta$ -D-*glucan cellobiohydrolases* e 1,4- $\beta$ -D-*glucan glucohydrolases* (exoglicanases)
- (3)  $\beta$ -D-*glucoside glucohydrolases* ( $\beta$ -glicosidades)

Segundo Philippidis (1996), celulases sintetizadas por *Trichoderma reesei* têm a vantagem de processar estes três componentes sendo mais resistentes a inibidores químicos e exibindo

estabilidade de curto prazo a 50°C. Infelizmente elas são sensíveis a produtos de inibição e lentamente são desativadas a sua temperatura ótima de 50°C.

As atividades da celulase e  $\beta$ -glucosidase são expressas em Unidades Internacionais de Papel de Filtro (IFPU) e Unidades Internacionais (IU), respectivamente (PHILIPPIDIS, 1996). A seguir tem-se uma descrição dos principais componentes da enzima celulase segundo Dominguez (2003).

### ***Endoglicanases***

A endoglicanase (EC 3.2.1.4) atua em forma aleatória no interior do polímero, hidrolisando ligações  $\beta$ -(1,4) e gerando novos finais de cadeia não redutores. Pode atuar sobre celodextrinas e derivados substituídos, como carboximetilcelulosa (CMC) e hidroximetilcelulosa (HMC), assim como celulose amorfa, mas não atua nem sobre celulose cristalina nem sobre celobiose. Supõe-se que representam aproximadamente um 20% do total de proteínas do complexo celulolítico.

### ***Exoglicanases***

A celobiohidrolase (1,4- $\beta$ -D-*glucan cellobiohydrolases*, EC 3.2.1.91) atua sobre os extremos não redutores da cadeia gerados pela endoglicanase, liberando moléculas de celobiose. Esta enzima tem atividade sobre celulose cristalina e amorfa, e sobre celodextrinas, mas não atua sobre derivados substituídos nem sobre celobiose. Esta enzima constitui de 50-80% do complexo celulolítico.

A glucohidrolase (1,4- $\beta$ -D-*glucan glucohydrolases*, EC 3.2.1.74) encontra-se em pequena proporção e atua sobre os extremos não redutores liberando unidades de glicose. Tem atividade sobre celulose amorfa, celo-oligossacarídeos e CMC.

### *$\beta$ – glicosidase*

A  $\beta$ -glicosidase ( $\beta$ -D-*glucoside glucohydrolases*, EC 3.2.1.21) hidrolisa celobiose e oligosacáridos de pequeno tamanho, e é absolutamente necessária para evitar a forte inibição que a celobiose produziria sobre as endo e exoglucanases no caso de a celobiose se acumular no meio da reação.

O esquema do mecanismo de ação das celulases é apresentado na Figura 2.3.

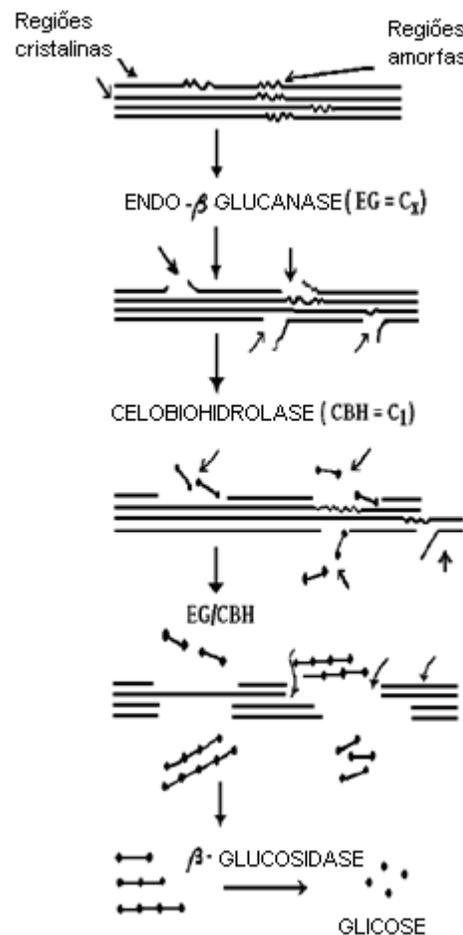


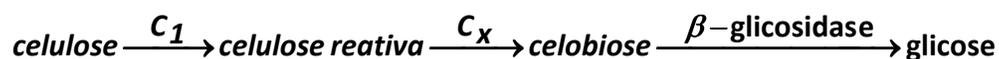
Figura 2.3: Mecanismo de ação das enzimas celulase. Fonte: Dominguez, (2003)

A hidrólise enzimática é realizada tipicamente a um pH de 5 e 50°C e tempos que variam de 24 a 120 h. A quantidade e o tipo de enzima requerido para a sacarificação da celulose e hemicelulose depende fortemente da biomassa que esta sendo hidrolisada e do tipo e da severidade do pré-tratamento. (MERINO; CHERRY, 2007).

### 2.2.1 Principais fatores que afetam a hidrólise enzimática

Segundo Rabelo (2010) dentre os principais fatores que afetam a hidrólise enzimática estão:

- i) A cristalinidade da celulose, a qual é fortemente influenciada pela composição da biomassa.
- ii) O tamanho da partícula (tamanhos maiores de partícula podem ser um fator inibitório) e a área superficial disponível para adsorção das enzimas.
- iii) O grau de acetilação da hemicelulose, uma vez que algumas pesquisas mostraram que a medida que se desacetila as xilanas da hemicelulose nas madeiras duras e herbáceas, a fração celulose e hemicelulose se torna três vezes mais hidrolisável.
- iv) O conteúdo de lignina e hemicelulose, uma vez que a digestibilidade da celulose aumenta com a remoção destes constituintes. Em relação à lignina, o seu principal efeito inibitório é atribuído à adsorção inespecífica da enzima em sua superfície e à inacessibilidade à celulose devido ao impedimento estérico. A lignina e seus derivados são tóxicos aos microorganismos e às enzimas.
- v) Sinergismo que ocorre quando a ação combinada de duas ou mais enzimas conduz a uma taxa de reação mais elevada do que a soma de suas ações individuais. Os dois tipos mais frequentemente relatados de sinergia envolvem a ação de endoglicanases e celobiohidrolases, sendo chamada de sinergia endo-exo.
- vi) Mecanismos de catálise da celulase, uma vez que tanto as características estruturais da celulose quanto o modo de ação da enzima influenciam a taxa de reação. A seguinte reação mostra o conceito  $C_1$ - $C_x$  onde o componente  $C_1$  ativa as cadeias de celulose e as enzimas  $C_x$  realizam a despolimerização.



- vii) Adsorção e dessorção da celulase no substrato sólido. Na literatura tem-se sugerido que a enzima celulase adsorvida na superfície da celulose executa um grande número de ações catalíticas enquanto se move ao longo do substrato.
- viii) Inibição pelo produto final. As enzimas celulolíticas são inibidas pela celobiose, pela glicose ou por ambos os produtos. Rabelo (2010) indica que glicose inibe a  $\beta$ -glicosidase, enquanto a celobiose inibe a endoglicanase e/ou celobiohidrolase.
- ix) Desativação mecânica da celulase. Acredita-se que as enzimas celulolíticas sejam suscetíveis a desativação quando o líquido reacional é exposto a uma agitação severa. A celulase de *Trichoderma reesei* apresenta uma boa estabilidade mecânica no meio reacional agitado com o substrato livre, havendo uma perda de 8% da atividade da endoglicanase e de 10% da atividade da  $\beta$ -glicosidase após uma semana.
- x) Transferência de massa. Na hidrólise enzimática ocorre a transferência de massa das moléculas de enzima através da camada estagnada de filme líquido que cerca as partículas sólidas da celulose e depois a difusão interna das moléculas de enzima na matriz sólida. A taxa de reação global pode ser influenciada por estas resistências à transferência de massa.

Segundo Merino e Cherry (2007), o grau de agitação é um parâmetro importante na integração do pré-tratamento e a hidrólise. Assim, o tipo e a robustez da agitação durante a hidrólise pode permitir a adoção de pré-tratamentos menos severos com uma potencial diminuição dos custos de operação e de capital durante o pré-tratamento. Em adição, agitadores de maior robustez e intensidade permitem um nível de sólidos maior durante o pré-tratamento e a hidrólise resultando em correntes com maior concentração de açúcar e maior concentração de etanol na fermentação. Isto tem um potencial para reduzir os custos operacionais e o consumo de energia usada na etapa de destilação do etanol.

## 2.3 Fermentação alcoólica

A fermentação é definida como um fenômeno, durante o qual certas matérias-primas orgânicas complexas são transformadas em substâncias mais simples. Ela se deve à ação de leveduras, bactérias e fungos. Tais microorganismos secretam enzimas, indispensáveis para a degradação dessas matérias que serão utilizadas por eles para a fermentação e para seu desenvolvimento. Distinguem-se dois tipos de fermentações, denominadas, respectivamente de oxidativas (aeróbias) porque ocorrem em presença de ar, como a fermentação acética, e as anoxidativas (anaeróbias) que ocorrem na ausência de ar, como a fermentação alcoólica (AMORIM, 2005).

As cepas de levedura mais utilizadas na fabricação de etanol são *Saccharomyces cerevisiae* (e espécies relacionadas) e *Schizosaccharomyces pombe*. As bactérias do tipo *Zymomonas mobilis* também são capazes de produzir etanol, embora não sejam muito utilizadas para a produção de etanol em escala industrial (AMORIM, 2005).

Define-se resumidamente a fermentação alcoólica como um processo biológico em que o açúcar (principalmente glicose ou frutose, ou outros sacarídeos que lhes dão origem) é convertido em etanol e CO<sub>2</sub> seguindo a equação resumida embaixo:



A transformação de açúcar (glicose) em etanol e CO<sub>2</sub> envolve 12 reações em seqüência ordenada, cada qual catalisada por uma enzima específica. Este aparato enzimático está confinado ao citoplasma celular da levedura, sendo portanto nessa região da célula que a fermentação alcoólica se processa. Essas enzimas, referidas como *glicolíticas*, sofrem ação de diversos fatores (nutrientes, minerais, vitaminas, inibidores, substâncias do próprio metabolismo, pH, temperatura e outros), alguns que estimulam e outros que reprimem a ação enzimática, afetando o desempenho do processo fermentativo conduzido pelas leveduras (LIMA et al., 2007). A Figura

(2.4) mostra a seqüência das reações enzimáticas pela fermentação alcoólica de carboidratos endógenos (glicogênio e trealose) ou exógenos (sacarose e maltose) conduzida pela levedura do gênero *Saccharomyces*.

O objetivo primordial da levedura ao metabolizar anaerobicamente o açúcar é gerar uma forma de energia (ATP - adenosina trifosfato) que será empregada na realização dos diversos trabalhos fisiológicos (absorção, excreção e outros), biossínteses, crescimento e multiplicação das leveduras. O etanol e o CO<sub>2</sub> resultantes constituem produtos de excreção, sem utilidade metabólica para a célula em anaerobiose (LIMA et al., 2007).

Na seqüência das reações enzimáticas de produção de ATP, e intrínsecas à formação de etanol, rotas metabólicas alternativas aparecem para propiciar a formação de materiais necessários à constituição de biomassa (polissacarídeos, lipídeos, proteínas, ácidos nucleicos e outros), bem como para a formação de outros produtos de interesse metabólico. Dessa forma, juntamente com o etanol e o CO<sub>2</sub>, o mecanismo anaeróbico permite a formação e excreção de glicerol, ácidos orgânicos (succínico, acético, pirúvico e outros), alcoóis superiores, acetaldeído, acetoina, butilenoglicol, além de outros compostos de menor significado quantitativo. Simultaneamente, ocorre o crescimento das leveduras (formação de biomassa).

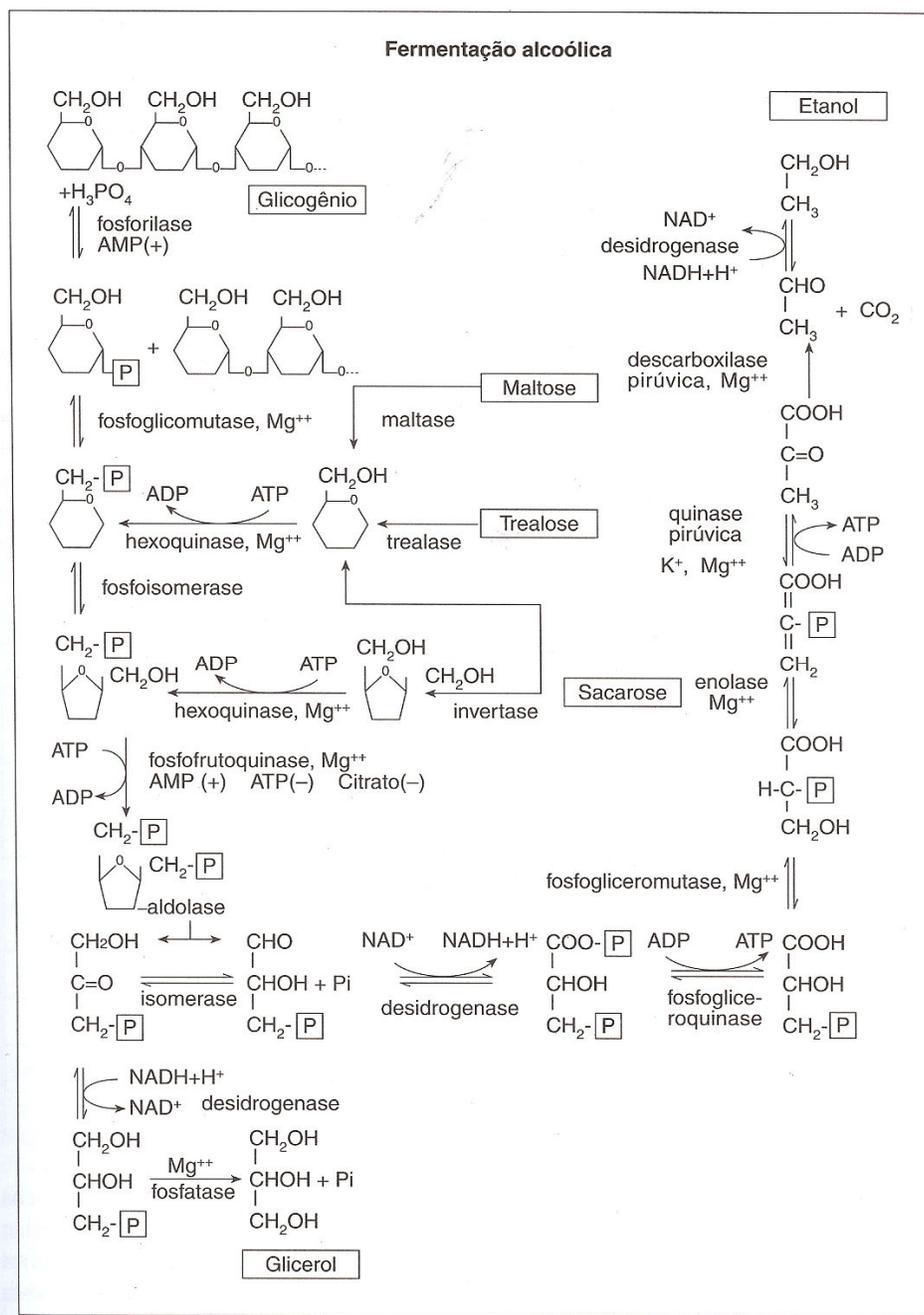


Figura 2.4: Seqüência das reações enzimáticas pela fermentação alcoólica de carboidratos endógenos (glicogênio e trealose) ou exógenos (sacarose e maltose). Fonte: Lima et al. (2007)

### **2.3.1 Processo industrial**

Duas configurações do processo de fermentação são comumente utilizadas no Brasil: a fermentação em batelada alimentada com reciclo de células de fermento e o processo contínuo multiestágio com reciclo de células de fermento. Segundo Leite et al. (2009), atualmente a maior parte do etanol a partir da cana-de-açúcar é produzido por um processo de fermentação em batelada alimentada (em torno de 80%). O restante é produzido por fermentação contínua multiestágio.

Têm-se também os processos em dorna única. Três processos de fermentação em dorna única foram testados no Brasil: Biostil, Hoechst-Uhde e Fercen. Viegas (2003) descreve as principais características de cada um deles. O processo Biostil foi desenvolvido pela Alfa-Laval, e no início dos anos 80 foi introduzido no Brasil através da Codistil. Este processo visa ao processamento de subprodutos com alto brix e a recirculação de vinhaça para a preparação do mosto e desta forma, produzir baixos volumes de vinhaça. Devido à alta pressão osmótica do meio utiliza-se uma levedura específica para estas condições. O creme de leveduras obtido das separadoras de fermento é reciclado sem diluição. Ácido sulfúrico é utilizado de forma a manter um pH de 4,5. O processo Biostil foi abandonado devido às dificuldades de manter condições estáveis na fermentação.

O processo Hoechst-Uhde visa eliminar o uso de separadoras de fermento, e para isso uma levedura floculante é utilizada. O fermentador é basicamente uma torre onde o diâmetro no topo é maior que no corpo, objetivando servir como separador de leveduras. O vinho que sai da torre é enviado para outro tanque de sedimentação para nova separação de leveduras, que são recicladas ao fermentador principal. Ácido sulfúrico e eventualmente ácido fosfórico são adicionados para manter o pH em 4,0 durante a fermentação. As dificuldades de operação do sistema devido à performance irregular, baixo teor alcoólico e baixa eficiência levaram ao abandono deste processo.

O processo Fercen introduzido pelo Engenho Novo opera com fermentadores individuais em paralelo onde a fermentação é feita em dornas agitadas. A concentração de ART residual é mantida abaixo de 1g/L (VIEGAS, 2003; ENGENHO NOVO, 2011). O vinho saindo das dornas é enviado para as separadoras de fermento, sendo o creme de levedura reciclado, sem diluição, às dornas. Eventualmente ácido sulfúrico é adicionado usando-se misturadores.

### **2.3.2 Influencia da temperatura no processo de fermentação – Sistemas de resfriamento da fermentação**

Fermentação sob condições anaeróbicas é exotérmica, produzindo 580 kJ/kg de monossacarídeos consumidos, assim, resfriamento é necessário para remover o calor produzido. A temperatura deve ser controlada entre 30°C e 34°C uma vez que a fermentação a temperaturas fora desta faixa geralmente resulta em baixos rendimentos. Para temperaturas maiores, outros produtos além do etanol podem ser formados, enquanto para temperaturas menores o tempo de fermentação se estende fornecendo maior oportunidade a bactérias ou outros organismos a fermentar açúcares para produtos indesejados (REIN, 2007).

Assim, as dornas de fermentação devem possuir um sistema de remoção do calor liberado no processo de fermentação. Em dornas menores (100 m<sup>3</sup> ou menos) podem ser utilizadas serpentinas de cobre (0,6 a 1 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de dorna). Nas dornas maiores usam-se trocadores de calor de placas (0,15 a 0,6 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) conectados com as dornas através de bomba de circulação do vinho (FINGUERUT et al., 2008).

Segundo Torija et al. (2003), citado por Dias (2008), a condução da fermentação alcoólica a baixas temperaturas (15-20°C) favorece o rendimento alcoólico. O tempo de fermentação, no entanto, seria muito grande a temperaturas muito baixas, inviabilizando o processo em escala industrial. Entre 25 e 30°C a taxa de fermentação é maior, e acima dos 35°C a viabilidade celular decresce.

Dias et al. (2007) avaliaram alternativas tecnológicas que visassem melhorar o sistema de resfriamento da fermentação nas usinas produtoras de etanol. Neste estudo foi avaliado o uso de torres de resfriamento para fornecer água fria durante as horas mais frias do dia e o uso de um equipamento secundário para fornecer água gelada durante as horas mais quentes. Os equipamentos considerados foram um acumulador de água, um sistema acionado por ejetores a vapor e um sistema de refrigeração por absorção. Os autores indicam que a fermentação alcoólica conduzida a 28°C permite uma concentração de etanol no vinho de 13°GL para 15 horas de fermentação o qual diminui a produção de vinhaça para 5,76 litros de vinhaça por litro de etanol hidratado.

Magazoni et al. (2009) propõem a utilização de um sistema de refrigeração por absorção H<sub>2</sub>O/LiBr de simples efeito para ser usado no resfriamento da fermentação utilizando como fonte quente os condensados de vapor vegetal. Na Figura 2.5 é apresentado o esquema do sistema proposto.

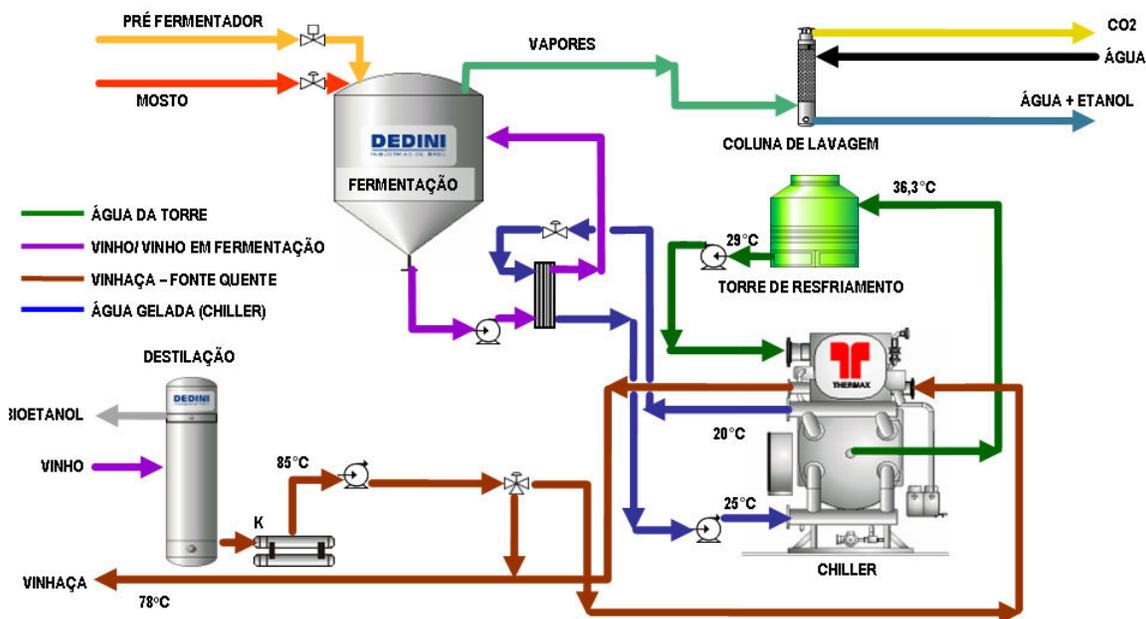


Figura 2.5: Resfriamento da fermentação a partir de um sistema de refrigeração por absorção H<sub>2</sub>O/LiBr. Fonte: Amorim et al. (2010)

A empresa Dedini Indústrias de Base S/A instalou um sistema de resfriamento por absorção  $H_2O/LiBr$  para controle da temperatura de fermentação (em escala de demonstração - semi-industrial) em uma usina de açúcar e álcool do grupo Cosan. A temperatura da fermentação foi mantida na faixa de 28 a 32°C. Os resultados obtidos mostraram um incremento significativo na concentração de etanol no meio fermentativo, a qual atingiu valores de 13°GL a 15°GL. Este aumento na concentração de etanol permite uma diminuição na demanda de vapor no processo de destilação e uma redução na quantidade de vinhaça gerada. O fluido quente adotado para o acionamento do sistema de resfriamento por absorção foi vinhaça (depois de passar pelo trocador de aquecimento de vinho). A faixa de temperatura da vinhaça foi 80-85°C enquanto a faixa da vazão mássica foi 100 – 150 m<sup>3</sup>/h (OLIVERIO et al., 2010a).

Sistemas de refrigeração por ejetores podem também ser utilizados para controlar a temperatura da fermentação, conforme foi indicado por Dias et al. (2007). A Figura 2.6 mostra um sistema típico de resfriamento por ejetores (a) e o diagrama do ejetor (b).

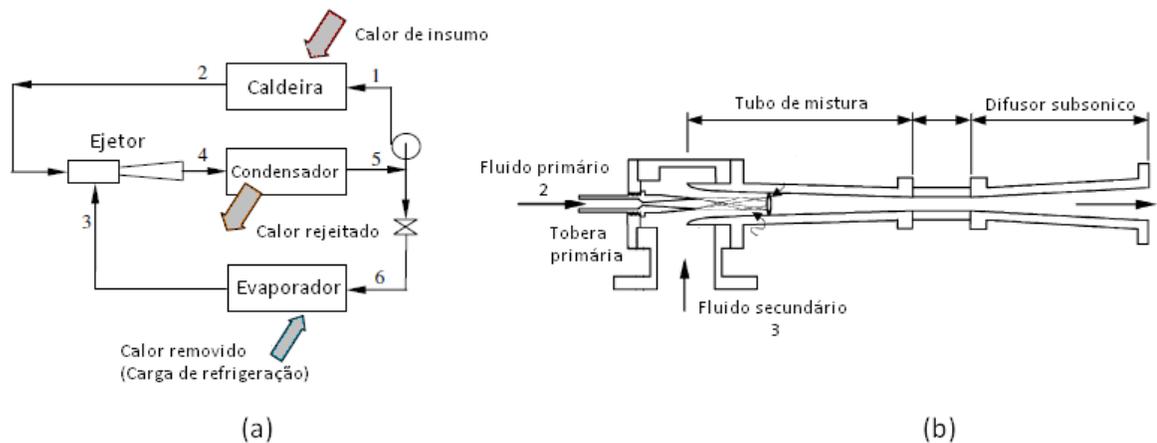


Figura 2.6: (a) Sistema típico de resfriamento por ejetores; (b). Diagrama do ejetor. Fonte: Adatação de Chunnanond e Aphornratana, (2003)

Dentre as vantagens dos sistemas de resfriamento por ejetores tem-se: a ausência de peças móveis no ejetor, baixo custo do equipamento e da instalação, requerem pouco espaço e baixo consumo de energia elétrica (bombas de circulação). Por outro lado, ejetores são projetados para operar em condições específicas de pressão do fluido motriz e do vácuo e sua eficiência cai

rapidamente fora destas condições. Dentre as desvantagens do sistema de resfriamento por ejetores tem-se o baixo valor do coeficiente de desempenho COP e a baixa capacidade de resfriamento (CHUNNANOND; APHORN RATANA, 2003). Segundo Rein (2007), as condições do vapor motriz são importantes uma vez que vapor úmido conduz a perdas na capacidade e pode danificar os bocais e difusores. Excessivo superaquecimento pode afetar o desempenho do ejetor adversamente. Segundo os estudos experimentais de Chunnanond e Aphornratana (2003) e Eames et al. (1995), o valor do COP para o sistema de resfriamento por ejetores resultou na faixa de 0,29 – 0,5 para temperaturas de fluido motriz (vapor) de 120-140°C e temperatura no evaporador de 10°C.

### **2.3.3 Fermentação extrativa**

O etanol que se acumula no meio fermentativo inibe a atividade metabólica da levedura apresentando um efeito significativo sobre a velocidade do crescimento celular em concentrações acima de 15g/L. A máxima concentração de etanol na qual o crescimento celular cessa é 100 g/L enquanto a uma concentração de 105 g/L a capacidade de produção de etanol da *Saccharomyces cerevisiae* é completamente inibida. (LUONG, 1985)

Os fatores que influenciam a sensibilidade das leveduras ao etanol são a temperatura, a aeração e a composição do meio; estes fatores agem direta ou indiretamente sobre as propriedades da membrana plasmática provocando modificações na membrana lipídica e nos sistemas de transporte de soluto e ação de algumas enzimas (ATALA, 2004).

A utilização de técnicas de extração do etanol do meio fermentativo assim que ele é produzido melhora o desempenho do processo. Na literatura têm-se proposto vários esquemas combinando a fermentação com sistemas de separação, dentre os principais têm-se: a fermentação sob vácuo, sistemas de pervaporação e sistemas de extração líquido-líquido. As técnicas de extração de etanol permitem conduzir a fermentação com uma concentração de açúcares fermentescíveis maior na corrente de alimentação, obtendo assim menores quantidades de vinhaça gerada e menores consumos de energia na etapa subsequente de destilação.

Nesta linha de pesquisa, Atala (2004) realizou a montagem e instrumentação de um sistema de fermentação contínuo acoplado a um separador a vácuo flash em escala laboratorial utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e melaço de cana-de-açúcar como substrato. Dos resultados do estudo, Atala (2004) obteve como produto uma solução alcoólica no condensado do tanque flash com concentração de etanol por volta de 50°GL, enquanto a fermentação operava com concentrações de etanol de 5°GL, valor que é pouco inibitório para a levedura, mesmo com alimentações concentradas de melaço, contendo até 330 g/L de açúcar.

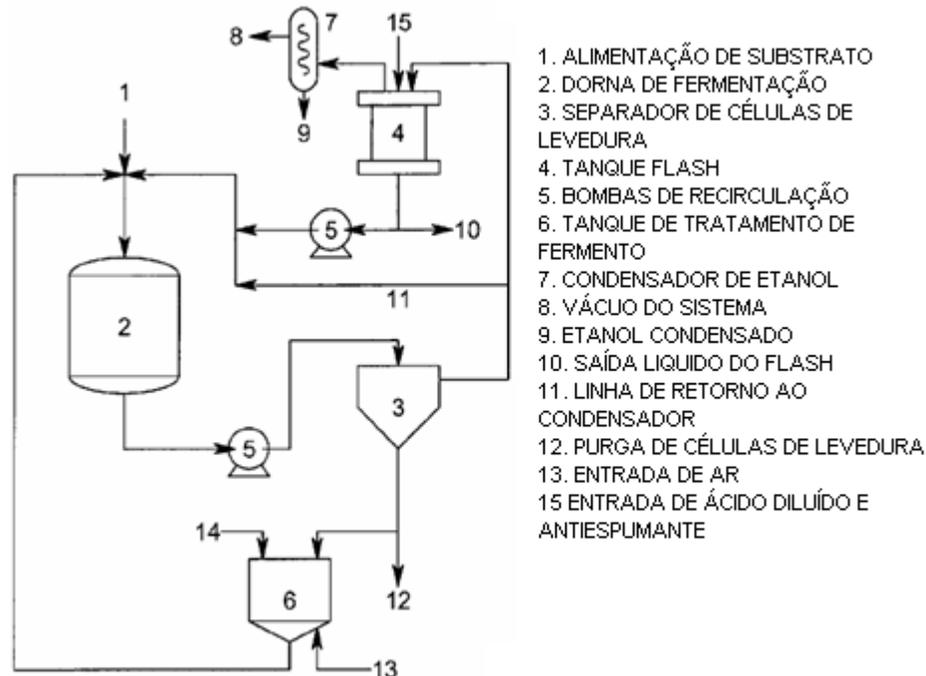


Figura 2.7: Esquema do sistema de fermentação extrativa a vácuo. Fonte: UNICAMP, (2006)

A Figura 2.7 mostra o esquema do sistema de fermentação extrativa a vácuo proposto por Maugeri e Atala (patente PI -0500321-0 A).

O'Brien et al. (2000) realizaram uma análise de viabilidade econômica de um sistema integrado de fermentação com remoção de etanol por pervaporação usando o simulador Aspen

Plus ®. O autor indica que o principal benefício deste sistema é o aumento da produtividade volumétrica do fermentador, o que se traduz em uma menor capacidade instalada em dornas de fermentação. A pervaporação tem vantagens em relação a outros métodos em termos de simplicidade do processo, menor toxicidade para os organismos de fermentação, e recuperação de uma corrente de etanol concentrada, que requer menor capacidade e menor consumo energético na destilação. Dentre as desvantagens deste sistema tem-se a necessidade de uma baixa temperatura de condensação para os vapores permeados. A Figura 2.8 mostra o esquema do sistema de fermentação integrado ao sistema de pervaporação avaliado por O'Brien et al. (2000).

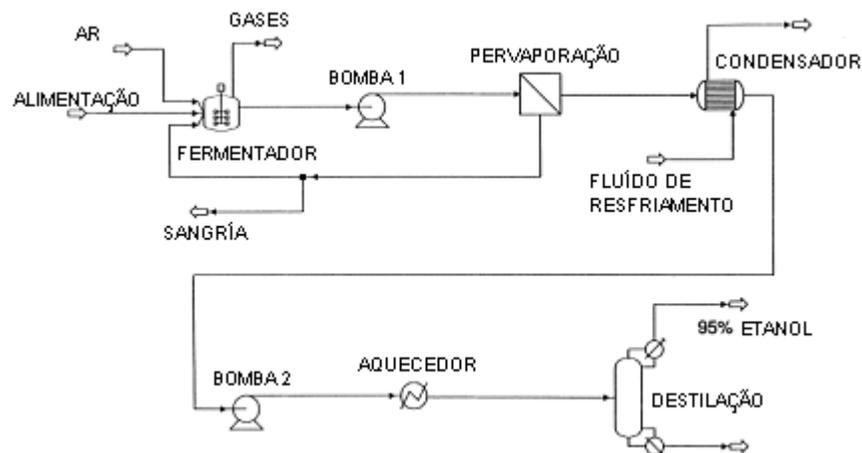


Figura 2.8: Esquema dos processos de fermentação e destilação no processo de fermentação contínua integrada com pervaporação segundo O'Brien et al. (2000)

O'Brien et al. (2000) consideraram uma temperatura de alimentação à pervaporação de 34°C e uma planta de refrigeração para condensar os vapores da pervaporação com temperatura do fluido refrigerante de -30°C.

Pesquisa laboratorial usando membranas organofílicas comerciais tem demonstrado sucesso nas operações de sistemas de fermentação contínua com pervaporação obtendo-se como produto correntes de vinho com concentração de etanol de 42% base mássica. No entanto tem-se ainda por pesquisar alguns aspectos técnicos e econômicos, como o tempo de vida real da membrana sob condições operacionais de fermentação industriais. Estes aspectos só podem ser resolvidos

em uma planta piloto de demonstração (O'BRIEN et al. 2000). Segundo Huang et al. (2008) e Rossell (2011), em uma aplicação real, uma centrífuga de bicos e uma membrana de microfiltração deve ser adicionada antes da pervaporação para evitar incrustações na membrana hidrofóbica.

A extração líquido-líquido é uma abordagem particularmente promissora para a recuperação de etanol em sistemas combinados de fermentação – separação. Neste processo é importante a seleção de um solvente de alta eficiência para a extração de etanol do meio fermentativo (HUANG et al., 2008).

Segundo Huang et al. (2008), os principais critérios para a seleção do solvente são: a não toxicidade para o microorganismo, alto coeficiente de distribuição, alta seletividade em relação ao produto, baixa solubilidade em fase aquosa, densidade diferente à do meio fermentativo para assegurar a separação por gravidade, baixa viscosidade, alta tensão interfacial, baixa tendência a emulsificar com o meio fermentativo, alta estabilidade e baixo custo.

### **2.3.4 Fermentação de hidrolisados**

Fermentação de hidrolisados tem sido realizada em plantas piloto e de demonstração, como por exemplo, a planta de Tavda na Rússia (hidrólise catalisada por ácido a partir de resíduos florestais), a planta do processo DHR da Dedini Indústrias de Base no Brasil (hidrólise com solvente aquo-orgânico) e o processo Iogen no Canadá (hidrólise enzimática a partir da palha de trigo). Nestes três processos, os hidrolisados produzidos foram misturados com mostos amiláceos (planta de Tavda e no processo Iogen), e com xarope de cana-de-açúcar e mel residual (processo DHR), com a finalidade que os inibidores presentes nos hidrolisados sejam diluídos a níveis de tolerância na mistura (BONOMI, 2010).

#### ***Inibidores da fermentação nos hidrolisados***

Segundo Martin et al. (2007), os principais inibidores da fermentação encontrados nos hidrolisados são o ácido acético, o qual é liberado pela hidrólise dos grupos acetila da

hemicelulose, ácido fórmico e ácido levulínico, os quais são produtos da degradação do açúcar, compostos fenólicos, os quais são principalmente formados pela degradação da lignina, e furaldeídos, tais como furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), os quais são formados pela degradação das pentoses e hexoses, respectivamente.

Martin et al. (2007) pesquisaram diferentes estratégias para melhorar a fermentabilidade dos hidrolisados de bagaço com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Dentre estas estratégias têm-se: minimização dos produtos de inibição gerados durante o pré-tratamento por explosão a vapor, remoção de inibidores pela detoxificação de hidrolisados e a seleção de cepas e adaptação de cepas tolerantes aos inibidores.

Para a avaliação da primeira estratégia, os autores realizaram experimentos com pré-tratamento por explosão a vapor com temperaturas na faixa de 215 a 205°C, e tempos de residência de 5 a 10 minutos usando bagaço impregnado com 1% (base mássica) de SO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que condições de pré-tratamento médias em severidade conduziram a altas concentrações de açúcares fermentescíveis e baixo conteúdo de inibidores no hidrolisado. Os maiores rendimentos em termos de açúcares fermentescíveis foram obtidos para temperatura de pré-tratamento por explosão a vapor de 205°C e 10 minutos de tempo de residência.

Para a segunda estratégia, os autores testaram dois métodos: a detoxificação com fenol oxidase (lacase<sup>1</sup>) e a sobre-calagem (overliming). Ambos os tratamentos de detoxificação melhoraram significativamente a fermentabilidade dos hidrolisados. O tratamento com lacase removeu mais de 75% dos compostos fenólicos enquanto a sobre-calagem permitiu a diminuição de 17 a 25% do conteúdo de furfural, HMF, ácido acético e fenóis. O rendimento de etanol obtido com os hidrolisados detoxificados resultou quatro vezes maior que o rendimento obtido com hidrolisados sem detoxificar produzidos sob condições de pré-tratamento mais severas.

---

<sup>1</sup> Enzima EC.1.10.3.2, existente na laca e outras plantas que tem a propriedade de ocasionar a oxidação de certos fenóis (DICIONÁRIO ONLINE DE PORTUGÊS, 2011; BRENDA, 2011)

Para a avaliação da terceira estratégia, 13 cepas diferentes dos gêneros *Saccharomyces* e *Zygosaccharomyces* foram comparadas usando um inibidor sintético (cocktail) composto por seis inibidores representativos derivados dos materiais lignocelulósicos. As duas cepas mais resistentes foram selecionadas e sua fermentabilidade em hidrolisados sem detoxificar foi testada e adaptada para cultivo contínuo. A fermentação de hidrolisados sem detoxificar com a cepa adaptada apresentou um rendimento de etanol similar ao obtido na fermentação de hidrolisados detoxificados com uma cepa não adaptada e uma produtividade de mais de duas vezes em comparação com a produtividade da cepa progenitora.

### ***Fermentação de pentoses***

Três espécies de levedura foram identificadas como as de maior potencial para a fermentação alcoólica das pentoses: *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* e *Pachysolen tannophilus*. Entretanto o desempenho das mesmas é muito limitado (BONOMI, 2010).

O metabolismo das pentoses exige a presença de um mínimo de oxigênio (2mMol/L/h) que deve ser rigorosamente controlado para manter a viabilidade celular, o transporte de xilose e a produtividade de etanol (PICATAGGIO; ZHANG 1996). Outras desvantagens destas cepas são a baixa tolerância a etanol (3% a 5% [massa/volume]) e aos ácidos alifáticos, baixa produtividade volumétrica (0,3-0,9 g etanol/L/h), baixa temperatura ótima (<30°C) e baixo crescimento específico (BONOMI, 2010; PICATAGGIO; ZHANG, 1996).

A levedura do gênero *Saccharomyces cerevisiae* não pode utilizar a xilose, mas pode utilizar e fermentar seu isômero a d-xilulose. Assim, um primeiro passo, para o aproveitamento da xilose utilizando a *Saccharomyces cerevisiae*, seria introduzir uma rota para a conversão de xilose em d-xilulose (HAHN-HÄGERDAL et al., 2007). Tem-se também as leveduras *Saccharomyces cerevisiae* modificadas geneticamente, assim, Ho e Tsao (1998), da *Purdue Research Foundation*, possuem uma patente de leveduras recombinantes capazes de fermentar glicose e xilose a etanol.

Bactérias termofílicas têm sido também estudadas para a fermentação das pentoses como, por exemplo, a *Thermoanaerobacter ethanolicus* a qual exige operar com mostos de pentoses muito diluídos. O *Clostridium thermohydrosulfuricum* tem sido também estudado em processos de conversão direta pelo micro-organismo do material lignocelulósico em álcool. Dentre as principais desvantagens relacionadas ao emprego de bactérias termofílicas tem-se: baixa tolerância ao etanol, forte sensibilidade aos inibidores, formação em paralelo de uma significativa quantidade de subprodutos e a necessidade de adicionar fatores de crescimento no mosto (BONOMI, 2010).

Outras bactérias mesofílicas capazes de metabolizar as pentoses em ausência de oxigênio são as *Escherichia coli* e a *Klebsiella oxytoca*. A *Escherichia coli* modificada geneticamente tem mostrado rendimentos de etanol a partir de xilose de 96% em relação ao teórico e uma produtividade de 0,7 g de etanol/L/h em um meio complexo mantido em um pH neutro, mas com uma concentração final de etanol de 4,8% (massa/volume). Por outro lado cepas recombinantes de *Klebsiella oxytoca* são capazes de fermentar celobiose, xilobiose e xilotriose para etanol (PICATAGGIO; ZHANG, 1996).

### ***Zymomonas mobilis***

As bactérias mesofílicas *Zymomonas mobilis* não são capazes de fermentar pentoses, porém são muito eficientes no metabolismo da glicose a etanol. (BONOMI, 2010). Segundo Bai et al. (2008), o rendimento da fermentação com a bactéria *Z. mobilis* pode chegar a 97% do rendimento teórico de etanol a partir de glicose enquanto o rendimento da *S. cerevisiae* esta na faixa de 90-93%. Além disso, a bactéria *Z. mobilis* tem um alto fluxo de metabolismo de glicose, o que se traduz em uma alta produtividade e menores tempos de fermentação. Apesar destas vantagens, a *Z. mobilis* não é muito apropriada para fermentações industriais uma vez que requer um substrato muito específico, o qual inclui d-glicose, d-frutose e sacarose; além disso, o crescimento sob sacarose é acompanhado pela formação de um oligômero da frutose (levana) e sorbitol os quais diminuem significativamente o rendimento de produção de etanol.

Estudos de manipulação genética têm sido realizados com a finalidade de estender a faixa de substratos da *Z. mobilis* para a produção de etanol. Rogers et al. (2007) indicam que cepas integradas de *Z. mobilis* derivadas da cepa recombinante ZM4 têm sido testadas em hidrolisados de palha de milho tratados com calagem com concentrações de 16g/L de glicose, 69 g/L de xilose e 11 g/L de ácido acético a um pH de 5,0. Nesta experiência, o meio foi completado com 100 g/L de glicose e diluído a várias concentrações antes da fermentação. Os resultados dos testes mostraram concentrações de etanol no produto de 50 g/L com diluições de 80% de hidrolisados e rendimentos de 83 a 87% em relação ao teórico (baseado nos açúcares utilizados).

### ***Hidrólise e fermentação separadas (HFS)***

O processo de hidrólise e fermentação separadas (HFS) tem a vantagem que cada uma das operações pode ser otimizada separadamente, no que se refere à temperatura e ao pH, mas também em relação ao projeto do equipamento, incluindo o sistema de agitação. Geralmente as enzimas celulases têm uma atividade máxima ao redor ou acima de 50°C, enquanto a maioria dos micro-organismos fermentativos, caso da *S.cerevisiae*, não toleram temperaturas acima de 37°C. A fermentação alcoólica convencional é usualmente realizada abaixo de 35°C. Assim, a hidrólise enzimática conduzida a 50°C terá uma produtividade maior em comparação à realizada a 35°C. Outra vantagem da opção tecnológica pelo sistema HFS é que a fermentação é realizada em um meio líquido, em lugar de uma suspensão contendo material sólido como é o caso da sacarificação e fermentação simultâneas (SFS), o que facilita a transferência de massa e torna possível reciclar a levedura após a fermentação por filtração e centrifugação (GALBE; ZACCHI, 2010).

Segundo Galbe e Zacchi (2010), a principal desvantagem do processo HFS é que a glicose e a celobiose que são liberadas durante a etapa de hidrólise enzimática inibem as enzimas envolvidas neste processo; outra desvantagem é a perda de açúcares na separação dos sólidos e líquidos após a hidrólise enzimática. Esta perda pode ser reduzida por meio de lavagem da fase sólida, mas, por outro lado, essa operação levará à diluição dos açúcares.

### ***Processo de hidrólise e fermentação simultâneas (SSF)***

Nos processos simultâneos a hidrólise e a fermentação se realizam em um mesmo reator, o que tem vantagens em termos econômicos. A principal vantagem deste processo é a redução da inibição pelo produto final, uma vez que os açúcares formados na hidrólise enzimática são convertidos pelos micro-organismos fermentadores a medida que são liberados. Isso mantém uma baixa concentração de açúcares no meio, o que alivia a inibição das enzimas celulase pelo produto, além de diminuir o risco de infecção e utilizar uma menor quantidade de enzima (BONOMI, 2010). Estes efeitos conduzem a um aumento da produtividade da hidrólise enzimática segundo Galbe e Zacchi (2010).

A principal desvantagem do processo SSF é que a levedura utilizada neste processo é difícil de ser recuperada, uma vez que ela se encontra misturada com o resíduo sólido, principalmente lignina (GALBE; ZACCHI, 2010). Outra desvantagem está relacionada com as diferentes condições ótimas de pH e temperatura nas etapas de hidrólise e fermentação. Por este motivo, é necessário realizar o processo numa condição compatível com as duas etapas, sendo recomendável a utilização de microorganismos termotolerantes. Bonomi (2010) indica que neste processo podem ser utilizadas as enzimas celulases do fungo celulolítico *Trichoderma reesei* enquanto os micro-organismos fermentadores mais apropriados parecem ser as leveduras do gênero *Kluiveromyces marxianus* e *Kluiveromyces fragilis*.

### ***Processo de conversão direta por microorganismos (CDM)***

Este é um caso particular do processo de hidrólise e fermentação em uma só etapa no qual o mesmo microorganismo produz as enzimas e realiza a fermentação. Assim, em um mesmo reator acontece a produção de enzimas, a hidrólise enzimática e a fermentação. Rendimentos de produção de etanol são geralmente baixos, uma variedade de co-produtos é produzida e os microorganismos geralmente têm baixa tolerância ao etanol. Para este processo tem-se estudado as bactérias do gênero *Clostridium*. Concentrações de etanol de 1,5% a 1,7% têm sido conseguidas com co-culturas de *Clostridium thermosaccharolyticum* e *Clostridium thermocellum*,

apesar de recentes estudos terem indicado faixas de tolerância ao etanol de 2,9 a 3,6% (PHILIPPIDIS, 1996; BONOMI, 2010).

As vantagens do processo CDM são as mesmas que do processo SSF, econômicas, uma vez que os processos acontecem em um mesmo reator, instalação mais simples e redução da inibição pelo produto final.

## **2.4 Destilação**

No caso da indústria sucroalcooleira, a separação do sistema etanol-água é objetivo de grande interesse. Este sistema constitui uma mistura não ideal, uma vez que seus componentes formam um azeótropo com composição molar de 89,4 % etanol (correspondente a 95,6% em massa) e 10,6 % água a 1 atm (KUMAR et al., 2010), sendo que o azeótropo é uma mistura de componentes que possui a mesma concentração nas fases líquida e vapor no equilíbrio, não sendo possível a separação dos componentes por destilação convencional. Nas unidades de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é utilizado um processo de destilação convencional que realiza a concentração da mistura até pontos próximos do azeótropo (entre 92,6 e 93,8 %, em massa) para a produção de álcool etílico hidratado carburante (AEHC).

A configuração normalmente empregada nas usinas brasileiras inclui 5 colunas: A, A1, D, B e B1, sendo a coluna A conhecida como coluna de esgotamento do vinho, A1 de epuração do vinho e D de concentração de álcool de segunda. No álcool de segunda, concentram-se os componentes mais voláteis, conhecidos como “produtos de cabeça”, sendo necessária a sua retirada a fim de evitar a contaminação do álcool hidratado. Estas três colunas formam o que é chamado de conjunto de destilação, enquanto a coluna B (de retificação) e a coluna B1 (de esgotamento) compõem o conjunto de retificação, onde é obtido o AEHC através da concentração das flegmas vapor e líquida retiradas das colunas A e D, respectivamente (MEIRELLES, 2006; JUNQUEIRA, 2010).

A Figura 2.9 apresenta o esquema das colunas de destilação A1, A, D, B e B1 para produção de álcool etanol hidratado carburante (AEHC).

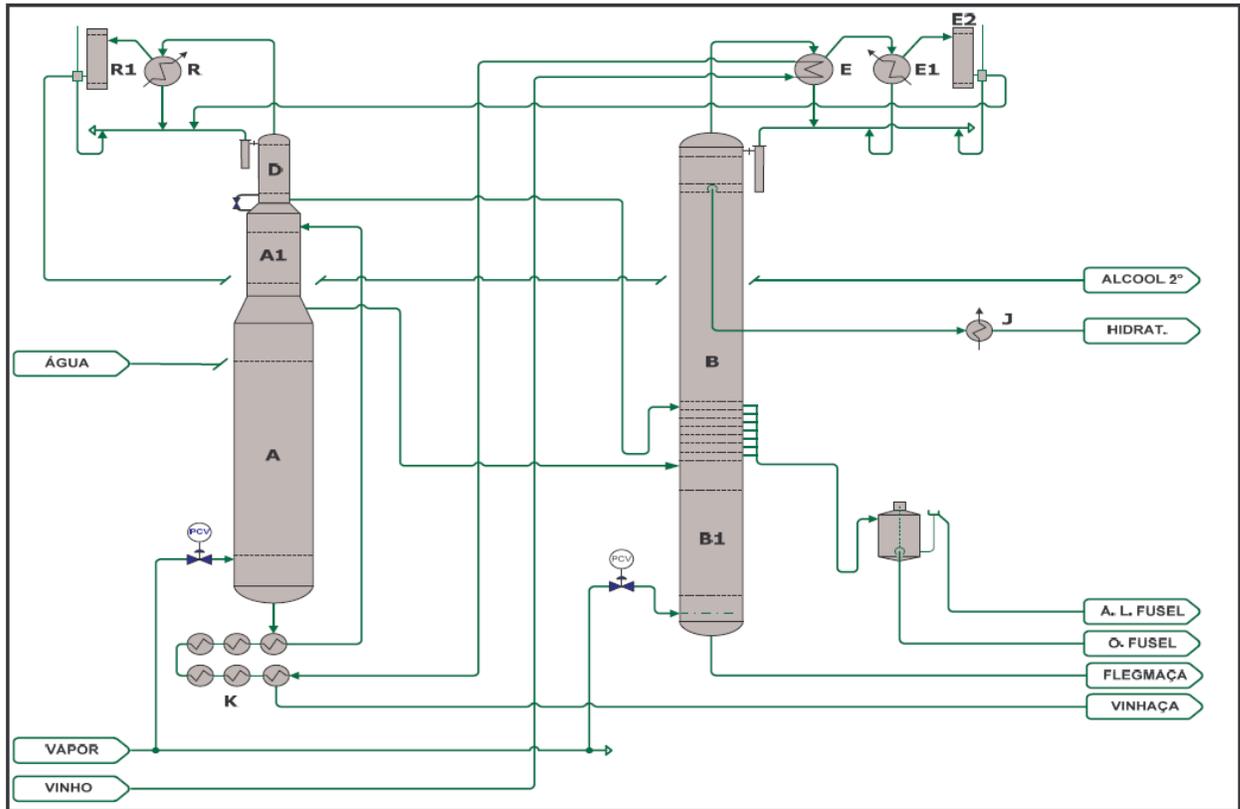


Figura 2.9: Configuração convencional das colunas de destilação para produção de AEHC. Fonte: Meirelles (2006)

Junqueira (2010) ressalta que esta configuração é utilizada há muitos anos e não foi originalmente projetada para este processo, mas adaptada para a produção de álcool combustível. Sendo assim, configurações otimizadas e mais adequadas a este processo são utilizadas em algumas destilarias.

### ***Destilação em múltiplo efeito***

A operação em múltiplo efeito das colunas de destilação e retificação permite uma significativa redução no consumo de energia, uma vez que os condensadores e os refeedores das diferentes colunas podem ser termicamente integrados (JUNQUEIRA, 2010).

Dias (2008) e Dias et al. (2009b) têm simulado o processo de destilação duplo efeito utilizando o simulador Hysys ®. A configuração estudada por estes autores é similar à da destilação convencional mas com as colunas de destilação operando sob vácuo (20 – 25 kPa) enquanto as colunas de retificação operam sob pressão próxima da atmosférica (101 kPa no topo e 135 kPa no fundo). A diferença de temperatura entre os condensadores das colunas B e extrativa, do processo convencional de destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG), e o refeedor da coluna A permite que seja feita a integração entre estes equipamentos, eliminando-se, portanto, o consumo de vapor no refeedor da coluna A do processo de destilação convencional. A Figura 2.10 apresenta o sistema de destilação duplo efeito estudado por Dias (2008) junto com o sistema de destilação extrativa com MEG.



operam sob vácuo (19-25 kPa) e a flegma líquida produzida na coluna D é dividida em duas correntes, das quais uma é alimentada a uma coluna de retificação que opera a pressão próxima à atmosférica (coluna “B”, 70 – 80 kPa), enquanto a outra é alimentada a uma coluna de retificação que opera sob relativa alta pressão (coluna “B-P”, 240-250 kPa). Nesta simulação, a lavagem de gases no topo da coluna D é realizada com flegma visando a recuperação do etanol arrastado. A Figura 2.11 mostra o sistema de destilação de triplo efeito estudado por Junqueira (2010); nesta figura pode ser observada a integração entre os refeedores e condensadores das colunas.

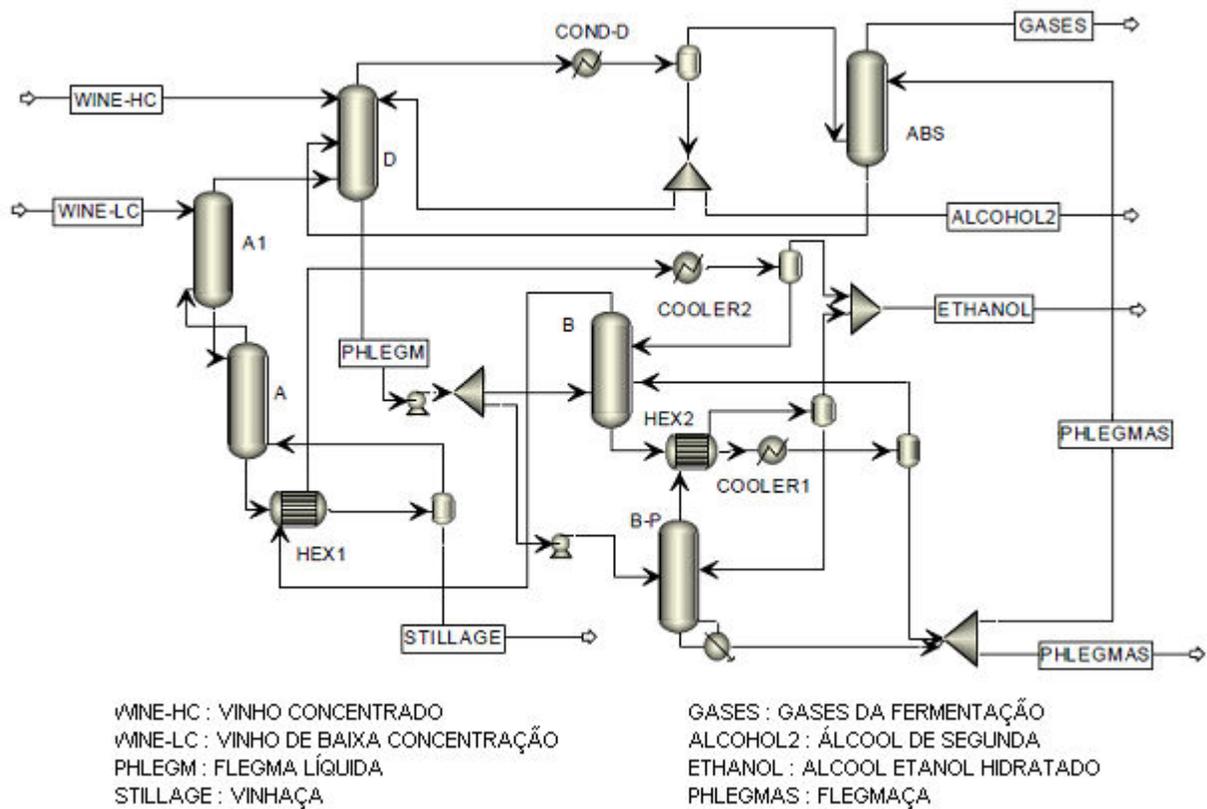


Figura 2.11: Configuração de destilação de triplo efeito. Fonte: Junqueira (2010)

Siemens Ltda e Dedini S/A Indústrias de Base têm desenvolvido um sistema denominado Split-Feed (patente PI0600553-5 BR) que tem como princípio a operação das colunas de destilação em múltiplo efeito; assim, a integração energética das colunas está baseada na diferença das pressões de operação. Neste sistema, as colunas pressurizadas são responsáveis por

gerar suficiente carga térmica para a operação das colunas sob vácuo, o que conduz a uma redução no consumo de utilidades quentes e frias no processo.

A Figura 2.12 apresenta o sistema Split-Feed segundo os inventores Martins et al. (2009). Neste processo, a alimentação de vinho (1) é dividida em duas correntes para alimentar as colunas de epuração (2) e (3), sendo que a coluna de epuração (2) gera a corrente de flegma (4) e a coluna de epuração (3) gera a corrente de flegma (5) e uma corrente de vinhaça (6). A corrente de flegma (4) é alimentada na coluna de retificação (7) gerando uma corrente de topo (8) e uma corrente de álcool etanol hidratado carburante AEHC (9). No trocador de calor (10) tem-se a troca de calor entre a corrente de topo (8) e a corrente de vinhaça (6) proveniente da coluna de epuração (3). A corrente de flegma (5) é alimentada na coluna de retificação (11) gerando a corrente de AEHC (12).

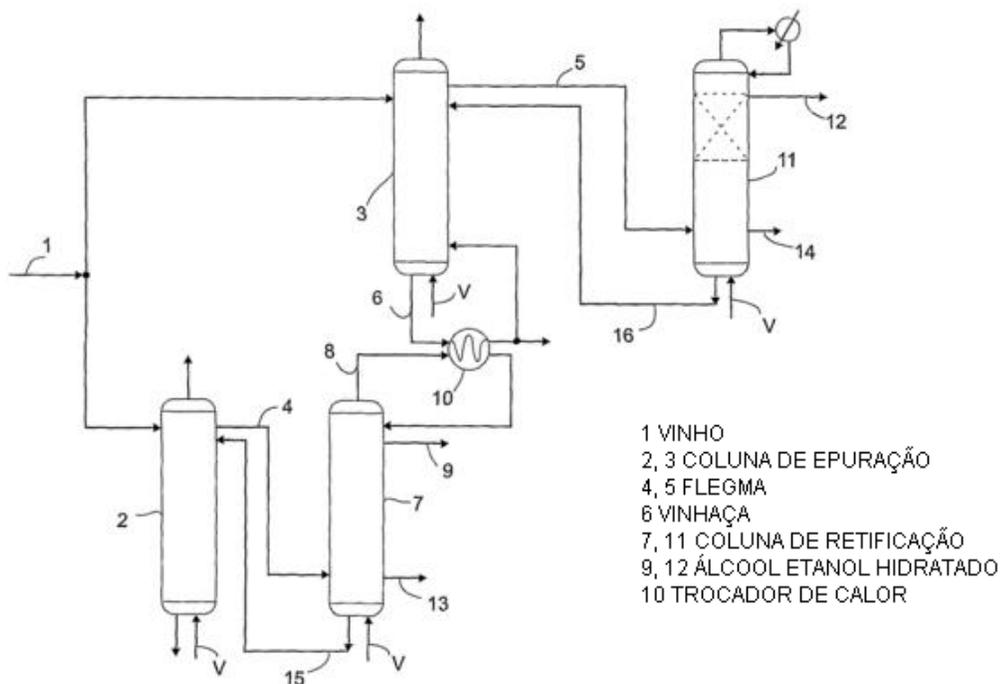


Figura 2.12: Fluxograma do processo de destilação em múltiplo efeito Split-Feed – Configuração básica. Fonte: Martins et al. (2009)

Martins et al. (2009) recomenda que as colunas (2) e (7) operem na faixa de pressões de 98 a 245 kPa, enquanto as colunas (3) e (11) operem preferencialmente sob vácuo. Também recomenda que o trocador de calor (10) seja de tipo película descendente (*falling film*), uma vez que este tipo de trocador tem um alto coeficiente de troca térmica e pode ser operado com pequenas diferenças de temperatura. Opcionalmente óleo fúsel pode ser retirado das colunas de retificação (7) e (11), gerando as correntes (13) e (14) respectivamente. As colunas de retificação (7) e (11) também geram as correntes de flegmaça (15) e (16), as quais são re-circuladas às colunas de epuração (2) e (3) respectivamente.

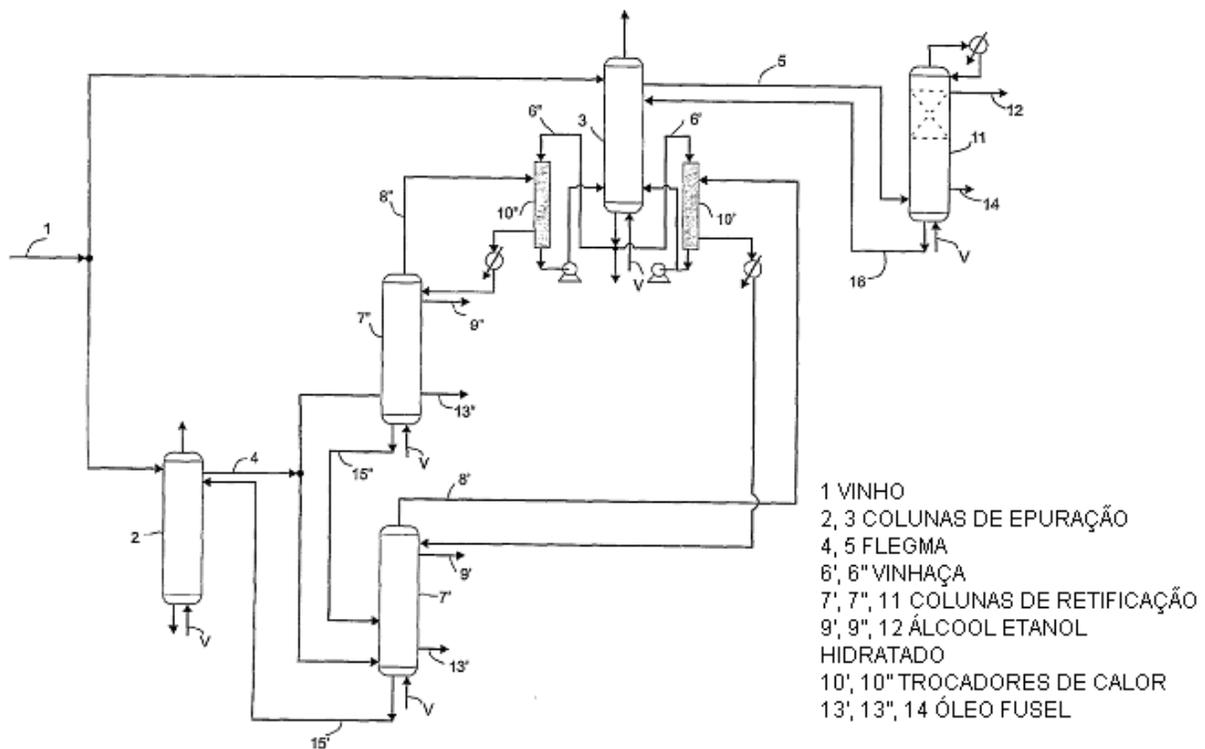


Figura 2.13: Fluxograma do processo de destilação em múltiplo efeito Split-Feed – Configuração alternativa. Fonte: Martins et al. (2009)

A Figura 2.13 apresenta uma versão alternativa do processo Split-Feed segundo Martins et al. (2009). Neste caso, a corrente de flegma 4 é dividida em duas correntes as quais alimentam as colunas de retificação (7') e (7''), nas quais são gerados os produtos de topo (8') e (8'') e as

correntes de álcool hidratado (9') e (9''), respectivamente. A corrente de vinhaça (6), produzida na coluna de epuração (3), é dividida em duas correntes (6' e 6'') que vão trocar calor nos trocadores de calor (10') e (10'') com os produtos de topo: (8') e (8'') proveniente das colunas (7') e (7''), respectivamente.

De maneira similar à configuração anterior, recomenda-se que a coluna de epuração (2) e as colunas de retificação (7) e (7'') operem a baixas pressões (na faixa de 98 – 245 kPa), enquanto a coluna de epuração (3) e de retificação (11) operariam sob vácuo. Recomenda-se também que os trocadores de calor (10') e (10'') sejam do tipo filme descendente.

Opcionalmente pode ser retirado óleo fúsel das colunas de retificação (7'), (7'') e (11) nas correntes (13'), (13'') e (14).respectivamente. As colunas de retificação (7'), (7'') e (11) também geram as correntes de flegmaça (15'), (15'') e (16). A corrente (15'') pode ser descartada ou re-circulada na coluna de retificação (7') enquanto as correntes (15') e (16) podem ser descartadas ou re-circuladas às colunas (2) e (3) respectivamente.

Nesta configuração o vapor é injetado diretamente (borbotagem) nas colunas (2) e (7''). Segundo Nolasco (2006), o sistema Split-Feed tem um consumo específico de vapor na faixa de 1,6 a 1,65 kg de vapor /L de etanol hidratado.

## **2.5 Desidratação**

A desidratação tem como objetivo a purificação do etanol a partir de concentrações de 92%-93,8% (faixa do álcool hidratado) até concentrações de pelo menos 99,3% (m/m), segundo especificações da Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (ANP, 2011; DIAS, 2008).

Os principais métodos para desidratação de etanol que estão sendo aplicados na indústria sucroalcooleira atualmente são: a destilação azeotrópica com cicloexano, a destilação extrativa com monoetileno glicol (MEG) e a adsorção com peneiras moleculares. No entanto novas

tecnologias estão sendo desenvolvidas e testadas, tais como a pervaporação, processos termicamente integrados, novos solventes e novas configurações de colunas (WOLF MACIEL, 2009).

Os processos de desidratação via destilação (caso da destilação azeotrópica e a destilação extrativa) baseiam-se na idéia que a adição de um terceiro composto a uma mistura azeotrópica binária pode modificar suficientemente o equilíbrio das fases líquido-vapor de forma a viabilizar a ultrapassagem daquela concentração azeotrópica (FINGUERUT et al., 2008).

### **2.5.1 Destilação azeotrópica**

A destilação azeotrópica (destilação azeotrópica heterogênea) é amplamente utilizada nas indústrias, tem baixos custos de capital, o aquecimento é realizado com vapor de baixa pressão, porém tem um alto consumo de vapor (1,5 a 1,6 kg de vapor/L de etanol), perdas consideráveis de cicloexano como contaminante no álcool anidro e pequenas perdas de etanol por arrasto na fase vapor. Os solventes que têm sido estudados na destilação azeotrópica são o cicloexano e o n-heptano (WOLF MACIEL, 2009; DIAS, 2008). Inicialmente, no Brasil, se utilizava o benzeno, mas seu uso foi proibido, por se tratar de um composto carcinogênico (FINGUERUT et al., 2008).

### **2.5.2 Destilação extrativa**

Na destilação extrativa (destilação azeotrópica homogênea), um terceiro componente, o solvente, é adicionado à mistura original azeotrópica de modo a alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura modificando, portanto, o equilíbrio líquido-vapor dos componentes originais (DIAS, 2008). Vários agentes extrativos têm sido pesquisados, os quais incluem solventes líquidos como o etileno glicol, dietil éter, tolueno e furfural; sais como o cloreto de cálcio, nitrato de cálcio, cloreto de cobalto (II), cloreto cúprico, cloreto de níquel (II), estrôncio e iodeto de potássio, cloreto de mercúrio e lítio e cloreto cúprico e de mercúrio; sais dissolvidos em solventes líquidos; e líquidos iônicos (KUMAR; PRASAD, 2010b). O efeito de compostos orgânicos, tais como trietanolamina (2,2',2''-Nitrilotrisetanol) e diaminometanal, no equilíbrio

líquido-vapor do sistema etanol-água tem sido também pesquisado (KUMAR; PRASAD, 2010a; KUMAR; PRASAD, 2010b)

Meirelles (2006) indica algumas vantagens do sistema de destilação extrativa com MEG sendo as principais: i) emprega baixas taxas de escoamento interno do vapor, assim as colunas tem um diâmetro relativamente pequeno em comparação com sua capacidade; ii) emprego de configuração com só uma coluna regeneradora e várias desidratadoras, iii) baixa sensibilidade ao teor alcoólico do etanol hidratado alimentado no processo. Por outro lado a principal desvantagem é a necessidade de empregar parte da energia requerida na forma de vapor de alta pressão.

Segundo Finguerut et al. (2008), a destilação extrativa com monoetilenoglicol apresenta um custo inicial de investimento de cerca 40 a 50% a mais do que a planta correspondente a cicloexano, enquanto seu consumo de vapor varia de 0,7 a 0,8 kg de vapor/L de etanol produzido nas plantas. Parte deste total (0,3 a 0,4 kg de vapor/L de álcool) deve ser fornecida sob a forma de vapor de alta pressão e o restante como vapor de baixa pressão.

Dias et al. (2008) tem estudado diferentes processos de desidratação de etanol por meio de simulação computacional usando o software comercial Hysys<sup>®</sup>. Dentre as alternativas avaliadas pelos autores está a destilação extrativa usando glicerina, com a configuração convencional (coluna extrativa e coluna de recuperação de solvente) e uma configuração alternativa na qual a coluna de recuperação de solvente é eliminada. A configuração alternativa tem a vantagem de ter um menor custo de investimento, porém o consumo de energia é maior em 15,5% em relação à configuração alternativa usando MEG como solvente.

Ravagnani et al. (2010) estudaram e compararam o processo de destilação extrativa usando os solventes tetra-etileno glicol e monoetileno glicol (MEG). Os autores indicam que o tetraetileno glicol apresenta uma menor toxicidade em relação ao solvente convencional monoetilenoglicol. Apesar do MEG ter uma baixa toxicidade, ele pode degradar, pela ação da enzima desidrogenase, para quatro ácidos orgânicos: glicolaldeido, ácido glicólico, ácido glicoxílico, e ácido oxálico (RAVAGNANI et al., 2010). Os resultados da pesquisa mostraram

que o tetra-etileno glicol é apropriado como solvente para o processo de destilação extrativa apesar de apresentar um consumo maior de energia (1,3 vezes maior que no caso da destilação com o MEG). Também é necessário um fluxo maior de tetraetilenoglicol em comparação com o MEG (razão ótima solvente/alimentação para o MEG resultou 3 enquanto para o tetraetileno glicol resultou 2).

### **2.5.3 Processos de separação por membranas**

Os processos de separação por membranas são tipicamente processos de operações unitárias de transferência de massa utilizadas para separar correntes de líquidos e gases. As membranas são barreiras ultrafinas semipermeáveis que separam dois fluidos e permitem o transporte de determinadas espécies através da barreira de um fluido para outro. As membranas mais empregadas são as compostas por polímeros orgânicos, mas também existem as metálicas, cerâmicas, líquidas e gasosas. Em todas as operações com membranas, a membrana separa o fluido que passa nela em duas correntes: o permeado (que passa através da membrana) e o retentado (que é deixado para trás). Uma determinada membrana é mais permeável para um constituinte que para outro, assim o permeado será mais rico no primeiro constituinte que o retentado (KUMAR et al., 2010).

Nos processos de desidratação de etanol, as membranas podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas. Em geral, a maioria das membranas são hidrofílicas ou aquo-seletivas, devido a que o tamanho da molécula de água é menor em comparação à molécula de etanol; por outro lado, poucas membranas são hidrofóbicas ou etanol-seletivas (HUANG et al., 2008). Segundo Kumar et al. (2010), a hiperfiltração (osmose reversa), a pervaporação e a permeação gás/vapor tem sido propostas como métodos eficientes para a produção de etanol anidro

Segundo Huang et al. (2008), a pervaporação tem sido considerada como um dos métodos mais eficientes e de maior economia de energia para separação de azeótropos. A separação de componentes por pervaporação se dá por meio da vaporização parcial da mistura líquida através

de uma membrana não-porosa. As espécies transportadas através da membrana movem-se da fase líquida, de um lado da membrana, para a fase vapor, do outro lado dela.

A pervaporação é uma técnica de separação por membranas em que a força motriz é a diferença de pressão através da membrana, sendo normalmente aplicado vácuo no lado permeado. A separação é controlada por diferenças na difusividade e solubilidade de cada componente da mistura a ser separada. Devido à diferença entre taxas de permeação de cada componente através da membrana, é possível obter correntes ricas em um componente específico mesmo a partir de soluções diluídas. Assim, o desempenho da pervaporação é definido mais pelas características da membrana do que pelo equilíbrio líquido-vapor da mistura, sendo possível separar até misturas azeotrópicas (DIAS, 2008).

Huang et al. (2008) indica que baseado nos materiais de que são fabricadas, as membranas podem ser classificadas em três categorias: inorgânicas, poliméricas e compostas. As membranas inorgânicas só recentemente é que estão comercialmente disponíveis e são apropriadas para a engenharia química de reações, uma vez que possuem boa estabilidade a elevadas temperaturas e alta resistência mecânica; assim, por exemplo, membranas tubulares de zeolita e sílica são estáveis a temperaturas acima de 300°C e pressões de alimentação de 100 bar. As membranas poliméricas, por outro lado, já são amplamente utilizadas para processos de pervaporação, dentre estas tem-se pesquisado as membranas de celulose acetato butirato; PDMS (polidimetilsiloxano); membranas suportadas de PDMS-PS IPN (polidimetilsiloxano polisulfona); e as membranas aromáticas polyeterimida. A seletividade das membranas PDMS-PS varia com a composição da alimentação. Para alimentações com baixa concentração de etanol a membrana tem mais seletividade para o etanol, enquanto para uma alimentação com alta concentração de etanol esta é mais seletiva para água.

Para combinar as vantagens das membranas inorgânicas e as poliméricas e obter uma elevada razão “desempenho de membrana/custo” várias membranas compostas inorgânica-polimérica ou polimérica-polimérica tem sido estudadas para separação por pervaporação da mistura etanol-água.

A Dedini S/A Indústrias de Base em parceria com Vaperma construiu no Brasil uma unidade de desidratação de etanol, para demonstração, baseada na tecnologia de membranas poliméricas hidrofílicas, denominada de membrana Siftek<sup>TM</sup> (OLIVÉRIO et al., 2010b). A unidade projetada opera com dois estágios de membranas, tem uma capacidade de 5m<sup>3</sup>/dia e tem flexibilidade para operar com correntes de alimentação de diferentes concentrações de etanol. Têm sido avaliadas três concentrações de etanol na corrente de alimentação: 45% (m/m), proveniente da coluna A, 93% (m/m), correspondente ao etanol hidratado, e 85% proveniente do refluxo da peneira molecular.

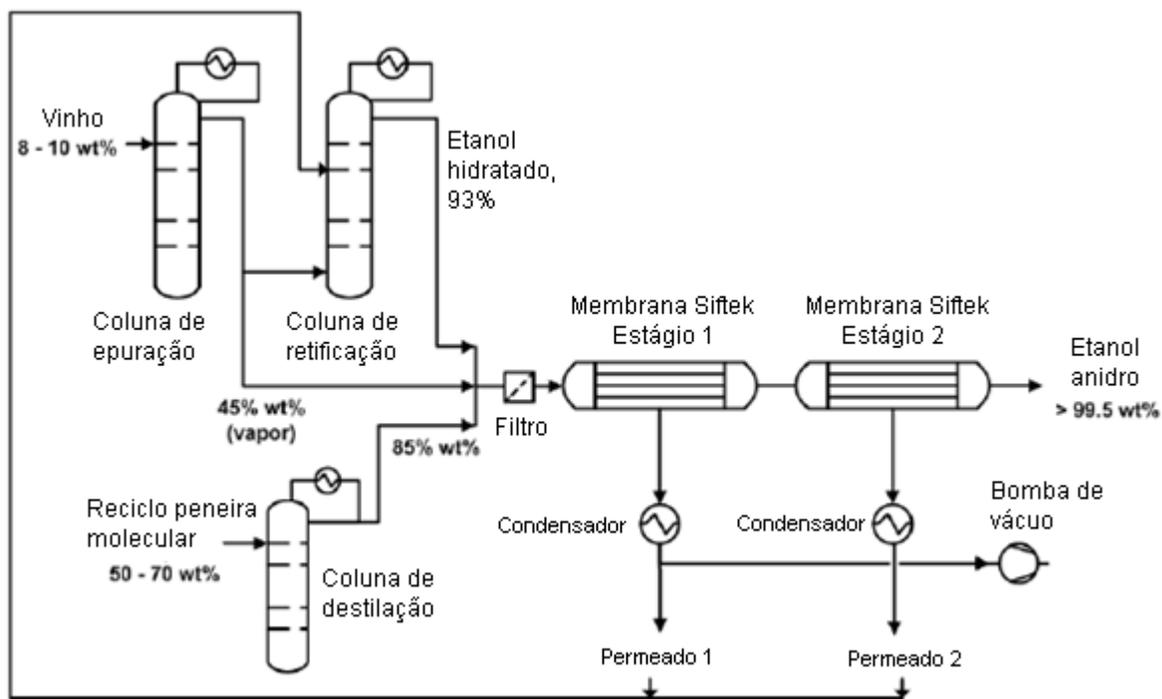


Figura 2.14: Fluxograma do processo de desidratação de etanol de demonstração com membrana Siftek. Fonte: Olivério et al. (2010b)

A Figura 2.14 apresenta o fluxograma do processo de desidratação de etanol com membrana Siftek<sup>TM</sup> da Dedini-Vaperma. Em ambos os estágios, vácuo é aplicado no lado do permeado com a finalidade de criar uma força motriz para a permeação da água. Valores típicos

de vácuo são 10-30 kPa para o estágio 1 e 2-10 kPa para o estágio 2. Uma bomba de vácuo é normalmente utilizada para produzir o vácuo e para a evacuação dos gases não condensáveis. Na Figura 2.14 pode ser observado também que o permeado da peneira molecular, com concentração de etanol na faixa de 50-70% (m/m) é re-circulado para a coluna de destilação para incrementar o conteúdo de etanol até 85% (m/m) aproximadamente.

O desempenho industrial do sistema foi testado na usina Costa Pinto em Piracicaba-SP e na usina São Martinho em Pradópolis-SP. A planta operou com alimentação na fase vapor a uma temperatura de 115°C e uma pressão de 160 kPa. Antes de entrar na membrana o fluxo de alimentação passa por um filtro para remover qualquer impureza líquida ou sólida e por um vaporizador. A concentração de etanol média no álcool anidro produzido resultou acima de 95,5% (m/m) nos três casos avaliados.

Segundo Olivério et al. (2010b), o consumo de vapor no sistema Siftek™ é aproximadamente 0,41 kg de vapor/L de produto, resultando em uma economia de energia de 35% em comparação com o consumo do sistema com peneira molecular (0,65 kg de vapor/L de produto) e aproximadamente 70% em comparação com a desidratação com cicloexano (consumo 1,55 kg de vapor/L de produto).

### 3 ESTUDO DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO

Lizzaraga (1994) define o termo cogeração como a “produção conjunta, em processo seqüencial de eletricidade (ou energia mecânica) e energia térmica útil”.

Assim, a cogeração possibilita a conversão da energia de maneira mais eficiente quando comparada à geração independente de apenas uma forma de energia, como ocorre em uma central termelétrica. O aproveitamento da energia térmica torna possível o alto rendimento global da utilização da energia e, conseqüentemente, a economia de energia primária (ENSINAS, 2008).

Nas usinas de cana de açúcar, a cogeração usando bagaço como combustível, tem se convertido em um padrão, uma vez que esta fornece todos os requerimentos energéticos da planta. No Brasil, quase todas as usinas de cana-de-açúcar são auto-suficientes em termos de energia mecânica e elétrica. Inicialmente estes sistemas de cogeração tem sido de baixa eficiência, baseados em ciclos de vapor com parâmetros de vapor vivo de 22 bar e 300°C em média, mas com a privatização parcial do setor elétrico brasileiro, iniciada em meados da década de 1990, foi criado um ambiente institucional e regulatório que liberalizou o mercado da energia elétrica permitindo que as usinas vendessem sua energia elétrica excedente (LEAL, 2010). Assim, a eletricidade tem-se convertido em um novo produto nas usinas de cana-de-açúcar.

Neste contexto, a indústria sucroalcooleira se encaminha para melhorar substancialmente seus sistemas de cogeração, adotando caldeiras capazes de gerar vapor a condições de temperatura e pressão elevadas, assim como turbinas de múltiplos estágios, o que se traduz em uma maior eficiência de geração de energia elétrica. Isto pode produzir eletricidade excedente que pode ser vendida para a rede quando os preços são atrativos ou gerar excedentes de bagaço que podem ser empregados para outros propósitos produtivos (KAMATE; GANGAVATI, 2009).

Na atualidade, uma ampla faixa de parâmetros de vapor vivo é usada na indústria sucroalcooleira no mundo. Esta faixa varia de 21 a 110 bar em pressão e de 300 a 540°C em

temperatura. Segundo Leal (2010), no Brasil o padrão hoje é de vapor a 65 bar/480°C, não obstante, tem-se certa diversificação, muitas usinas brasileiras ainda possuem caldeiras com parâmetros de vapor vivo menores (22 bar e 300°C), enquanto outras já tem adquirido caldeiras capazes de operar a pressões e temperaturas na faixa de 90/100 bar e 520/530°C.

No Brasil, a primeira caldeira que operou a uma pressão de 90 bar foi instalada em meados de 2008 na usina Equipav, situada em Promissão, SP (STEFANO, 2008). A Caldema Equipamentos Industriais Ltda. por sua vez instalou caldeiras monodrum (de um tubulão) de 94 bar/520°C nas usinas São José de Macatuba e Quatá em São Paulo e caldeiras de 100 bar/530°C na usina Da Barra Bioenergia do Grupo Cosan (CALDEMA, 2010). Por outro lado, a Dedini Indústrias de Base S.A. tem fornecido caldeiras de 100 bar/530°C às usinas Cosan de Jataí em Goiânia e Cosan de Bonfim em Guariba, São Paulo (DEDINI, 2010).

No presente estudo são analisados sistemas de cogeração genéricos baseados no ciclo a vapor. Duas configurações foram analisadas. A primeira (A) considera um ciclo de vapor com turbinas de contrapressão, enquanto a segunda (B) considera um ciclo de vapor com turbinas de extração-condensação. A Figura 3.1 apresenta o diagrama destas configurações.

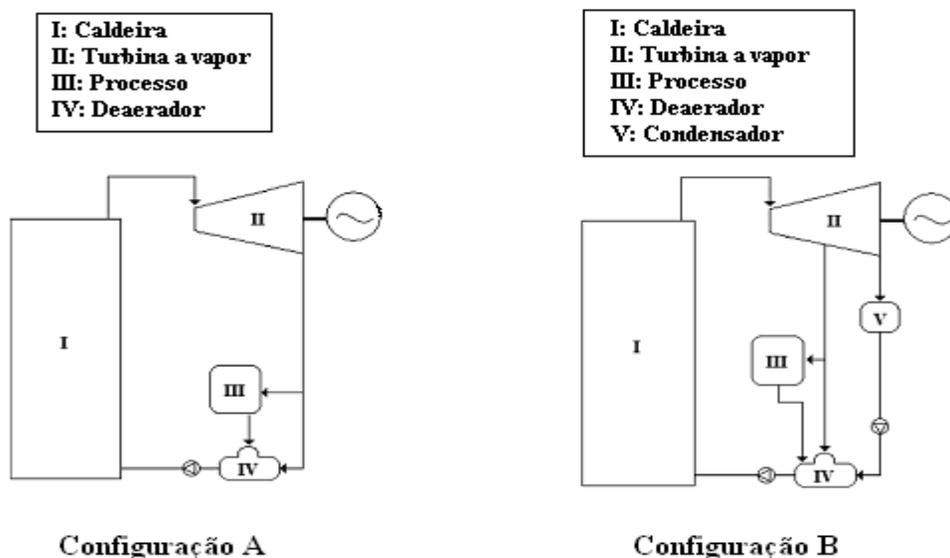


Figura 3.1: Diagrama dos sistemas de cogeração. Configuração A e B

A configuração A somente produz o vapor necessário para o processo apresentando assim excedentes de bagaço, enquanto a configuração B consome todo o bagaço disponível visando maximizar a produção de energia elétrica. Com a finalidade de representar a influência da pressão nos sistemas de cogeração, três casos são analisados para cada configuração. Estes casos correspondem a três diferentes níveis de pressão e temperatura: N1, N2, e N3. A Tabela 3.1 apresenta os dados gerais adotados na simulação dos sistemas de cogeração.

Tabela 3.1: Dados gerais para a simulação dos sistemas de cogeração

<b>Parâmetro</b>	<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N3</b>
Cana processada, (t/h)	500	500	500
Bagaço produzido, (t/h)	140	140	140
Temperatura de vapor vivo, (°C)	300	480	525
Pressão de vapor vivo, (bar)	22	65	120
Vapor do processo (kg de vapor/t cana)	500	500	500
Eficiência da caldeira base PCI, (%) <sup>1</sup>	75	85	86
PCI do bagaço, (kJ/kg) <sup>2</sup>	7384	7384	7384
Eficiência das bombas, (%) <sup>3</sup>	70	70	70
Perdas de vapor, (%) <sup>4</sup>	4	4	4
Eficiência do alternador do gerador das turbinas, (%) <sup>5</sup>	97,55	97,55	97,55
Eficiência mecânica das turbinas, (%) <sup>5</sup>	98,2	98,2	98,2
<b><i>Eficiência isentrópica das turbinas, (%)</i></b>			
Turbinas de acionamento direto <sup>6,8</sup>	55	55	55
Turbinas de geração elétrica (contrapressão) <sup>1,6,7</sup>	65	80	80
Turbinas de geração elétrica (extração condensação) <sup>1,6</sup>	80	80	80

<sup>1</sup>Seabra (2008); <sup>2</sup>Base úmida a 50% de umidade; <sup>3</sup>Magnusson (2005); <sup>4</sup>Pizaia et al. (1999); <sup>5</sup>Mari (2008); <sup>6</sup>Ensinas et al. (2007); <sup>7</sup>Palacios-Bereche et al. (2009); <sup>8</sup>Foram adotadas turbomoendas

A produção específica de bagaço na moenda foi adotada em 280 kg de bagaço/ t cana processada, valor também adotado por Ensinas (2008). Este valor se encontra dentro da faixa de

220 a 350 kg bagaço/t cana indicada por Rein (2007)<sup>2</sup>. A partir deste valor é calculada a produção de bagaço em t/h.

O consumo de vapor do processo foi adotado em 500 kg de vapor/t de cana que corresponde ao consumo médio das usinas sucroalcooleiras segundo Seabra (2008). Nesta média, Seabra (2008) considera plantas açucareiras, destilarias de álcool hidratado e destilarias de álcool anidro.

### **3.1 Simulação do sistema de cogeração**

Neste estudo é relatada a utilização do simulador Aspen Plus ® para a simulação e modelagem do sistema de cogeração de uma usina sucroalcooleira.

#### **3.1.1 Simulador Aspen Plus ®**

Aspen Plus ® é um software para simulação e modelagem de processos químicos que foi desenvolvido originalmente pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts, do Departamento de Energia de Estados Unidos (MAGNUSSON, 2005).

O simulador Aspen Plus inclui uma biblioteca de operações unitárias standard (reatores, misturadores, aquecedores, bombas etc.) para representar os diferentes processos da planta. A simulação da planta é realizada especificando as configurações das operações unitárias, as condições de operação das correntes do processo, assim como os fluxos de calor e trabalho. O programa contém também uma base de dados de propriedades físicas de um grande número de componentes puros. Dentro do programa existem rotinas matemáticas (algoritmos de convergência) para resolver as equações de balanço de massa e energia (MAGNUSSON, 2005).

Em um estudo prévio foi realizada a simulação do sistema de cogeração de uma usina sucroalcooleira no simulador Aspen Plus ®. Os resultados deste estudo foram comparados com os da simulação do mesmo sistema no software THERMOFLEX que é um software desenvolvido

---

<sup>2</sup> Bagaço com 50% de umidade.

pela companhia TERMOFLOW Inc. (THERMOFLOW, 2008) e é especializado na modelagem e simulação de ciclos de potência.

O sistema de cogeração simulado para a avaliação consistiu em um ciclo Rankine com turbinas de extração-condensação correspondentes a dados de usinas do Estado de São Paulo. (PALACIOS-BERECHE; NEBRA, 2009). Este estudo é apresentado no Anexo A.

### 3.1.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O combustível do sistema de cogeração é o bagaço de cana-de-açúcar, sendo este o resíduo fibroso dos colmos da cana depois do processo de extração de caldo. O bagaço é composto de água, fibra e pequenas quantidades de sólidos solúveis. A composição do bagaço varia com a variedade da cana, sua maturidade, o método da colheita e, finalmente, da eficiência do sistema de extração de caldo (PATURAU, 1982).

Por definição, a fibra do bagaço é insolúvel em água e é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A Tabela 3.2 apresenta a composição média da fibra da cana segundo Rein (2007).

Tabela 3.2: Composição da fibra (em g/100g de substância seca)

<b>Componente</b>	
Celulose	40
Hemicelulose	33
Lignina	22
Cinzas/outros	5

Fonte: Rein (2007)

Nas simulações foi adotada uma umidade do bagaço de 50%, conteúdo de Brix e cinzas segundo dados da usina Cresciumal (2009) e uma distribuição da celulose hemicelulose e lignina segundo a Tabela 3.2.

O componente cinzas do bagaço é considerado como SiO<sub>2</sub> uma vez que este componente está em maior quantidade na análise de cinzas (REIN, 2007).

### 3.1.3 Definição de correntes e componentes

Para a modelagem é necessário definir a natureza das correntes que participam no processo. A classe de corrente selecionada no simulador Aspen Plus® foi MIXCISLD, a qual permite duas possíveis subcorrentes: a subcorrente CISOLID e a subcorrente MIXED. A subcorrente CISOLID (*Conventional Inert Solid*) é utilizada para componentes convencionais que aparecem na fase sólida, mas que não participam no equilíbrio de fase. Por outro lado, a subcorrente MIXED é utilizada para definir componentes convencionais que atingem o equilíbrio de fase.

Para a simulação foram selecionados os seguintes componentes da base de dados do simulador: água (H<sub>2</sub>O), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) como componentes convencionais e o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) como componente sólido.

Os componentes da fibra do bagaço como a celulose, hemicelulose e lignina não estão disponíveis na base de dados standard do simulador. Neste caso, estes componentes foram criados no simulador levando em consideração as propriedades termo-físicas indicadas na base de dados *in house* “ASPEN PLUS DATABASE FOR BIOFUELS”. Esta base de dados foi desenvolvida pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis de Estados Unidos (National Renewable Energy Laboratory – NREL) e considera a celulose, hemicelulose e lignina em fase sólida.

### 3.1.4 Caldeira de vapor

A Figura 3.2 mostra o diagrama de fluxo da caldeira a vapor segundo Magnusson (2005). A caldeira é composta por um reator (FORNALH), onde acontece a combustão do bagaço, e por quatro trocadores de calor que representam o superaquecedor (SUPR-AQ), o evaporador (EVAPORA), o economizador (ECONO) e o pré-aquecedor de ar (PRE-AR).

-As superfícies de evaporação são definidas como os tubos e tubulões (drums) que formam parte do sistema de circulação de água/vapor e que estão em contato com os gases quentes (STULZ; KITTO, 1996). Estas superfícies são representadas pelo elemento evaporador na Figura 3.2.

- Os pré-aquecedores de ar são trocadores de calor usados para aquecer o ar primário e, algumas vezes, o ar secundário. Na maioria das vezes, o agente energético, para o pré-aquecimento do ar, são os próprios gases de exaustão da caldeira. Esta estratégia visa recuperar o calor dos gases de combustão antes de sair da caldeira através da chaminé (SOSA-ARNAO, 2007).

- Os economizadores são trocadores de calor usados para pré-aquecer a água de alimentação às caldeiras antes que esta ingresse no tubulão ou drum (unidades com recirculação) ou superfícies da fornalha (caldeiras de um passe). O seu uso além de aproveitar a energia dos gases permite reduzir potencialmente os choques térmicos e as fortes flutuações de temperatura da água como no caso da alimentação na entrada da caldeira (SOSA-ARNAO, 2007). Em sistemas regenerativos, vapor extraído da turbina pode ser utilizado para esta finalidade.

- O superaquecedor tem a finalidade de elevar a temperatura do vapor acima da temperatura de saturação com a finalidade de incrementar a eficiência de geração de energia elétrica e evitar a condensação de uma parte de vapor que passa pelas turbinas de geração (STULZ; KITTO, 1996). Os superaquecedores convectivos são classificados de acordo com a direção relativa do movimento do vapor e os produtos de combustão, em superaquecedores a contrafluxo, fluxo direto e fluxo combinado (LORA; ZAMPIERI, 2008).

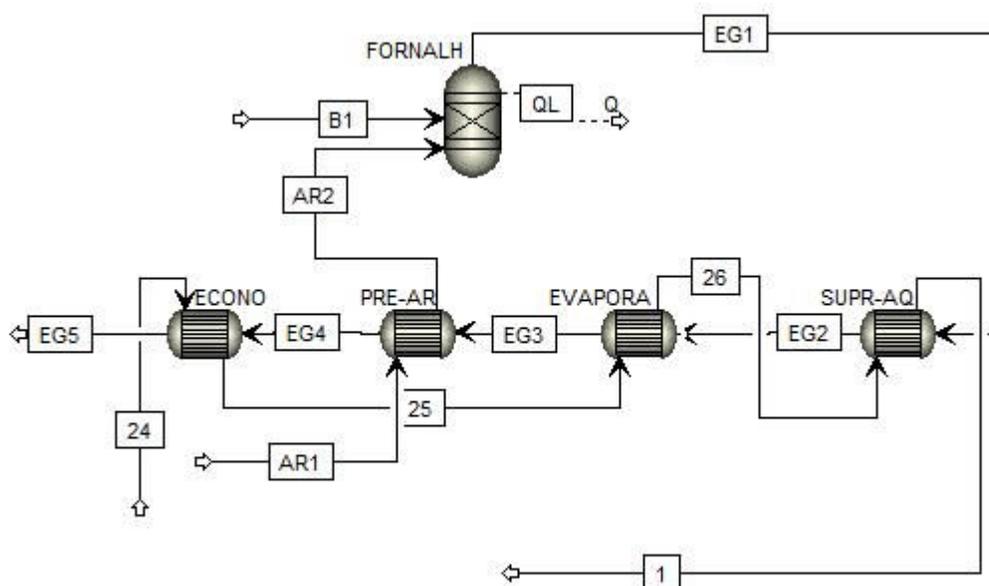


Figura 3.2: Diagrama da caldeira de geração vapor no simulador Aspen Plus ®.

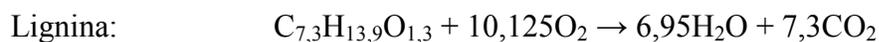
Na Figura 3.2 as correntes de bagaço (B1) e de ar (AR2) entram no reator enquanto o fluxo de água (24) entra na caldeira no economizador. Os gases de exaustão (EG1) produzidos no reator são usados para aquecer o ar atmosférico (AR1), assim como para o aquecimento, a vaporização da água e o superaquecimento do vapor. Nesta modelagem os trocadores de calor são dispostos em uma configuração em contracorrente.

Segundo Sosa-Arnan (2007), o tipo de arranjo apresentado na Figura 3.2 é comumente usado no setor sucroalcooleiro brasileiro. Neste arranjo observa-se que o economizador está localizado como último elemento recuperador de energia, embora a temperatura de entrada da água ( $T_{24}$ ), ao redor de  $120^{\circ}\text{C}$  seja bem maior que a temperatura do ar na entrada do pré-aquecedor de ar ( $T_{AR1} \approx T_{\text{ambiente}}$ ). No entanto, se o pré-aquecedor de ar fosse usado como último equipamento, poderiam acontecer pontos de condensação dos gases de exaustão, o que produziria problemas de corrosão.

Nesta primeira análise dos sistemas de cogeração foi considerado que o bagaço é alimentado diretamente à caldeira, e sua temperatura foi assumida em  $50^{\circ}\text{C}$ , segundo Lora e Zampieri (2008). A temperatura do ar atmosférico que ingressa no pré-aquecedor de ar foi assumida em  $25^{\circ}\text{C}$ .

Na simulação as correntes de vapor (1), água (24); (25) e (26) e ar (AR1) e (AR2) são consideradas como correntes tipo MIXED no simulador; por outro lado a corrente de bagaço (B1) tem subcorrentes tipo CISOLID para a celulose, hemicelulose, lignina e SiO<sub>2</sub> e subcorrentes tipo MIXED para a água no bagaço (umidade). O ar atmosférico foi considerado como uma mistura de 21% de O<sub>2</sub> e 79% N<sub>2</sub>.

Um reator estequiométrico (FORNALH) foi adotado para representar a fornalha da caldeira. Uma vez que as cinzas são inertes, foi considerado que só a celulose a hemicelulose e a lignina reagem no reator. As reações de combustão foram adotadas segundo Wooley e Putshe (1996):



Com a finalidade de levar em conta as perdas por combustão incompleta devido a causas mecânicas, foi assumida uma conversão de 98% para cada reagente da corrente B1. O excesso de ar recomendado para caldeiras de bagaço de cana-de-açúcar é 30%, segundo Lora e Zampieri (2008). Este valor foi considerado na simulação.

As perdas de calor devido à combustão química incompleta foram assumidas em 2,51%, enquanto as perdas devido à radiação e convecção ao ar ambiente foram consideradas em 0,5%, segundo Rein (2007). De maneira similar à norma ASME PTC 4, que considera caldeiras a carvão, Rein (2007) indica o Poder Calorífico Superior (PCS) como base de cálculo para estas perdas. O PCS calculado foi 9298 kJ/kg (base úmida 50% de umidade, Anexo B), assim, as perdas por combustão química incompleta junto com as perdas por radiação ao ar ambiente são avaliadas a partir do PCS e do fluxo mássico de bagaço em cada caso. Estas perdas são representadas na simulação como o fluxo  $Q_L$  no reator (Figura 3.2).

A Tabela 3.3 apresenta as especificações para os componentes da caldeira para os três níveis de pressão e temperatura considerados nesta análise.

Tabela 3.3: Especificações para os componentes da caldeira

Componente	Descrição	Especificação	N1	N2	N3
FORNALH	Fornalha	Pressão, (bar)	1,013	1,013	1,013
		Carga térmica, (kW)*	-8977,7	-8837,8	-9017,5
PRE-AR	Pre-aquecedor de ar	Temperatura do fluido frio na saída, (°C)	250	250	250
ECONO	Economizador	Temperatura do fluido frio na saída, (°C)	--	168	168
EVAPORA	Evaporador	Título do fluido frio na saída, (°C)	1	1	1
SUPR-AQ	Super aquecedor	Temperatura do fluido frio na saída (°C)	300	480	525
		Pressão do fluido frio na saída (bar)	22	65	120

\*Dados correspondentes à configuração A – Ciclo a vapor com turbinas de contrapressão. Para a configuração B – Ciclo a vapor com turbinas de extração-condensação, a carga térmica nos três casos é considerada constante sendo igual a (10144,7 kW).

### 3.1.5 Turbinas a vapor

A modelagem das turbinas a vapor no simulador Aspen Plus foi realizada utilizando a operação unitária *Turbine*, tipo *Isentropic*. Assim, os cálculos da turbina são realizados levando em consideração a eficiência isentrópica, a pressão na saída e a eficiência mecânica.

O fluxo mássico de vapor que é destinado às turbinas de acionamento direto é especificado através da ferramenta *Design Spec* do simulador Aspen Plus®, considerando um consumo de potência mecânica de 16 kWh/t cana nos equipamentos de preparo, moenda e motobombas (SEABRA, 2008.)

A eficiência isentrópica para cada turbina é indicada na Tabela 3.1. A eficiência mecânica das turbinas foi considerada em 98,2 % ( $\eta_m$ ) enquanto a eficiência do alternador adotada foi 97,55 % ( $\eta_a$ ), segundo Mari (2008). Neste estudo, nas turbinas de geração elétrica foi informado ao software o produto da eficiência mecânica e do alternador ( $\eta_m \times \eta_a$ ) como eficiência mecânica, isto com a finalidade de obter diretamente a potência elétrica gerada em cada turbina.

Nas turbinas de extração-condensação (Configuração B) a pressão de descarga (pressão de condensação) foi adotada em 0,1 bar.

### **3.1.6 Desuperaquecedores, desaerador, processo, condensador e bombas**

O processo e o condensador são representados utilizando a operação unitária *Heat exchanger* (trocadores de calor); por outro lado, os desuperaquecedores e o desaerador são modelados utilizando a operação unitária *Mixer* (misturador).

As Figuras 3.3 até a 3.5 apresentam os fluxogramas dos sistemas de cogeração analisados em Aspen Plus ®. Nestas figuras podem ser observadas todas as operações unitárias consideradas na análise. Pode ser observado que a unidade desuperaquecedora DES1 acondiciona o vapor para as turbinas de acionamento direto TM, enquanto o desuperaquecedor (atemperador) DES2 acondiciona o vapor para o processo.

Nos sistemas de cogeração N1 (pressão de vapor vivo 22 bar) só é considerado o desuperaquecedor de processo DES2. Nos casos N2 e N3 é considerado também o desuperaquecedor para as turbinas de acionamento direto DES1, isto devido às condições de operação em cada caso.

Nas bombas de água, a eficiência e a pressão na descarga são especificadas. A eficiência das bombas é assumida em 70%, segundo Magnusson (2005).

Tabela 3.4: Especificações para desuperaquecedores (atemperadores), desaerador, processo e condensador

<b>Componente</b>	<b>Descrição</b>	<b>Especificações</b>	
DES1	Desuperaquecedor	Pressão de saída, (bar)	22
DES2	Desuperaquecedor	Pressão de saída, (bar)	2,5
PROCESSO	Processo	Pressão de saída, (bar) <sup>1</sup>	2,092
		Temperatura na saída, (°C) <sup>1</sup>	102
CONDEN <sup>2</sup>	Condensador	Título da corrente quente na saída	0
		Pressão de condensação, (bar)	0,1
DEAERA	Desaerador	Pressão na saída, (bar)	1,65

<sup>1</sup> Dados de Sanchez (2003); <sup>2</sup> Usado só para a configuração B

A temperatura do vapor na saída dos desuperaquecedores e da água líquida na saída do desaerador é especificada através da ferramenta *Design Spec* do simulador Aspen Plus®.

Assim, temperatura do vapor na saída de DES1 é especificada em 300°C, enquanto as condições do vapor na saída de DES2 são especificadas em 127,4°C e título 1 (vapor saturado).

Por outro lado, as condições da água na saída do desaerador DEAERA são especificadas em 113°C (segundo dado da usina Colombo III) e título 0 (líquido saturado).

### 3.2 Configuração A – Ciclo a vapor com turbinas de contrapressão

A Figura 3.3 apresenta o diagrama do sistema de cogeração com turbinas de contrapressão para o nível de pressão N1. Neste caso não foi considerado o economizador da caldeira.

Na Figura 3.3 as turbinas de acionamento direto estão representadas pelo bloco unitário TM enquanto as turbinas de geração elétrica estão representadas pelo bloco unitário TEG. As perdas de vapor estão representadas pela corrente (10), enquanto a água de reposição está representada pela corrente (13). O desaerador está representado pelo bloco DEAERA, enquanto o processo está representado pelo bloco PROCESSO.

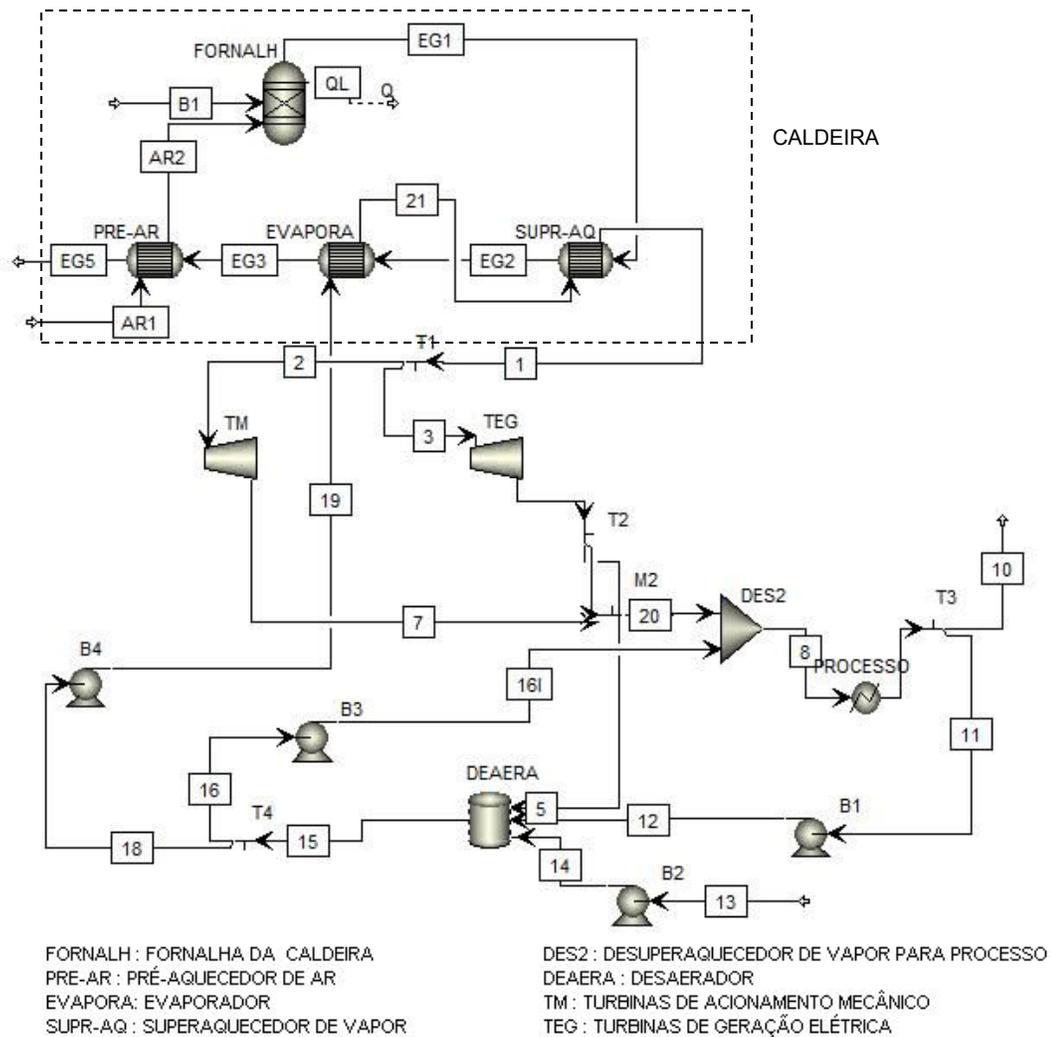


Figura 3.3: Diagrama do sistema de cogeração Configuração A, nível de pressão N1 em Aspen Plus ®

A Figura 3.4 apresenta o fluxograma do sistema de cogeração com turbinas de contrapressão para os níveis N2 (65 bar) e N3 (120 bar). Em relação a Figura 3.3, na Figura 3.4 pode ser observada a presença do economizador (ECONO) na caldeira, da turbina de geração elétrica de alta pressão (TH) e do desuperaquecedor para turbinas de acionamento direto (DES1).

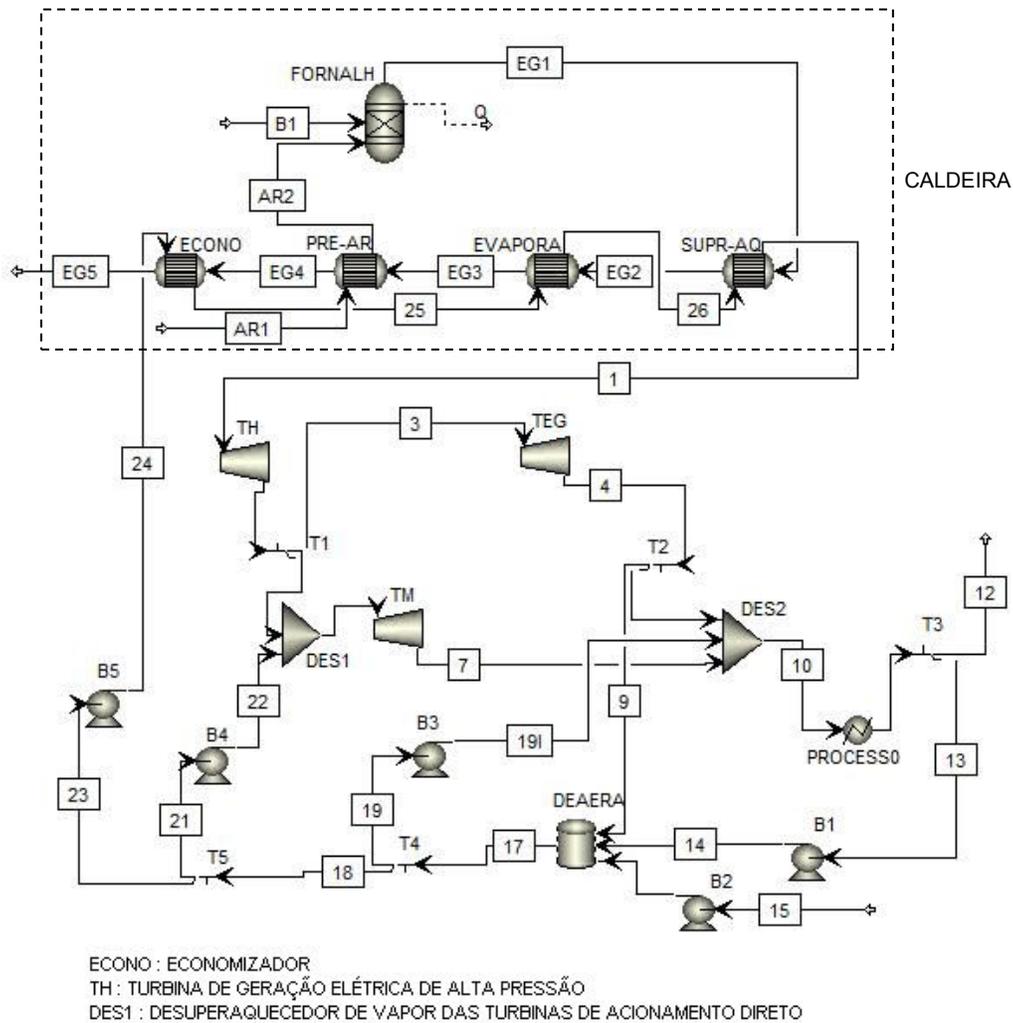


Figura 3.4: Diagrama do sistema de cogeração Configuração A, para os níveis de pressão N2 e N3 em Aspen Plus ®

Na Figura 3.4 as perdas de vapor no processo estão representadas pela corrente (12), enquanto a água de reposição está representada pela corrente (15).

A Tabela 3.5 apresenta os fluxos mássicos e de energia que entram e saem nos sistemas de cogeração analisados. Os resultados nos fluxos da caldeira e do ciclo a vapor são apresentados na Tabela 3.7

Tabela 3.5: Resultados da simulação - Configuração A - Entradas e saídas do sistema

<b>Entradas ao sistema</b>		<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N3</b>
B1	Bagaço fornecido à caldeira, (t/h)	115,5	113,7	116
AR1	Ar para combustão, (t/h)	520,2	512,1	522,5
13	Água de reposição, (t/h)	10	10	10
	Consumo bomba de retorno de condensado B1, (kW)	6,12	6,12	6,12
	Consumo bomba de água de reposição B2, (kW)	0,26	0,26	0,26
	Consumo bomba de água desuperaquecedor (2) B3, (kW)	0,17	0,17	0,15
	Consumo bomba de água desuperaquecedor (1) B4, (kW)	--	3,70	0,56
	Consumo bomba de alimentação da caldeira B5, (kW)	280,31	761,69	1380,88
<b>Saídas do sistema</b>				
10	Perdas de vapor, (t/h)	10	10	10
	Calor do processo, (MW)	158,9	158,9	158,9
	Potência das turbinas de acionamento direto TM, (kW)	8000	8000	8000
	Energia elétrica gerada nas turbinas de geração TH, (kW)	--	17126,1	25723,4
	Energia elétrica gerada nas turbinas de geração TEG, (kW)	9575,2	12534,5	10458,1

Em todos os casos da configuração A (níveis N1, N2 e N3), o fluxo mássico de bagaço é determinado a partir dos dados de consumo de vapor de processo e eficiência da caldeira da Tabela 3.1.

O excedente de energia elétrica é determinado em cada caso considerando um consumo de energia elétrica da usina de 12 kWh/t de cana (ENSINAS, 2008; SEABRA, 2008). O excedente de energia elétrica para os casos N1, N2 e N3 resultou 3,3MW; 22,9MW e 28,8MW respectivamente. Pode ser observado um aumento de eletricidade excedente de quase 6 vezes para o nível N2 e de 7,7 vezes para o nível N3, ambos em comparação com o nível N1. Por outro lado, o aumento de eletricidade excedente ao passar do nível N2 para o N3 resultou em 25,8%.

Finalmente, o bagaço excedente resultou 10,7%; 12,0% e 10,4%, do produzido no sistema de extração para os casos N1, N2 e N3, respectivamente. A Figura 3.5 apresenta o bagaço excedente para cada caso da Configuração A. Pode ser observado na Tabela 3.5 que o bagaço consumido na caldeira diminui ao passar do nível N1 para o N2, isto devido a uma maior eficiência da caldeira no nível N2 e à recirculação de condensado no desuperaquecedor das turbinas de acionamento direto DES1. Os resultados do bagaço excedente obtidos nesta parte do estudo dependeram das considerações indicadas neste item, não obstante, estes valores podem

mudar em função da quantidade de fibra na cana, eficiência do sistema de extração, quantidade de bagaço usado para autoconsumo e outras variáveis.

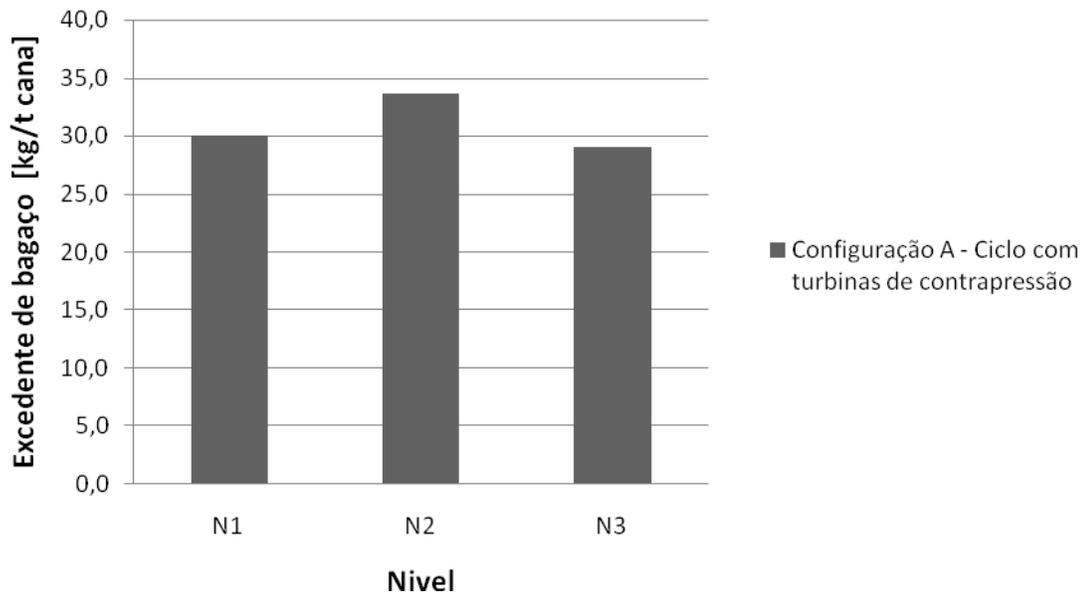


Figura 3.5: Excedente de bagaço para os níveis de pressão N1, N2 e N3 para a configuração A – Turbinas de contrapressão.

### 3.3 Configuração B – Ciclo a vapor com turbinas de extração-condensação

A Figura 3.6 apresenta o fluxograma do sistema de cogeração em Aspen Plus<sup>®</sup> para os níveis de pressão N2 e N3. Nesta figura, pode ser observado o economizador da caldeira como último elemento recuperador de calor. Pode ser observado, também, que a turbina de extração-condensação está representada pelos blocos TH, TGM e TGB. Assim, o bloco TH representa os estágios de alta pressão, o bloco TGM representa os estágios de média pressão e o bloco TGB representa os estágios de baixa pressão. Nesta figura, tem-se, também, o desuperaquecedor das turbinas de acionamento direto DES1.

Em todos os casos da configuração B, foi considerado que todo o bagaço disponível é alimentado à caldeira. O fluxo mássico de bagaço disponível para a caldeira é calculado a partir

do fluxo de bagaço produzido (Tabela 3.1) no sistema de extração, descontando 5% do bagaço para autoconsumo (operações de parada e posta em marcha) e descontando o fluxo mássico de bagacilho para filtros (5 kg/t cana).

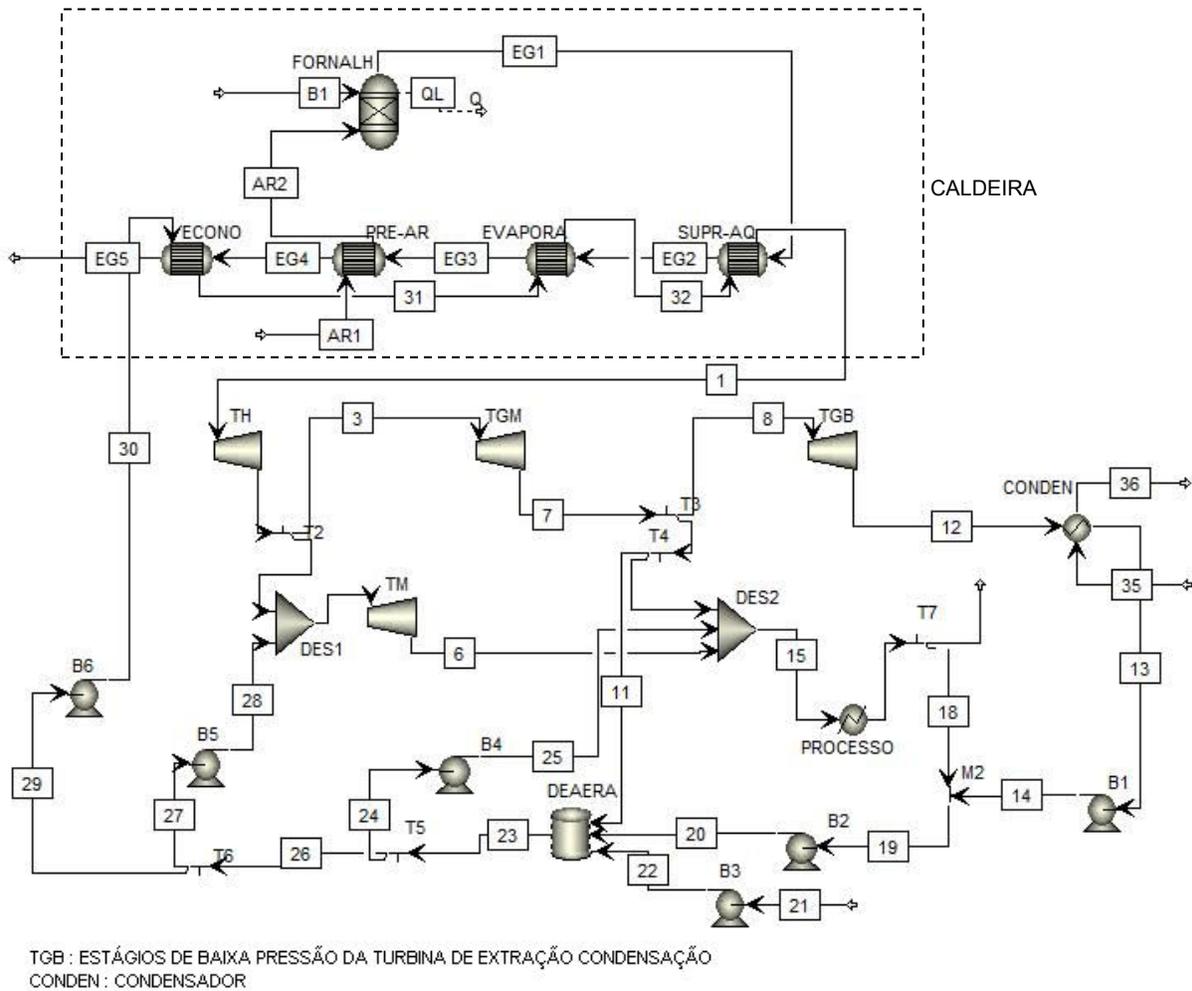


Figura 3.6: Diagrama do sistema de cogeração Configuração B, para os níveis de pressão N2 e N3 em Aspen Plus ®

A Tabela 3.6 apresenta os fluxos mássicos, e de energia que entram e saem nos sistemas de cogeração analisados para a configuração B. Os resultados nos fluxos da caldeira e do ciclo a vapor são apresentados na Tabela 3.8.

Do mesmo modo que na Configuração A, foi considerado um consumo de energia elétrica na usina de 12 kWh/t de cana. Assim, o excedente de energia elétrica para os casos de Configuração B resultou 16,94 MW, 40,02 MW e 45,6 MW para os níveis N1, N2 e N3, respectivamente. Nesta análise, foi observado que o aumento de eletricidade excedente foi de 136% para o nível N2 e de 168% para o nível N3, ambos em comparação com o nível N1. Por outro lado, o aumento de eletricidade excedente, ao passar do nível N2 para o N3, resultou em 14%.

Tabela 3.6: Resultados da simulação - Configuração B - Entradas e saídas do sistema

<b>Entradas ao sistema</b>		<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N3</b>
B1	Bagaço fornecido à caldeira, (t/h)	130,5	130,5	130,5
AR1	Ar para combustão, (t/h)	587,8	587,8	587,8
13	Água de reposição, (t/h)	10	10	10
	Consumo bomba de retorno de condensado do condensador B1, (kW)	3,5	4,0	3,5
	Consumo bomba de retorno de condensado do processo B2, (kW)	6,1	6,1	6,02
	Consumo bomba de água de reposição B3, (kW)	0,26	0,26	0,26
	Consumo bomba de água desuperaquecedor (2) B4, (kW)	0,17	0,18	0,13
	Consumo bomba de água desuperaquecedor (1) B5, (kW)	--	4,04	0,56
	Consumo bomba de alimentação da caldeira B6, (kW)	325,5	897,76	1596,82
<b>Saídas do sistema</b>				
10	Perdas de vapor, (t/h)	10	10	10
	Calor do processo, (MW)	158,9	158,9	158,9
	Calor dissipado no condensador (MW)	20,6	23,9	20,7
	Potência das turbinas de acionamento direto TM, (kW)	8000	8000	8000
	Energia elétrica gerada nas turbinas de geração TH, (kW)	--	19738,3	29746,9
	Energia elétrica gerada nas turbinas de geração TGM, (kW)	9914,4	17055,4	13888,2
	Energia elétrica gerada nas turbinas de geração TGB, (kW)	7359,2	4134,0	3576,3

A Figura 3.7 apresenta a energia elétrica excedente para todos os casos avaliados. Apesar do ciclo a vapor com turbinas de extração-condensação, com parâmetros de vapor vivo de 22 bar e 300°C, quase não ser encontrado na indústria, a simulação foi realizada com fins de comparação com os outros casos. Assim, na Figura 3.6 pode ser observado que os ciclos com turbinas de extração-condensação (Configuração B) apresentam maiores excedentes de eletricidade em

comparação aos respectivos ciclos com turbinas de contrapressão. Finalmente, os excedentes de eletricidade na Configuração B resultaram maiores em 415%, 74,8% e 58,4% em comparação aos respectivos casos na Configuração A.

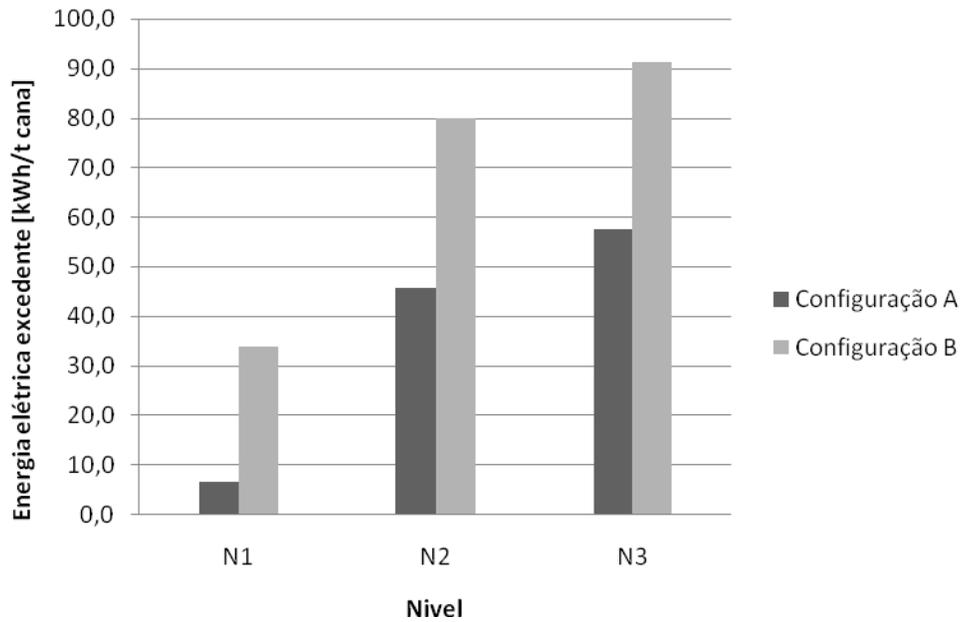


Figura 3.7: Resultados – Energia elétrica excedente

### 3.4 Outros resultados: Correntes da caldeira e ciclo a vapor

A Tabela 3.7 apresenta os resultados da simulação para a configuração A (ciclo a vapor com turbinas de contrapressão) enquanto, a Tabela 3.8 apresenta resultados da simulação para a Configuração B (ciclo a vapor com turbinas de extração condensação).

Tabela 3.7: Resultados da simulação em Aspen Plus. Resultados da caldeira e do ciclo a vapor – Configuração A

<b>Resultados caldeira</b>		<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N3</b>
EG1	Fluxo mássico dos gases de exaustão, (t/h)	615,9	606,6	618,1
EG1	Temperatura dos gases de exaustão na saída da fornalha, (°C)	1186,7	1186,7	1186,7
EG2	Temperatura dos gases de exaustão na saída do superaquecedor, (°C)	1125,2	1020,2	981,2
EG3	Temperatura dos gases de exaustão na saída do evaporador, (°C)	431,0	396,2	381,4
EG4	Temperatura dos gases de exaustão na saída do pré-ar, (°C)	170,0	240,6	225,2
EG5	Temperatura dos gases de exaustão na saída da caldeira, (°C)	170,0	161,5	148,7
	Calor trocado no superaquecedor, (MW)	15,4	40,8	51,2
	Calor trocado no evaporador, (MW)	162,4	141,7	138,0
	Calor trocado no pré-aquecedor de ar, (MW)	32,5	32,0	32,6
	Calor trocado no economizador, (MW)	--	15,8	15,5
<b>Resultados ciclo a vapor</b>		<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N3</b>
	Fluxo mássico de vapor de processo, (t/h)	250,0	250,0	250,0
	Fluxo mássico de vapor gerado, (t/h)	252,0	247,7	252,1
	Fluxo mássico de vapor para turbinas de acionamento direto, (t/h)	125,2	125,2	125,2
	Temperatura na saída das turbinas de acionamento direto, (°C)	156,9	156,9	156,9
	Pressão na saída das turbinas de acionamento direto, (bar)	2,5	2,5	2,5
	Fluxo mássico de vapor para turbinas de geração elétrica TH, (t/h)	--	247,7	252,1
	Temperatura saída das turbinas de geração elétrica TH, (°C)	--	337,7	305,4
	Pressão na saída das turbinas de geração elétrica TH, (bar)	--	22,0	22,0
	Fluxo mássico de vapor para turbinas de geração elétrica TEG, (t/h)	126,8	126,7	127,5
	Temperatura saída das turbinas de geração elétrica TEG, (°C)	136,2	135,9	130,7
	Pressão na saída das turbinas de geração elétrica TEG, (bar)	2,5	2,5	2,5
	Fluxo de vapor para desaerador, (t/h)	6,5	6,4	6,6
	Fluxo de condensado para desuperaquecedor DES1, (t/h)	--	4,2	0,6
	Fluxo de condensado para desuperaquecedor DES2, (t/h)	4,5	4,5	3,9
	Pressão de alimentação da caldeira, (bar)	27,7	72	127
	Temperatura da água de alimentação da caldeira, (°C)	113,5	114,3	115,3

Tabela 3.8: Resultados da simulação em Aspen Plus. Resultados da caldeira e do ciclo a vapor – Configuração B

<b>Resultados caldeira</b>				
	Fluxo mássico dos gases de exaustão, (t/h)	713,8	713,8	713,8
EG1	Temperatura dos gases de exaustão na saída da fornalha, (°C)	1186,7	1186,7	1186,7
	Temperatura dos gases de exaustão na saída do			
EG2	superaquecedor, (°C)	1125,1	1019,2	980,9
	Temperatura dos gases de exaustão na saída do evaporador,			
EG3	(°C)	429,5	393,9	381,2
EG4	Temperatura dos gases de exaustão na saída do pré-ar, (°C)	275,4	238,3	225,0
EG5	Temperatura dos gases de exaustão na saída da caldeira, (°C)	275,4	159,0	147,3
	Calor trocado no superaquecedor, (MW)	17,9	48,3	59,2
	Calor trocado no evaporador, (MW)	188,6	167,0	159,3
	Calor trocado no pré-aquecedor de ar, (MW)	37,6	37,6	37,6
	Calor trocado no economizador, (MW)	--	18,6	18,1
<b>Resultados ciclo a vapor</b>				
	Fluxo mássico de vapor de processo, (t/h)	250,0	250,0	250,0
	Fluxo mássico de vapor gerado, (t/h)	292,6	292,0	291,5
	Fluxo mássico de vapor para turbinas de acionamento direto, (t/h)	125,2	120,7	124,6
	Temperatura na saída das turbinas de acionamento direto, (°C)	156,9	156,9	156,9
	Pressão na saída das turbinas de acionamento direto, (bar)	2,5	2,5	2,5
	Fluxo mássico de vapor para turbinas de geração elétrica TH, (t/h)	--	292,0	291,5
	Temperatura saída das turbinas de geração elétrica TH, (°C)	--	341,3	305,4
	Pressão na saída das turbinas de geração elétrica TH, (bar)	--	22	22,0
	Fluxo mássico de vapor para turbinas de geração elétrica TGM, (t/h)	131,3	171,3	166,9
	Temperatura saída das turbinas de geração elétrica TGM, (°C)	136,2	138,7	128,6
	Pressão na saída das turbinas de geração elétrica TGM, (bar)	2,5	2,5	2,4
	Fluxo mássico de vapor para turbinas de geração elétrica TGB, (t/h)	36,1	39,9	34,8
	Temperatura saída das turbinas de geração elétrica TGB, (°C)	45,8	45,8	45,8
	Pressão na saída das turbinas de geração elétrica TGB, (bar)	0,1	0,1	0,1
	Fluxo de vapor para desaerador, (t/h)	11,0	11,4	10,9
	Fluxo de condensado para desuperaquecedor DES1, (t/h)	--	4,5	0,6
	Fluxo de condensado para desuperaquecedor DES2, (t/h)	4,5	4,8	3,6
	Pressão de alimentação da caldeira, (bar)	27,7	72	127
	Temperatura da água de alimentação da caldeira, (°C)	113,5	114,3	115,3

Neste item do estudo, uma análise de sistemas de cogeração foi realizada utilizando como ferramenta o simulador de processos Aspen Plus ®. Dos resultados, pode ser observado que sistemas de cogeração utilizando turbinas de extração-condensação são apropriados quando a finalidade é maximizar o excedente de energia elétrica. Não obstante, nas análises apresentadas nos capítulos seguintes foi adotada a configuração do ciclo a vapor com turbinas de contrapressão, isto com objetivo de gerar maiores excedentes de bagaço que possam servir como matéria prima para o processo de hidrólise enzimática e desta maneira maximizar a produção de etanol. O nível de pressão e temperatura do vapor gerado foi adotado em 65 bar e 480 °C, isto com a finalidade de acompanhar a tecnologia que está sendo atualmente introduzida nas usinas, com um valor de excedente de energia elétrica bastante compensador.

O presente trabalho propõe analisar a planta de cogeração conjuntamente com o processo de produção de etanol. Isto abre a oportunidade para estudar em conjunto a produção de energia com o processo. Por exemplo, permite estudar a extração de vapor a pressão intermediária e eventualmente re-avaliar a pressão de baixa (contrapressão). Deve ser indicado que a pressão de baixa (2,5 bar absolutos) está inerentemente vinculada ao processo de produção de açúcar, mas, não necessariamente é a mais apropriada para a produção de etanol (ROSSELL, 2011).

## **4 DESCRIÇÃO E MODELAGEM DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL E ELETRICIDADE A PARTIR DA CANA DE AÇÚCAR**

Neste capítulo, apresenta-se a descrição do processo produtivo de etanol a partir da cana-de-açúcar e a modelagem deste processo no simulador Aspen Plus ®. Os resultados da simulação deste processo para o caso base (processo convencional) são apresentados também neste capítulo.

Antes do Proálcool, a produção de etanol no Brasil era obtida, essencialmente, do chamado álcool residual, que tinha como matéria-prima o melaço, ou mel final, subproduto da fábrica de açúcar. A partir de 1976, começaram a surgir as chamadas destilarias autônomas, que produzem somente etanol a partir do caldo de cana. Em paralelo, foram sendo instaladas destilarias anexas às fábricas de açúcar já existentes. Com o crescimento das exportações de açúcar, as destilarias autônomas foram, na sua maioria, convertidas em usinas de açúcar e etanol (LEITE et al., 2009).

Segundo o levantamento divulgado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) em 2009, no Brasil, têm-se 434 fábricas de açúcar e de álcool (etanol). Deste total, 251 unidades são mistas (fazem açúcar e o etanol), 167 produzem apenas etanol e 16 só fabricam açúcar.

### **4.1 Composição da cana-de-açúcar**

A composição da cana-de-açúcar nos colmos depende de um grande número de fatores incluindo: a idade da cana, condições de crescimento, utilização de fertilizantes e doenças. Uma vez que a cana-de-açúcar é uma planta, sua composição é uma variável inerente no processo de produção e vai depender da estação do ano e de uma estação para a seguinte (REIN, 2007).

Segundo Rein (2007), o conteúdo de fibra nos colmos da cana varia de 10 a 18% enquanto o conteúdo de sacarose varia de 8 a 17% em base mássica. Em cana fresca e de boa qualidade o conteúdo de sólidos dissolvidos varia de 10 a 19% base mássica. O balanço é fechado com o

conteúdo de água que geralmente está na faixa de 70%. Os componentes não sacarídeos são a diferença entre o total de sólidos dissolvidos e a sacarose, e sua concentração e composição são muito variáveis.

Na prática, a composição da cana que é recebida nas usinas depende não somente da composição dos colmos, mas também de outros fatores como a variedade da cana, a quantidade de pontas, folhas e matéria estranha carregada na operação da colheita, a época do ano, a maturidade da cana e o tempo transcorrido entre o corte e a entrega à usina. A Tabela 4.1 apresenta composições típicas da cana entregue à usina em diferentes países segundo Rein (2007), enquanto a Tabela 4.2 apresenta a composição da cana-de-açúcar entregue à usina que foi adotada neste estudo para a simulação em Aspen Plus®.

Na Tabela 4.1 o pol representa a porcentagem aparente de sacarose contida em uma solução de açúcares sendo determinado pela rotação ótica da lux polarizada que passa através de uma solução de sacarose. O seu valor é exatamente igual ao conteúdo de sacarose se a solução for puramente de sacarose e água. O pol da cana indica toda a sacarose aparente contida no caldo absoluto expressa em porcentagem de massa da cana. Para o cálculo do pol da cana é utilizada a porcentagem de fibra na cana. O Brix estritamente expressa a porcentagem em massa dos sólidos solúveis contidos em uma solução de sacarose, assim o Brix da cana representa o conteúdo de sólidos solúveis expresso em porcentagem de massa da cana. A pureza é a porcentagem de sacarose contida nos sólidos solúveis, sendo denominada de pureza real. Quando se utilizam pol e Brix, diz-se “pureza aparente” ou ainda, “pureza aparente refratométrica” quando o Brix é determinado por refratômetro. A umidade representa a porcentagem de água contida na cana, enquanto a fibra é a matéria insolúvel em água contida na cana (FERNANDES, 2003; REIN, 2007).

Tabela 4.1: Composição típica média da cana entregue nas usinas para diferentes países (em kg/100 kg de cana)

	<b>Brasil</b>	<b>Austrália</b>	<b>África do Sul</b>	<b>Colômbia</b>	<b>Filipinas</b>	<b>Maurício</b>	<b>Louisiana</b>
Pol	14	14,6	12,8	13,2	10	12	14
Brix	16,2	16,4	15	15	12,5	13,8	16
Pureza aparente em %	86	89	85	88	80	87	85
Umidade	70,5	69,3	70	70	72,5	71,2	71
Fibras	13,3	14,3	15	15	15	15	13

Fonte: Rein, (2007)

Tabela 4.2: Composição da cana que entregue à usina adotada neste estudo

<b>Componente</b>	<b>% em massa</b>
Sacarose	13,85
Celulose	5,26
Hemicelulose	5,0
Lignina	2,89
Açúcares redutores	0,59
Minerais	0,20
Outros não sacarídeos	1,78
Água	69,35
Terra	1,07

A Tabela 4.2 foi construída a partir dos dados da Tabela 4.1 (Caso do Brasil) e considerando um conteúdo de terra 1,07%, correspondente aos dados médios da Usina Colombo III. Os teores de açúcares redutores, minerais e impurezas e a distribuição em % dos componentes fibra da cana (celulose, hemicelulose e lignina) foram adotados do estudo de Dias (2008).

#### 4.2 Especificação de componentes no simulador Aspen Plus ®

Para a modelagem e simulação do processo de produção de etanol no simulador Aspen Plus ® foi selecionada a corrente de material classe MIXCISLD. A corrente classe MIXCISLD

permite duas possíveis subcorrentes: a MIXED e a CISOLID. A subcorrente CISOLID (*Conventional Inert Solid*) é utilizada para componentes convencionais que aparecem na fase sólida, mas que não participam no equilíbrio de fase. Por outro lado, a subcorrente MIXED é utilizada para definir componentes convencionais que atingem o equilíbrio de fase nos cálculos.

Para a simulação, os açúcares redutores são considerados como dextrose ( $C_6H_{12}O_6$ ), enquanto os minerais são representados pelo componente  $K_2O$ , uma vez que este componente está em maior proporção nos minerais da cana-de-açúcar, segundo Chen (1993).

Para representar outros componentes não sacarídeos são considerados os componentes cloreto de potássio (KCl) e ácido aconítico ( $C_6H_6O_6$ ). Assim, o cloreto de potássio representa os sais enquanto o ácido aconítico representa os ácidos orgânicos. Estes componentes foram adotados uma vez que eles estão em maior proporção no caldo de cana, segundo van der Poel et al. (1998). Outros componentes não sacarídeos como as proteínas, amidos, polissacarídeos solúveis, ceras e fosfolípedos não foram considerados. As porcentagens dos componentes KCl e  $C_6H_6O_6$  foram calculadas a partir dos valores apresentados na Tabela B.3 do Anexo B (VAN DER POEL et al., 1998).

O componente óxido de silício ( $SiO_2$ ) é usado para representar o componente Terra (DIAS, 2008).

Na aba *Component/Specification* do simulador Aspen Plus®, os componentes para a simulação são especificados. Alguns não estão na base de dados do simulador, portanto, estes devem ser criados e suas propriedades especificadas. A Tabela 4.3 apresenta os componentes selecionados no simulador.

Uma vez que o simulador Aspen Plus® foi concebido inicialmente para a simulação de processos químicos e petroquímicos, vários componentes presentes na biomassa lignocelulósica não estão presentes na base de dados do simulador. Assim, foram criados no simulador os componentes da fibra da cana: celulose, hemicelulose e lignina. Os parâmetros e propriedades destes componentes foram especificados segundo o documento *Development of an ASPEN PLUS*

*Physical Property Database for Biofuels Components* desenvolvido pelo NREL (WOOLEY; PUTSHE 1996).

Tabela 4.3: Componentes definidos no simulador Aspen Plus ® para a simulação do processo de produção de etanol

<b>Nome no</b>			
<b>simulador</b>	<b>Tipo</b>	<b>Nome do componente</b>	<b>Fórmula</b>
CELULOSE	Sólido	Celulose	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
HEMICELU	Sólido	Hemicelulose	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
LIGNINA	Sólido	Lignina	C <sub>7,3</sub> H <sub>13,9</sub> O <sub>1,3</sub>
SIO2	Sólido	Óxido de silício	SiO <sub>2</sub>
WATER	Convencional	Água	H <sub>2</sub> O
SUCROSE	Convencional	Sacarose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>
DEXTROSE	Convencional	Dextrose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
K2O	Convencional	Óxido de potássio	K <sub>2</sub> O
C6H6O-01	Convencional	Ácido aconítico	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
KCL	Convencional	Cloreto de potássio	KCL
CO2	Convencional	Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>
CO	Convencional	Monóxido de carbono	CO
N2	Convencional	Nitrogênio	N <sub>2</sub>
O2	Convencional	Oxigênio	O <sub>2</sub>
H2	Convencional	Hidrogênio	H <sub>2</sub>
NO	Convencional	Óxido de nitrogênio	NO
H3PO4	Convencional	Ácido orto fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
CA(OH)2	Convencional	Hidróxido de cálcio	Ca(OH) <sub>2</sub>
CA3PO4)2	Sólido	Fosfato de cálcio	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
NH3	Convencional	Amônia	NH <sub>3</sub>
H2SO4	Convencional	Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
C3H8O3	Convencional	Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
C2H4O-01	Convencional	Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
C4H6O-01	Convencional	Ácido succínico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
C5H12-01	Convencional	Álcool isoamilico	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
LEVEDURA	Sólido	Levedura	CH <sub>1,8</sub> O <sub>0,9</sub> N <sub>0,1</sub>
ETHANOL	Convencional	Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O

No simulador Aspen Plus componentes convencionais são componentes puro, que podem estar presentes em misturas em equilíbrio de fases ou químico

O componente LEVEDURA foi criado também e sua fórmula química (CH<sub>1,8</sub>O<sub>0,9</sub>N<sub>0,145</sub>) e massa molar foram especificadas segundo Eisberj (2006).

Os componentes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , e  $\text{NO}$  são encontrados nos gases de exaustão da caldeira. O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  está presente no tratamento do caldo, enquanto os componentes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NH}_3$  participam no tratamento do fermento. Por outro lado, os componentes  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  e  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  são produtos do processo de fermentação.

Os componentes  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ ,  $\text{C}_{7,3}\text{H}_{13,9}\text{O}_{1,3}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  e  $\text{KCl}$  são usados para representar a corrente de cana-de-açúcar. A Tabela 4.4 apresenta a composição final da cana-de-açúcar especificada no simulador Aspen Plus®.

Tabela 4.4: Composição da cana-de-açúcar especificada no simulador Aspen Plus®

<b>Componente</b>	<b>Cana-de-açúcar</b>	<b>CISOLID</b>	<b>MIXED</b>
	<b>% em massa</b>	<b>% em massa</b>	<b>% em massa</b>
Celulose ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )	5,26	36,99	
Hemicelulose ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ )	5,00	35,14	
Lignina ( $\text{C}_{7,3}\text{H}_{13,9}\text{O}_{1,3}$ )	2,89	20,35	
Sacarose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )	13,85		16,15
Dextrose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )	0,59		0,69
Minerais ( $\text{K}_2\text{O}$ )	0,20		0,23
Cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ )	1,17		1,37
Ácido aconítico ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ )	0,61		0,71
Água ( $\text{H}_2\text{O}$ )	69,35		80,85
Terra ( $\text{SiO}_2$ )	1,07	7,52	
	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

### 4.3 Avaliação de propriedades das substâncias no simulador

Na primeira etapa foi realizado um estudo de avaliação de propriedades no simulador Aspen Plus®, com a finalidade de verificar e comparar a precisão do simulador em relação às equações encontradas na literatura. Nesta análise, foram consideradas a solução binária sacarose/água, uma solução técnica de sacarose incluindo impurezas (caldo de cana), a solução etanol/água e o bagaço de cana.

As propriedades de interesse avaliadas foram: a elevação do ponto de ebulição para a solução técnica de sacarose, a entalpia para a solução técnica de sacarose e para a solução etanol/água, o equilíbrio líquido/vapor para o sistema etanol/água e o poder calorífico superior para o bagaço de cana.

Os resultados da avaliação de propriedades são apresentados no Anexo B.

#### **4.4 Simulação do processo convencional de produção de etanol e eletricidade**

Na etapa seguinte foi realizada a simulação do processo de produção de etanol e eletricidade incluindo o sistema de cogeração.

Para a representação da moenda, peneiras, decantador e filtro rotativo a vácuo são usados blocos separadores tipo *Separator*. Uma vez que os blocos separadores não admitem como dado de entrada um fluxo de potência, na simulação foi modelada uma turbina no sistema de cogeração cuja potência representa todos os consumos de potência mecânica (acionamento para moendas e equipamentos de preparo de cana como picadores e desfibradores).

Com a finalidade de ingressar algumas especificações que não são um dado de entrada direto nos blocos unitários, ou para automatizar a resposta da simulação a variações dos dados de entrada, foram realizadas especificações utilizando as ferramentas *Design Spec* e *Calculator* do simulador. A ferramenta *Design Spec* permite a definição de variáveis no fluxograma da simulação, a especificação de valores-meta para as variáveis especificadas e das tolerâncias admissíveis para o cálculo iterativo, e a especificação da variável a ser manipulada (incluindo a faixa de variação da mesma) para atingir o valor-meta da variável especificada. A ferramenta *Calculator* permite definir variáveis no fluxograma e realizar cálculos e/ou assinar valores às variáveis definidas.

No Anexo C são apresentados todas as especificações realizadas utilizando as ferramentas *Design Spec* e *Calculator* para a simulação do processo de produção de etanol e do sistema de cogeração.

#### 4.5 Descrição das operações do processo de produção e da modelagem

O processo de produção atual de etanol a partir da cana-de-açúcar pode ser descrito resumidamente segundo o diagrama de blocos apresentado na Figura 4.1. A descrição de cada parte do processo é apresentada nos itens que seguem.

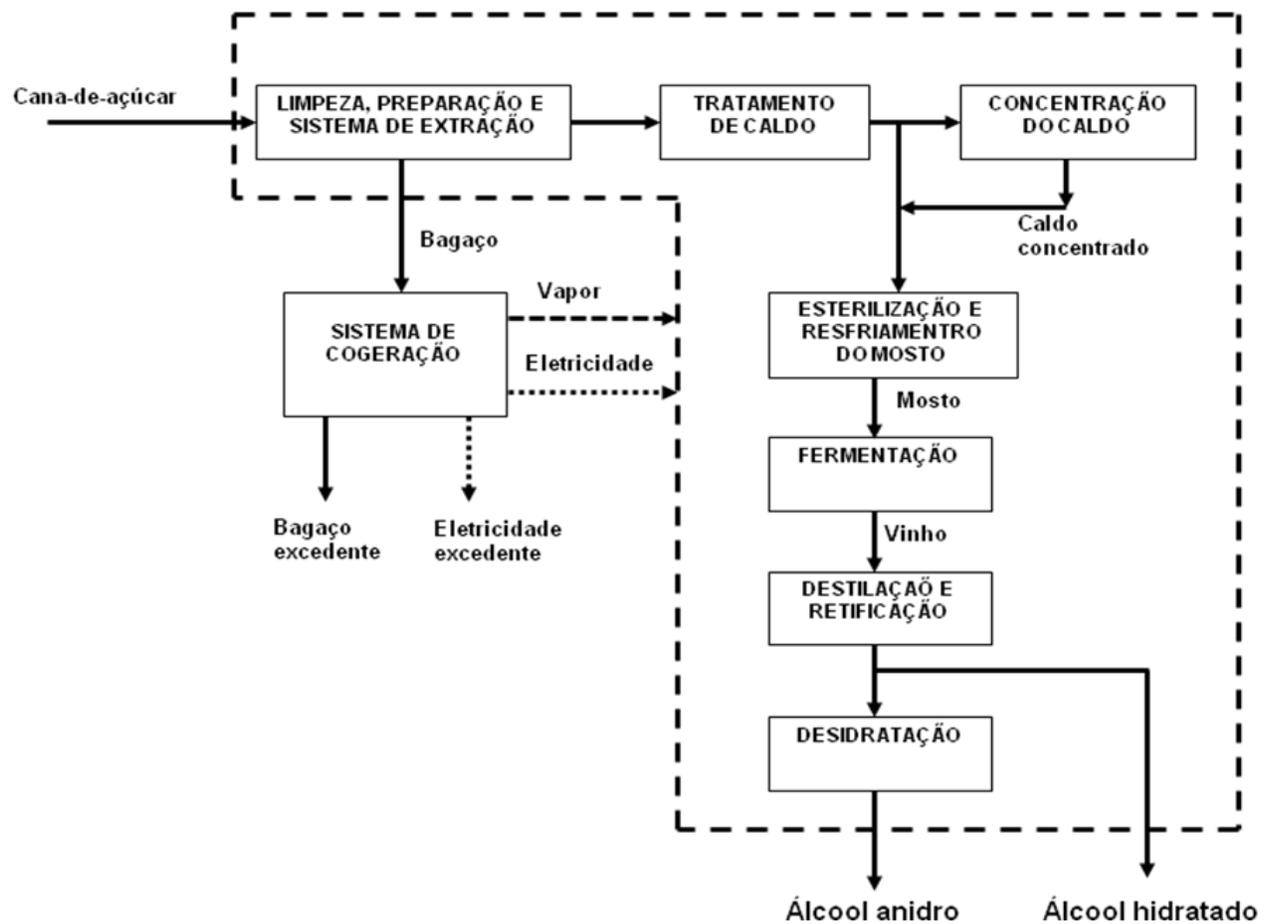


Figura 4.1: Esquema do processo de produção de etanol

A Tabela 4.5 apresenta os dados da usina, referentes à cana processada, considerada na simulação.

Tabela 4.5: Parâmetros do processo - Cana processada

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Moagem, (t cana/ano)	2.000.000
Moagem horária (t cana/h)	500
Horas de safra (h/ano)	4.000

#### **4.5.1 Recepção, limpeza, preparo e sistema de extração**

A cana-de-açúcar que é entregue à usina contém certa quantidade de terra que é carregada na operação de colheita. A cana colhida inteira (corte manual) é normalmente lavada, no caso da cana picada (corte mecanizado), a cana não pode ser lavada, pois as perdas de sacarose seriam muito elevadas, por esta razão sistemas de limpeza a seco baseados em jatos de ar estão sendo utilizados. Existem também sistemas de limpeza a seco baseados em tambores rotatórios fabricados com chapas perfuradas.

Depois da operação de limpeza, a cana é transportada até os equipamentos de preparo. O preparo da cana normalmente é realizado com picadores e desfibradores, servindo como um pré-tratamento que facilita o subsequente processo de extração.

Para a extração dos açúcares contidos na cana, moendas são amplamente empregadas nas usinas brasileiras, mas, alternativamente pode-se fazer uso de difusores, que têm sido empregados mais recentemente em algumas unidades industriais.

O caldo extraído no processo de extração é enviado para o processo de tratamento, enquanto o bagaço produzido é destinado ao sistema de cogeração, onde é utilizado como combustível nas caldeiras gerando vapor para o processo, para acionamento mecânico e para geração de energia elétrica. O consumo de potência mecânica da moenda e dos equipamentos de preparo (picadores e desfibradores) está incluindo no consumo médio de 16 kWh/t cana.

Neste estudo, para a simulação, foi considerado um sistema de limpeza a seco e um sistema de extração de caldo por moenda. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma com as operações de

limpeza (LIMPEZA), extração (MOENDA) e peneiramento do caldo cru (PENEIRA1) no simulador Aspen Plus<sup>®</sup>. Com a finalidade de representar estas operações foram utilizados blocos unitários do tipo separador (*Separator*). O bloco unitário PENEIRA1 representa a peneira rotativa que é encontrada na moenda e que separa o bagacilho (BAGAC-01) do caldo cru (C4). O bagacilho é recirculado à moenda no transportador entre o primeiro e o segundo terno enquanto o caldo cru peneirado é enviado para tratamento. A corrente H2O-IMB representa a água de embebição da moenda. Perdas de sacarose na moenda são consideradas na corrente P-SAC segundo Rein (2007). Na Figura 4.2 tem-se também o bloco T8 (equipamento virtual) que separa bagaço para filtros, para a caldeira do sistema de cogeração e o bagaço excedente. Na prática a separação do bagacilho para filtros é realizada com uma peneira vibratória (ROSSELL, 2011).

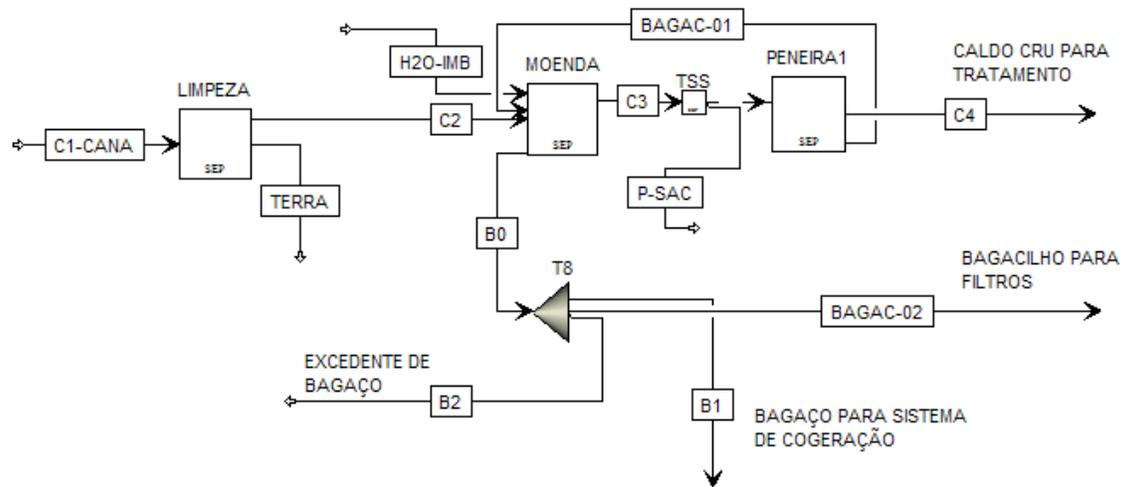


Figura 4.2: Fluxograma das operações de limpeza e extração no simulador Aspen Plus<sup>®</sup>.

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros adotados para a simulação em Aspen Plus<sup>®</sup>.

Tabela 4.6: Parâmetros adotados para os sistemas de limpeza, preparo e extração

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Eficiência de remoção de impurezas minerais (terra) no sistema de limpeza, (%) <sup>1</sup>	70
Perdas de cana no sistema de limpeza a seco, (%) <sup>1</sup>	0,5
Eficiência de extração de açúcares na moenda, (%) <sup>2</sup>	96,2
Água de embebição, (kg de água/t de cana) <sup>3,4</sup>	300
Temperatura da água de imbibição, (°C) <sup>3</sup>	50
Perdas microbiológicas no trem de moenda, (%) <sup>5</sup>	2
Eficiência de remoção de fibra e terra na peneira, (%) <sup>1</sup>	82,1
Conteúdo de umidade no bacagilho, (%) <sup>5</sup>	70
Umidade do bagaço, %	50
Conteúdo de minerais no caldo cru (C4), (%) <sup>1</sup>	8,4
Pureza do caldo cru (C4), (%) <sup>5</sup>	85

<sup>1</sup> Dias (2008); <sup>2</sup>Usina Colombo III (2010); <sup>3</sup>Ensinas (2008); <sup>4</sup> Elia Neto et al. (2009); <sup>5</sup>Rein (2007)

Segundo Rein (2007), as perdas de cana em sistemas de limpeza a seco são baixas, na faixa de 0,55 %. Hassuani (2010) indica uma eficiência de remoção de impurezas minerais (terra) maior que 70% em um sistema desenvolvido pelo CTC (separação em mesa) e uma remoção de impurezas vegetais (palha) na faixa de 30 a 50%. Hassuani (2010) informa também sobre um protótipo de um sistema de ventilação entre transportadores de cana para separação de palha, com eficiência de remoção de 70%. Neste estudo, no sistema de limpeza a seco é considerada uma eficiência de remoção de terra de 70% e perdas de cana de 0,5%, segundo Dias (2008).

Segundo Elia Neto et al. (2009), a taxa de embebição média das moendas situa-se na faixa de 25 a 30% da massa de cana moída. A grande variação da taxa de embebição, para mais e para menos, está na faixa de 20 a 40% e se refere às condições que a usina suporta em termos de uma maior ou menor quantidade de água adicionada ao caldo, uma vez que esta água deverá ser evaporada na etapa de concentração. Neste estudo foi adotada uma taxa de embebição de 30% da massa de cana moída. Em sistemas de extração por moendas, Elia Neto et al. (2009) recomendam

que a temperatura da água de embebição não ultrapasse de 60°C, assim, para manter a temperatura da água de embebição em uma faixa adequada, normalmente utiliza-se uma mistura de condensado de vapor vegetal com água fria. Esta recomendação é válida para a produção de açúcar, não obstante para a produção de etanol pode ser maior (ROSSELL, 2011)

Para atingir certos parâmetros do processo especificados na Tabela 4.6, tais como, a umidade do bagaço, o conteúdo de minerais do caldo e a pureza do caldo, é utilizada a ferramenta *Design Spec* do simulador variando a fração de separação (*split fraction*) nas operações unitárias consideradas.

#### **4.5.2 Tratamento do caldo**

O tratamento do caldo é a etapa do processo industrial onde são removidas as impurezas visando a melhoria da sua qualidade para o posterior processamento. Segundo Camargo et al. (1990), o tratamento do caldo para a produção de álcool ainda não está bem definido, não obstante, verificam-se no parque industrial brasileiro algumas tendências quanto ao tratamento nas quais as operações envolvidas geralmente são: peneiramento, aquecimento, *flasheamento*, decantação e filtração.

Segundo Amorim (2005), no início do Proálcool, houve divergências de opinião com relação ao tratamento do caldo destinado à produção de álcool. Existiam alguns projetos que incluíam as seguintes operações: aquecimento, decantação, resfriamento e bombeamento para as dornas de fermentação. Outra linha recomendava que o caldo deveria ser somente filtrado ou peneirado e ser enviado diretamente para a fermentação. Porém, análises estatísticas indicaram que o rendimento da fermentação era 4% menor nas usinas que não efetuavam a decantação (AMORIM, 2005).

Não obstante, algumas usinas realizavam a decantação da mesma maneira que na fabricação de açúcar, usando um pH de 7 a 7,4, perdendo-se nutrientes importantes como fósforo, manganês,

zinco etc. Amorim (2005) indica que realizando a decantação com pH até 5,9 é possível realizar a operação sem prejuízo na fermentação.

Segundo Rein (2007), o pH do caldo proveniente do sistema de extração geralmente está ao redor de 5,5, assim, neste estudo não foram consideradas as operações de calagem do caldo nem de fosfatação o que está de acordo com o que foi observado na Usina Colombo III. Na Figura 4.3 é apresentado o fluxograma das operações referentes ao tratamento do caldo adotadas neste estudo. Estas operações foram: aquecimento, *flasheamento*, decantação, adição de polímero floculante no decantador, adição de leite de cal no tanque de lodo, filtração e recirculação do filtrado.

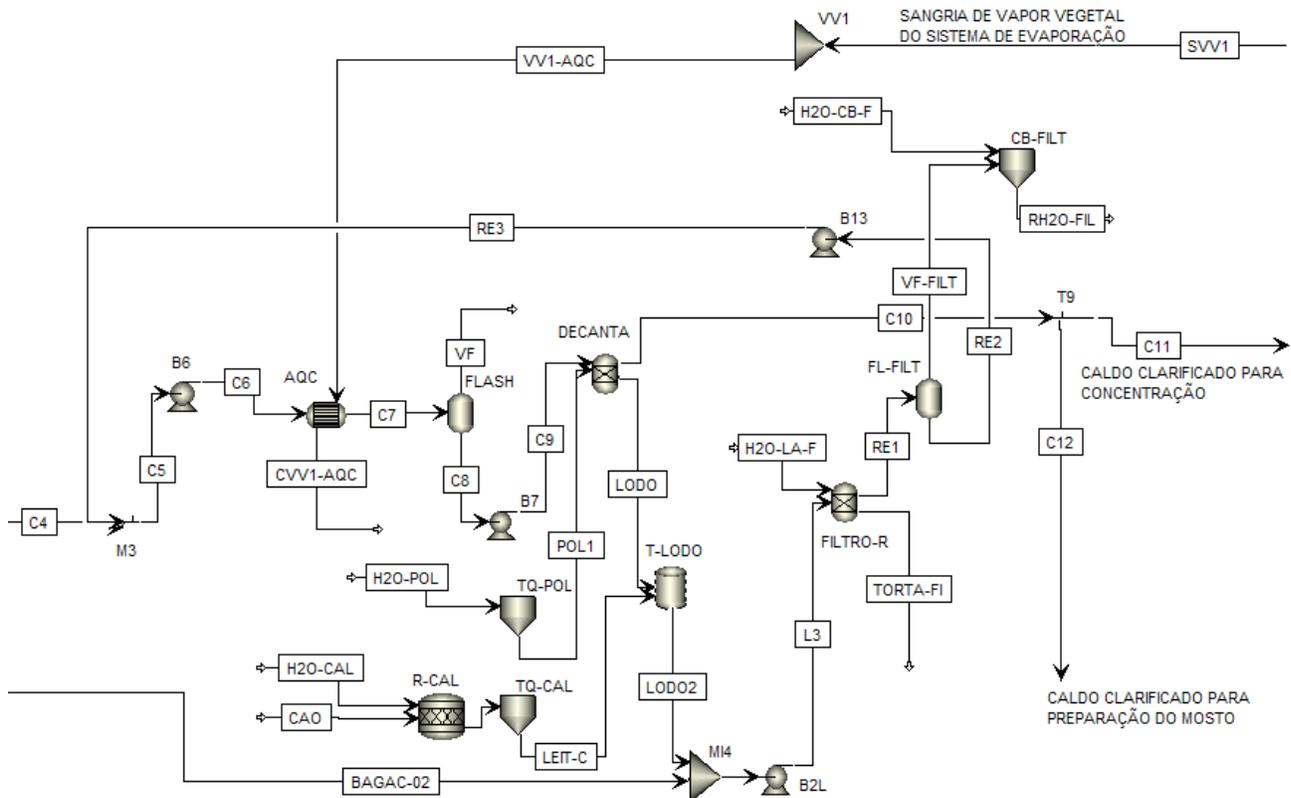


Figura 4.3: Fluxograma das operações do tratamento do caldo no simulador Aspen Plus ®.

### ***Aquecimento***

Esta operação visa remover albuminas e impurezas coloidais induzindo sua separação por floculação e precipitação nos decantadores. Segundo Camargo et al. (1990), o aquecimento é realizado até uma temperatura de aproximadamente 105°C. Na Figura 4.3, a operação de aquecimento está representada pelo bloco AQC (operação unitária tipo *HeatX* no Aspen Plus®). Neste estudo foi considerado que o aquecimento do caldo é realizado com vapor vegetal V1 (corrente VV1-AQC).

### ***Flasheamento***

Esta operação está representada pelo bloco FLASH (operação unitária tipo *Flash2* no simulador). Uma vez que na simulação não foram considerados gases não condensáveis, o tanque flash só separa vapor de água (VF). A essência da operação de flasheamento é desaerar para promover a decantação e evitar a flotação por ar disperso.

### ***Decantação***

Nesta etapa, o caldo é posto em repouso para a remoção das impurezas tanto por floculação quanto por sedimentação. Na Figura 4.3 a operação de decantação está representada pelo bloco DECANTA que foi criado como bloco unitário tipo *Separator* no Aspen Plus®. No decantador é adicionado polímero floculante POL1 (poliacrilamida). Uma vez que a quantidade de polímero é muito pequena, aproximadamente 340mg/s, segundo Dias (2008), este fluxo foi desprezado, sendo considerado somente o fluxo de água para sua preparação.

Na saída do decantador tem-se o caldo clarificado (C10) e o lodo (LODO). O lodo é enviado para o tanque de lodo (T-LODO) onde é adicionado leite de cal, segundo observado na Usina Colombo. A preparação do leite de cal é realizada no reator R-CAL. Após, o lodo é misturado com bagacilho BAGAC-02 e enviado para a etapa de filtração. Segundo Dias (2008), o bagacilho (finos de bagaço) tem a finalidade de aumentar a retenção dos flocos e, conseqüentemente, a separação de sólidos na etapa de filtração.

## ***Filtração***

A operação de filtração tem a finalidade de recuperar os açúcares que foram arrastados com o lodo. O filtro rotativo a vácuo é o tipo mais comum nas usinas. O filtro recebe água de lavagem para aumentar a remoção de açúcares.

Neste estudo, a operação de filtragem esta representada pelo bloco FILTRO-R e foi definido como operação unitária tipo *Separator* em Aspen Plus ®. A água de lavagem do filtro está representada pela corrente H2O-LA-F, enquanto a torta de filtro está representada pela corrente TORTA-FI. Para representar o vácuo do sistema foi adotado um tanque flash FL-FILT. O vapor separado (VF-FILT) é condensado no bloco CB-FILT que representa o condensador barométrico (bloco tipo *Mixer*), enquanto o filtrado (RE2) é bombeado (B3) e re-circulado, voltando ao processo antes da etapa do aquecimento (corrente RE3).

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros adotados nas operações do tratamento do caldo para a simulação em Aspen Plus ®.

Tabela 4.7: Parâmetros adotados nas operações do tratamento do caldo

Parâmetro	Valor
Pressão de descarga da bomba B6, (bar) <sup>1</sup>	2,5
Temperatura do caldo após aquecimento T <sub>C7</sub> , (°C) <sup>1,2</sup>	105
Pressão do tanque flash FLASH, (bar) <sup>1</sup>	0,97
Umidade do lodo, (%) <sup>1</sup>	83
Água para o preparo do leite de cal, (kg de água/kg de CaO para 7°Bé) <sup>3</sup>	15,6
Água para preparação do polímero flocculante, (m <sup>3</sup> /t de cana) <sup>4</sup>	0,015
Consumo de CaO, (kg/t cana) <sup>5</sup>	0,5
Água para lavagem da torta de filtro, (m <sup>3</sup> /t de cana) <sup>4</sup>	0,03
Umidade da torta de filtro, (%) <sup>2</sup>	70
Bagacilho, (kg/t de cana) <sup>6</sup>	5
Conteúdo de sacarose na torta de filtro, (%) <sup>7</sup>	2
Temperatura de entrada da água do condensador barométrico, (°C) <sup>6</sup>	30
Temperatura de saída da água do condensador barométrico, (°C) <sup>6</sup>	50
Pressão no tanque flash FL-FILT, (kPa) <sup>3</sup>	30

<sup>1</sup>Dias (2008); <sup>2</sup>Camargo et al. (1990); <sup>3</sup>Rein (2007); <sup>4</sup>Elia Neto et al. (2009); <sup>5</sup>CTC (2009);

<sup>6</sup>Ensinas (2008); <sup>7</sup>Usina Colombo III (2010)

#### 4.5.3 Concentração do caldo e preparo do mosto

Após o tratamento, o caldo é concentrado em um sistema de evaporação removendo parte da água até atingir uma concentração de sólidos solúveis apropriada para o processo de fermentação (Brix na faixa de 18 a 19). Em destilarias autônomas, é uma prática comum a de realizar a concentração do caldo em um único estágio de evaporação (pré-evaporador). Por outro lado, em usinas de açúcar com destilaria anexa, a concentração do caldo, para fabricação de açúcar, geralmente é realizada em sistemas de evaporação de 5 estágios (até concentração de 65 Brix), assim, o mosto destinado à fabricação de etanol é preparado com caldo tratado, xarope concentrado (65 Brix), e melação proveniente do processo de fabricação de açúcar.

Neste estudo, foi considerado um sistema de evaporação de múltiplo efeito (5 efeitos) para a concentração do caldo, isto seguindo as abordagem de Dias (2008) e as recomendações de Leite et al. (2009), esse número de efeitos foi assumido neste estudo levando em consideração a experiência com o processo de açúcar. Apesar de estar sendo simulada uma destilaria autônoma, a adoção de um sistema de evaporação de múltiplo efeito permite uma economia no consumo de vapor de escape. Nesta configuração, parte do caldo é concentrada no sistema de evaporação até 65 Brix; depois este xarope resultante é misturado com o restante do caldo para obter, assim, o mosto com teor de açúcares requerido.

Uma vez que no simulador Aspen Plus<sup>®</sup> não há uma operação unitária que represente um evaporador de múltiplo efeito, neste estudo foram adotadas duas operações em seqüência para representar um estágio de evaporação segundo os estudos de Dias (2008) e Jorge et al. (2010). A Figura 4.4 apresenta o esquema do primeiro estágio de evaporação em Aspen Plus<sup>®</sup>.

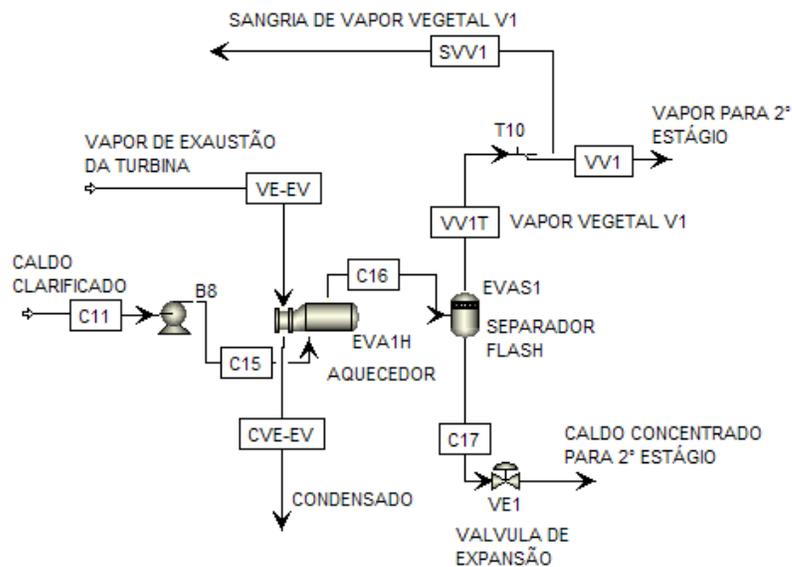


Figura 4.4: Esquema do primeiro estágio do evaporador de múltiplo efeito em Aspen Plus<sup>®</sup>

A Figura 4.5 apresenta o fluxograma do sistema de evaporação de 5 efeitos para concentração do caldo e a preparação do mosto no simulador Aspen Plus<sup>®</sup>. O primeiro estágio

do sistema de evaporação esta composto pelos blocos unitários EVA1H (aquecedor) e EVAS1 (separador flash), o segundo estágio pelos blocos EVA2H e EVAS2, o terceiro pelos blocos EVA3H e EVAS3, o quarto pelos blocos EVA4H e EVAS4 e, finalmente, o quinto composto pelos blocos EVA5H e EVAS5. O vapor vegetal do quinto estágio VV5 vai para o condensador barométrico CB-EVA, enquanto a sangria de vapor vegetal SVV1 serve para o aquecimento do caldo na etapa de tratamento.

As pressões de operação em cada efeito do sistema de evaporação são apresentadas na Tabela 4.8. Estas pressões foram mantidas constantes em todas as simulações deste estudo

O caldo clarificado C10 que vem do decantador é dividido no bloco unitário T9. A corrente de caldo C11 é concentrada no sistema de evaporação, enquanto a corrente C12 é misturada com o xarope concentrado X29 com a finalidade de obter um Brix do mosto final apropriado para a fermentação.

Depois da concentração, o caldo pode ser tratado termicamente ou não (esterilização) antes de ser resfriado até temperaturas na faixa de 32 a 34°C. Após o resfriamento o caldo é enviado ao processo de fermentação.

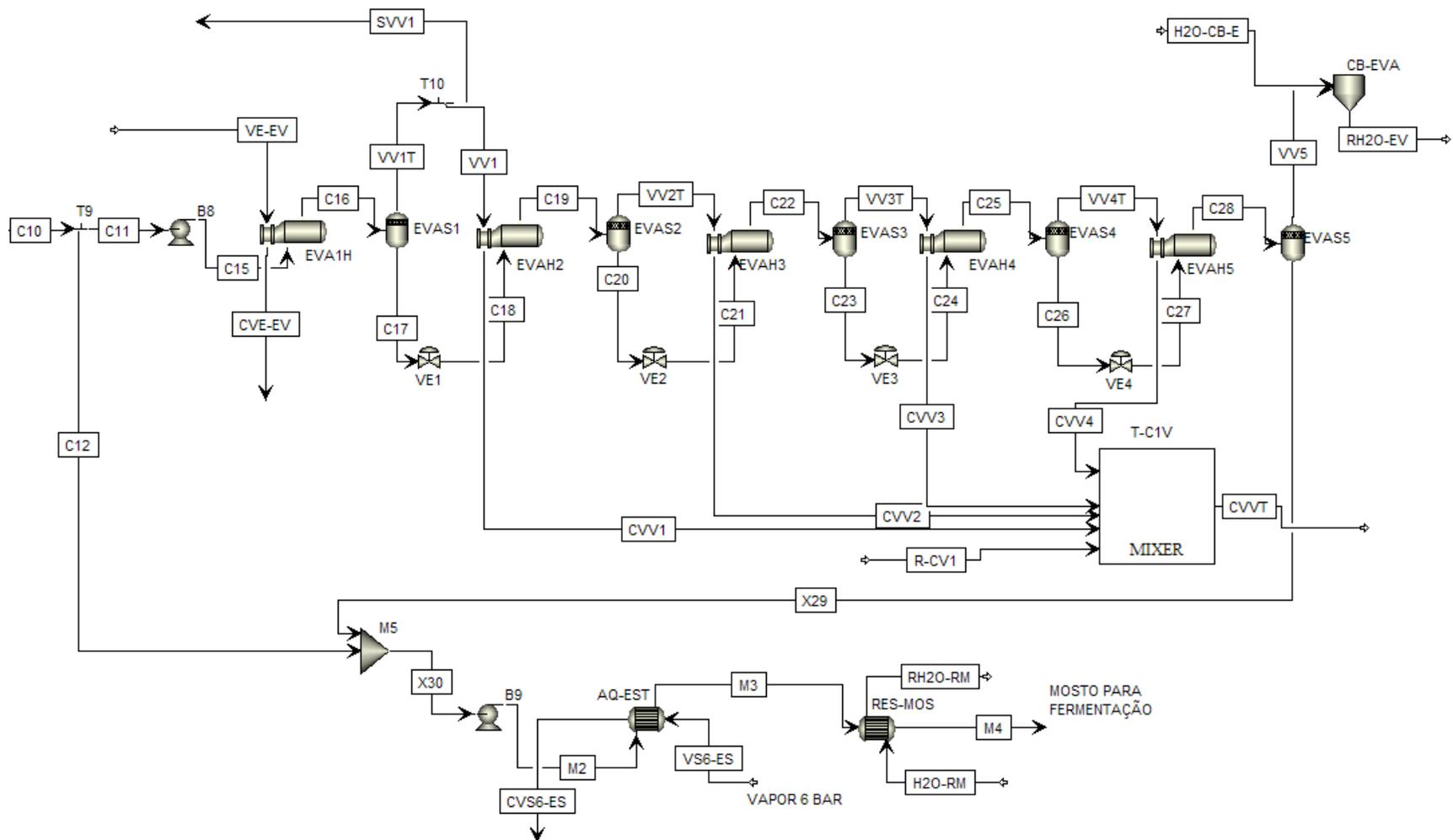


Figura 4.5: Fluxograma do sistema de evaporação de múltiplo efeito e da preparação do mosto em Aspen Plus ®

Nolasco-Junior (2005) propõe a esterilização do mosto de caldo de cana como um tratamento térmico, que permite a preservação do conteúdo em açúcares fermentescíveis (sacarose, glicose e frutose) do mosto e promove a inativação térmica dos contaminantes bacterianos os quais tem um efeito negativo na fermentação alcoólica. Segundo Nolasco-Junior (2005), a esterilização do mosto se apresenta como uma estratégia preventiva no controle da fermentação em oposição às estratégias corretivas baseadas no uso de antibióticos.

Assim, neste estudo foi considerado o processo de esterilização do mosto segundo as abordagens e recomendações de Dias (2008), Leite et al. (2009) e Rossell (2008). Na Figura 5.5 a esterilização do mosto é realizada no bloco AQ-EST no qual a temperatura do mosto é elevada até 130°C (DIAS, 2008; LEITE et al. 2009) usando vapor a 6 bar, obtido a partir de uma sangria na turbina de geração. Após o aquecimento tem-se o resfriamento que é realizado no bloco RES-MOS até a temperatura de 32°C. A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros para a simulação do sistema de evaporação de múltiplo efeito e para o processo de preparo do mosto.

Tabela 4.8: Parâmetros adotados nas operações de concentração do caldo e preparo do mosto

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Brix do xarope X29, (%) <sup>1,2</sup>	65
Pressão de operação do 1° efeito, (bar) <sup>2</sup>	1,69
Pressão de operação do 2° efeito, (bar) <sup>2</sup>	1,307
Pressão de operação do 3° efeito, (bar) <sup>2</sup>	0,93
Pressão de operação do 4° efeito, (bar) <sup>2</sup>	0,54
Pressão de operação do 5° efeito, (bar) <sup>2</sup>	0,16
Temperatura de entrada da água no condensador barométrico CB-EVA, (°C) <sup>2</sup>	30
Temperatura de saída da água no condensador barométrico CB-EVA, (°C) <sup>2</sup>	50
Brix do mosto final X30, (%) <sup>3</sup>	19
Pressão de descarga da bomba B9, (bar) <sup>2</sup>	6
Temperatura na saída da esterilização T <sub>M3</sub> , (°C) <sup>1</sup>	130
Temperatura na saída do resfriamento T <sub>M4</sub> , (°C) <sup>1</sup>	32

<sup>1</sup> Dias (2008); <sup>2</sup>Ensinas (2008); <sup>3</sup>Usina Colombo III (2010)

Segundo Leite (2009), na indústria, os aquecimentos são feitos por contato direto empregando os vapores gerados nas etapas de pré-resfriamento flash, vapor de escape e, no estágio final, vapor vivo.

#### **4.5.4 Fermentação**

O processo de fermentação alcoólica é um processo biológico que consiste em uma série de reações químicas catalisadas por um microorganismo, geralmente a levedura do gênero *Saccharomyces cerevisiae*. Neste processo, os açúcares do mosto são convertidos em etanol emitindo CO<sub>2</sub> em reação exotérmica. Além da produção de etanol, outros produtos podem ser formados entre eles o glicerol, ácidos orgânicos, principalmente acético e succínico, além de outros alcoóis e leveduras. O processo industrial de fermentação pode ser realizado em batelada alimentada (Melle Boinot) ou em forma contínua. Uma coluna de absorção geralmente é utilizada para recuperar o etanol arrastado nos gases de fermentação. No final da fermentação o vinho é centrifugado para recuperar a maior parte das leveduras. O creme de levedura obtido é submetido a um tratamento com ácido sulfúrico, enquanto o vinho centrifugado é enviado à etapa de destilação. O vinho final possui um conteúdo de etanol na faixa de 8,0 a 9,0 °GL.

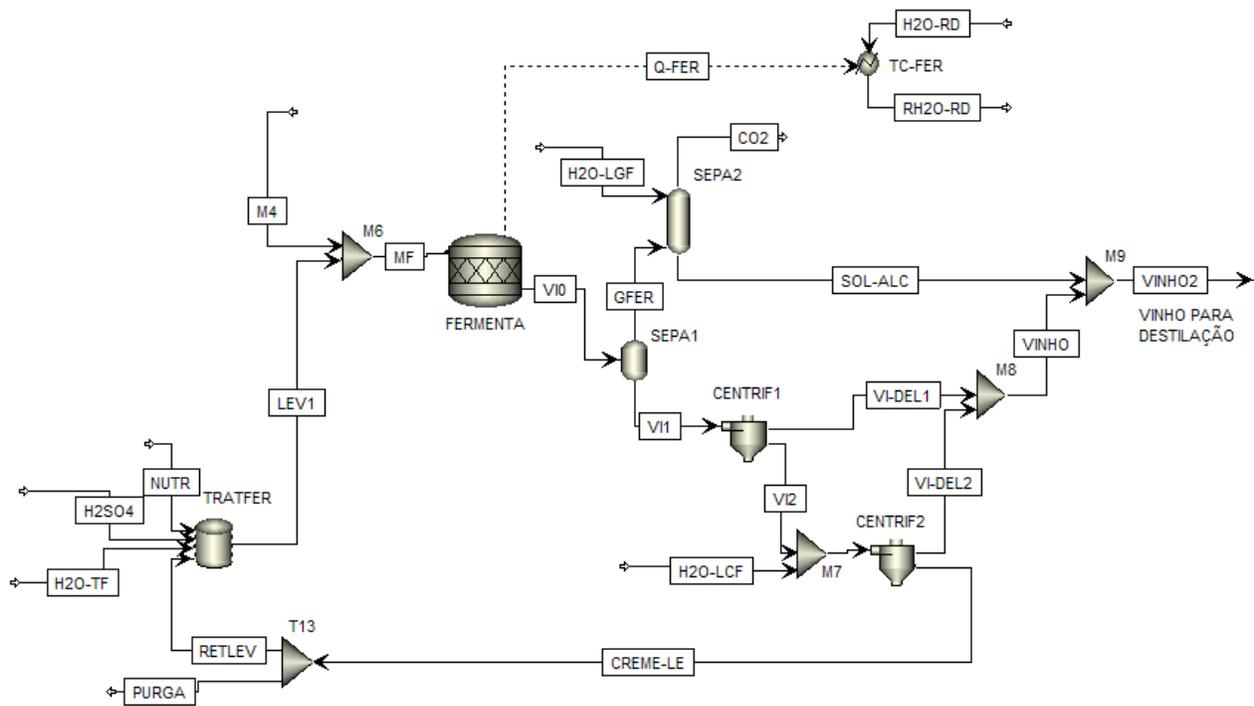


Figura 4.6: Fluxograma do processo de fermentação em Aspen Plus ®

A Figura 4.6 apresenta o fluxograma do processo de fermentação em Aspen Plus ® considerado neste estudo. Apesar do processo de fermentação Melle Boinot ser um processo em batelada e dependente do tempo, na simulação a avaliação foi realizada considerando regime estacionário (aproximação). Assim, todas as dornas de fermentação estão representadas pelo bloco FERMENTA, o qual foi definido como um reator estequiométrico no simulador. Neste bloco é descarregado o mosto final M4 e a levedura tratada LEV1 (“pé-de-cuba”) proveniente da dorna de tratamento do fermento TRATFER. O bloco SEPA1 foi definido como um tanque flash e é uma unidade fictícia que tem como objetivo separar os gases de fermentação GFER do vinho levedurado V11. Os gases da fermentação são encaminhados para o bloco SEPA2 (definido como bloco tipo *RadFrac* no simulador) que representa a coluna de absorção para a recuperação do etanol arrastado nos gases. Para esta operação é necessário o fluxo de água de lavagem de gases H2O-LGF. O produto da coluna de absorção é a solução alcoólica SOL-ALC que é depois é misturada com o vinho final.

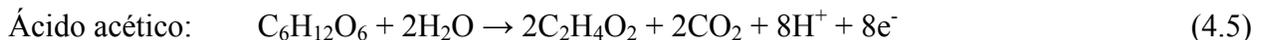
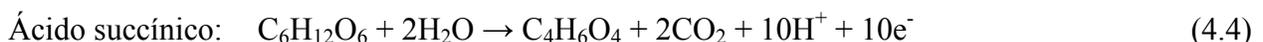
Neste estudo, a separação das células de levedura é realizada em dois estágios. Assim, o vinho levedurado VII é encaminhado ao primeiro separador centrífugo CENTRIF1. Foi considerado que a concentração de células de levedura no vinho de levedurado (VI-DEL1) é igual a zero. A corrente VI2, composta por uma mistura de vinho e células de levedura, é encaminhada para o segundo separador centrífugo CENTRIF2. Nesta unidade foi considerada também a adição da água de lavagem da centrífuga H2O-LCF. Da mesma maneira que na primeira centrífuga, foi especificado no bloco CENTRIF2 uma concentração de células de levedura igual a zero na corrente de vinho de levedurado VI-DEL2.

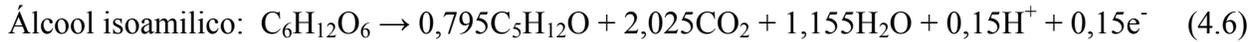
O creme de levedura obtido CREME-LE é enviado para o tanque de tratamento de fermento, onde é adicionada água (H2O-TF), ácido sulfúrico (H2SO4) e nutrientes (NUTR). Na Figura 4.6 pode ser observado também que parte do creme de levedura é purgada (descartada), embora esta operação seja realizada periodicamente de acordo ao monitoramento, na simulação foi considerada como uma operação contínua. A adição de nutrientes também não é uma operação contínua e é realizada no caso em que as análises laboratoriais (viabilidade celular) indiquem que é necessário.

Na simulação foi considerado que a sacarose é hidrolisada para glucose e frutose segundo a equação (4.1), as quais são convertidas depois em etanol e dióxido de carbono (Eq. 4.2) em reações catalisadas pela levedura do gênero *Saccharomyces cerevisiae* (JUNQUEIRA et al., 2009; ENSINAS, 2008).



Os principais subprodutos considerados neste estudo são formados segundo as seguintes reações (EIJBERG, 2006):





Eisjberg (2006) indica também a formação de levedura  $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$  segundo a equação (4.7). Eisjberg (2006) considera que o nitrogênio presente no mosto, na forma de amônio é derivado das impurezas do caldo.

Formação de levedura:



Com a finalidade de simplificar os cálculos neste estudo, os íons  $H^+$  e  $NH_4^+$  foram substituídos pelos componentes  $H_2$  e  $NH_3$ , segundo Dias (2008). Por outro lado, uma vez que não foram considerados componentes nitrogenados na cana, foi adotado que a corrente de nutrientes NUTR, adicionada no tanque de tratamento de levedura, está composta por amônia e tem como finalidade permitir a formação de levedura segundo a equação (4.7). A quantidade de  $NH_3$  adicionado é calculada pelo simulador considerando uma concentração de  $NH_3$  igual a zero na saída do reator FERMENTA.

As conversões dos produtos da fermentação adotadas neste estudo são apresentadas na Tabela 4.9. A conversão de glicose em etanol foi considerada em 89%, enquanto as conversões dos subprodutos foram calculadas a partir de dados apresentados por Eisjberg (2006), os quais correspondem a médias industriais do processo de fermentação levantadas em usinas brasileiras. Uma vez que no simulador foi especificado que as reações sejam calculadas em seqüência, a terceira coluna da Tabela 4.9 apresenta as respectivas conversões equivalentes para cada produto.

Tabela 4.9: Conversões consideradas para as reações no fermentador

Nº de reação	Equação	Produto	Conversão total %	Reações em série %
1	(Eq. 5.2)	Etanol	89,00	89,00
2	(Eq. 5.4)	Ácido succínico	0,29	2,64
3	(Eq. 5.5)	Acido acético	1,15	10,74
4	(Eq. 5.3)	Glicerol	2,58	26,99
5	(Eq. 5.7)	Levedura	1,29	18,48

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros adotados para a simulação do processo de fermentação no simulador Aspen Plus ®.

Tabela 4.10: Parâmetros adotados para o processo de fermentação

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de fermentação, (°C)	34
Entalpia de reação da fermentação, (kJ/kg ART) <sup>1</sup>	580
Carga térmica do separador SEPA1, (kW)	0
Pressão no separador SEPA1, (bar)	1,013
Pressão no separador SEPA2, (bar)	1,013
Umidade das células de levedura, (%) <sup>2</sup>	67
Volume específico da levedura, (m <sup>3</sup> /kmol) <sup>3</sup>	0,02993
Concentração em volume de células de levedura (base úmida) na corrente VI2, (%) <sup>4</sup>	35
Concentração em volume de células de levedura (base úmida) no creme de levedura CREME-LE, (%) <sup>4,6</sup>	70
Ácido sulfúrico para tratamento da levedura, (kg/m <sup>3</sup> de etanol) <sup>7</sup>	5
Concentração em volume de células de levedura (base úmida) no pé-de-cuba LEV1, (%) <sup>4</sup>	30
Volume do pé-de-cuba em relação ao meio reacional, (%) <sup>4,5</sup>	25

<sup>1</sup> Rein (2007); <sup>2</sup>Dias (2009); <sup>3</sup>Calculado a partir de dados de Viegas (2003) e Dias (2008); <sup>4</sup>Dias (2008); <sup>5</sup>Ruas (2001); <sup>6</sup>Amorim (2005); <sup>7</sup>CTC (2005)

#### 4.5.5 Destilação e Retificação

Na recuperação de etanol do vinho final e obtenção de álcool etílico hidratado carburante (AEHC), praticamente todas as destilarias obedecem ao mesmo padrão empregando um conjunto de coluna destiladora com esgotadora, epuradora e concentradora de cabeça (colunas A, A1 e D),

sendo a retificação da flegma realizada em conjunto esgotador/retificador (coluna B-B1) ou com esgotamento final da flegma na destiladora (LEITE et al., 2009).

Segundo Meirelles (2006), o álcool etanol hidratado carburante AEHC obtido na destilação deve possuir concentrações de etanol na faixa de 92,6 a 93,8% base mássica (°INPM), enquanto no processo de desidratação, o álcool etanol anidro carburante AEAC deve ser produzido a uma concentração de etanol de, no mínimo, 99,3% base mássica (°INPM).

O sistema etanol-água é não ideal, uma vez que seus componentes formam um azeótropo com concentração molar de etanol de aproximadamente 89% (95,6% base mássica) a 1 atm. O azeótropo é uma mistura de componentes que tem a mesma concentração nas fases líquida e vapor no equilíbrio e, portanto, não podem ser separados por meios de destilação convencional. Por esta razão, no processo de destilação, o etanol é concentrado até pontos perto do azeótropo que permitam a produção AEHC dentro das especificações estabelecidas.

A Figura 4.7 apresenta o fluxograma do processo de destilação e retificação no simulador Aspen Plus<sup>®</sup> adotado neste estudo e correspondente à configuração convencional.

**Coluna A1:** O vinho aquecido VAQ2 é alimentado no topo da coluna A1. A coluna A1 é conhecida como coluna epuradora de vinho e tem a finalidade de purificar o vinho de substâncias de alta volatilidade e de gases contaminantes, assim como completar seu aquecimento. O vinho proveniente da etapa de fermentação VINHO2, antes de entrar na coluna A1, é aquecido previamente no condensador E das colunas B-B1 e nos trocadores de calor de vinhaça K da coluna A.

**Coluna A:** A coluna A é conhecida como coluna esgotadora de vinho e está embaixo da coluna A1 e, segundo Meirelles (2006), tem comumente 16 a 24 estágios. O produto de fundo da coluna A1 (F-A1) é alimentado no topo da coluna A e esgotado até o fundo da coluna produzindo a vinhaça (VINHA1). Perto do topo da coluna A, flegma em fase vapor é obtida com um teor alcoólico próximo de 50°GL (44,16% em massa); segundo Finguerut et al. (2008). Esta flegma em fase vapor é alimentada no fundo da coluna B. O aquecimento das colunas A, A1 e D é

realizado no refeedor da coluna A. Na Figura 4.7, o refeedor da coluna A é representado pelo trocador de calor REB-A. Os blocos REB-A e RFL-A foram adicionados ao fluxograma através da ferramenta Reboiler Wizard do simulador Aspen Plus<sup>®</sup>. Vapor de escape (VE-A) é utilizado para o aquecimento do refeedor.

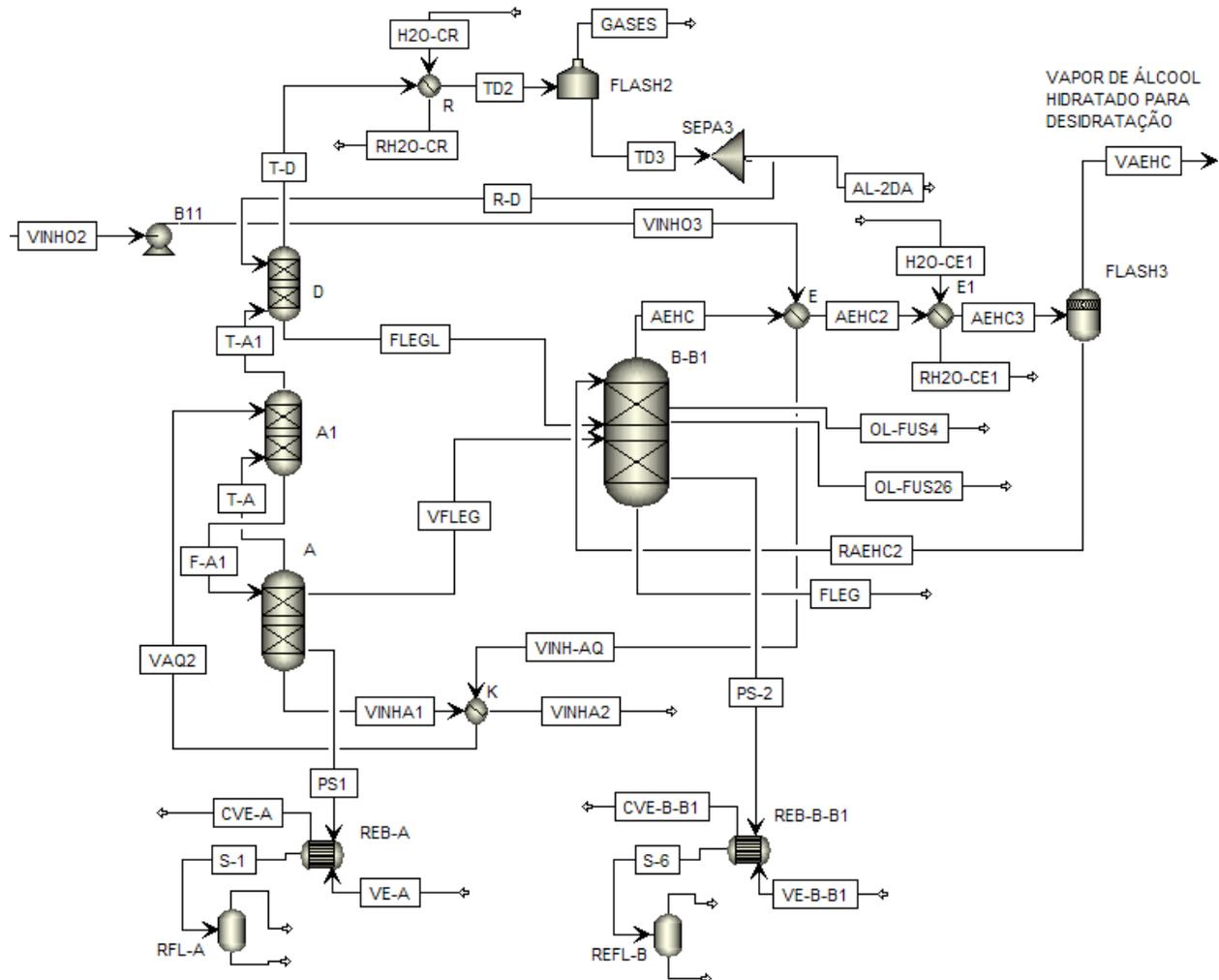


Figura 4.7: Fluxograma do processo de destilação e retificação em Aspen Plus<sup>®</sup>

**Coluna D:** Esta coluna se encontra acima da coluna A1 e comumente tem 6 estágios (MEIRELLES, 2006). Nesta coluna, os produtos voláteis do vinho são concentrados. O vapor obtido no topo da coluna D é condensado no trocador de calor R. A corrente TD2 é enviada ao bloco FLASH2, onde os gases não condensáveis são separados. Após, a corrente TD3 vai para o

bloco SEPA3 onde é retirado o álcool de segunda AL-2DA, enquanto o reciclo R-D volta para a coluna D. No fundo da coluna D é obtida a flegma líquida que é alimentada no fundo da coluna B.

**Coluna B:** A coluna B tem aproximadamente 40 estágios e se encontra acima da coluna B1 a qual tem 13 estágios (MEIRELLES, 2006). Quase todo o etanol obtido no topo da coluna B é condensado nos trocadores de calor E, E1 e E2. Nas destilarias que só produzem etanol hidratado este é retirado na fase líquida em uma saída lateral do lado do topo da coluna B. Neste estudo foi considerado que a saída de etanol hidratado é realizada em fase vapor (corrente VAEHC) no bloco FLASH3. Após, o etanol hidratado VAEHC é enviado para a etapa de desidratação, enquanto a fase líquida RAEHC2 é re-circulada à coluna B.

**Coluna B1:** No fundo da coluna B1 é obtida a flegmaça. Segundo Finguerut et al. (2008) e Meirelles (2006), o conteúdo de etanol na flegmaça deve ser menor a 0,02%. Nos estágios inferiores da coluna B-B1, óleo fúsel é obtido. Neste estudo, as colunas B-B1 são consideradas como uma só, uma vez que tem o mesmo diâmetro. Na Figura 4.7, o refeedor da coluna B-B1 é representado pelo trocador de calor REB-B-B1. O aquecimento do refeedor da coluna B-B1 é realizado com vapor de escape (VE-B-B1).

As colunas A, A1, D e B-B1 foram definidas como colunas tipo *RadFrac*. Por outro lado, os blocos R, E, E1, K, REB-A e REB-B-B1 foram definidos como trocadores de calor tipo *HeatX*. Os blocos FLASH2, FLASH3 RFL-A e RFL-B são considerados como tanques flash tipo Flash2 no simulador, enquanto o bloco SEPA3 foi definido como *FSplit*.

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros adotados para a simulação do processo de destilação.

Tabela 4.11: Parâmetros adotados para o processo de destilação

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Pressão de descarga de B11, (bar) <sup>1</sup>	1,363
Temperatura do vinho na saída do trocador de calor K, (°C) <sup>2</sup>	90
<b>Coluna A</b>	
Número de estágios da coluna A <sup>1</sup>	18
Pressão no topo da coluna A, (kPa) <sup>1</sup>	139,3
Posição de retirada do vapor de flegma na coluna A (n° de estágio)	2
Fluxo mássico de vapor de flegma, (kg/h)	10000
Conteúdo de etanol na vinhaça, (%)	0,02
<b>Coluna A1</b>	
Número de estágios da coluna A1 <sup>1</sup>	8
Pressão no topo da coluna A1, (kPa) <sup>1</sup>	136,3
<b>Coluna D</b>	
Número de estágios da coluna D <sup>1,2</sup>	6
Pressão no topo da coluna D, (kPa) <sup>1</sup>	133,8
Temperatura da corrente TD2 na saída do trocador de calor R, (°C)	35
Pressão no separador FLASH2, (kPa)	133,8
Fração de recirculação da corrente R-D no bloco SEPA3	0,99
<b>Coluna B-B1</b>	
Número de estágios da coluna B-B1 <sup>1</sup>	45
Pressão no topo da coluna B-B1, (kPa) <sup>1</sup>	116
Posição da alimentação do vapor de flegma (n° de estágio) <sup>1</sup>	23
Posição de alimentação da flegma líquida (n° de estágio) <sup>1</sup>	23
Vazão de óleo fúsel B1 (n° estágio 41), (kg/h) <sup>1</sup>	30
Vazão de óleo fúsel B (n° estágio 19), (kg/h) <sup>1</sup>	88
Fração de vapor na corrente AEHC3	0,25
Pressão no separador FLASH3, (kPa) <sup>1</sup>	116
Conteúdo de etanol no AEHC, (%)	93,5
Conteúdo de etanol na flegmaça, (%)	0,02

<sup>1</sup>Dias (2008); <sup>2</sup>Meirelles (2006)

#### 4.5.6 Desidratação

A produção de álcool etílico anidro carburante (AEAC) é feita, em sua maior parte, empregando a destilação azeotrópica usando ciclohexano como ternário na desidratação. Recentemente, foram introduzidas a destilação extrativa com monoetilenoglicol como agente extrativo e o processo de absorção com peneiras moleculares (LEITE et al., 2009).

Neste estudo foi adotada a destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG). A Figura 4.8 apresenta o fluxograma deste processo no simulador Aspen Plus®. Duas colunas são utilizadas: a coluna extrativa (EXTRAC) e a coluna de recuperação (RECUPERA). A coluna extrativa recebe álcool etanol hidratado em fase vapor (VAEHC), proveniente da etapa de destilação, perto do fundo e o solvente MEG perto do topo da coluna. Como produto, tem-se no topo o álcool etanol anidro carburante AEAC, enquanto no fundo tem-se uma mistura de solvente e água na corrente F-EXTRA que é encaminhada à coluna de recuperação.

Na coluna de recuperação RECUPERA água é obtida no topo, enquanto o solvente recuperado (MEG) é obtido no fundo (corrente RECSOLV). Esta coluna possui aproximadamente 10 estágios e opera a uma pressão de 20 kPa (DIAS, 2010), com a finalidade de operar em uma faixa de temperaturas moderada na faixa de 150°C. O solvente recuperado é resfriado no trocador de calor RESF2 e bombeado até a coluna extrativa. No bloco MIX (definido como bloco de mistura tipo *Mixer* no simulador) é adicionado solvente de reposição (MEG-REP).

Os refeedores das colunas extrativa e recuperativa são representados pelos trocadores de calor REB-CE e REB-CR, respectivamente. O aquecimento da coluna extrativa e recuperativa é realizado com vapor a 6 bar obtido de uma sangria nas turbinas de geração (correntes VS6-CE e VS6-CR), isto devido às temperaturas de operação destas colunas. Tanto a coluna EXTRAC como a coluna RECUPERA foram definidas no simulador como colunas tipo *RadFrac*.

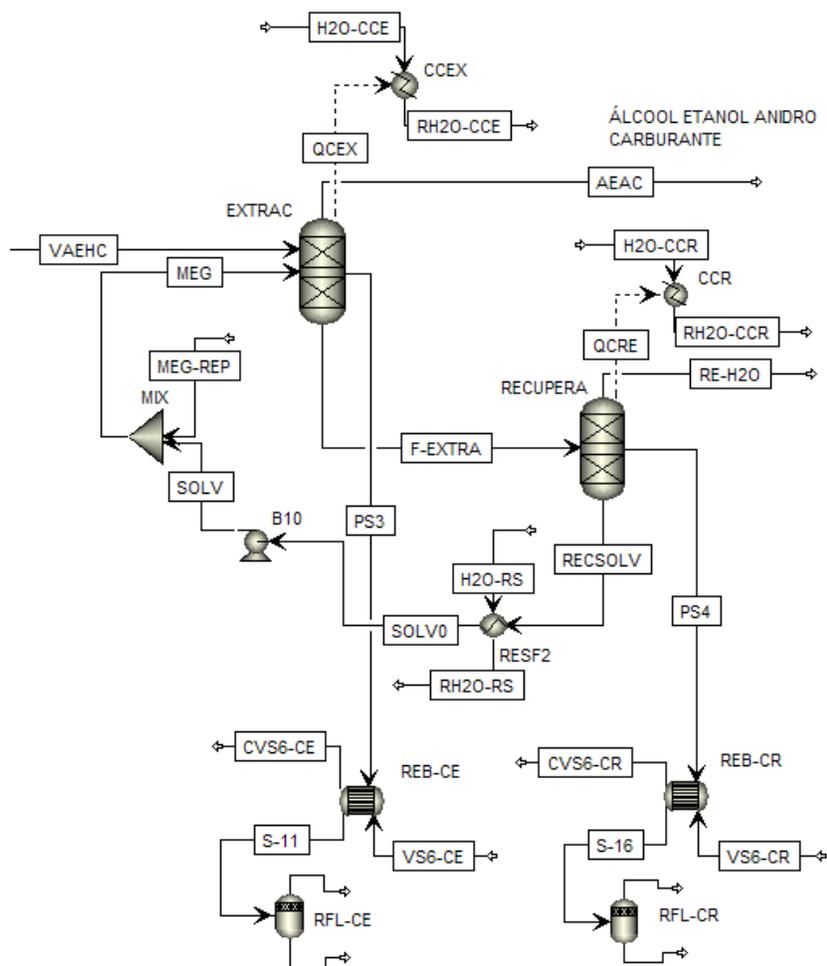


Figura 4.8: Fluxograma do processo de destilação extrativa com monoetileno glicol em Aspen Plus®

A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros adotados para a simulação do processo de desidratação.

Tabela 4.12: Parâmetros adotados para o processo de desidratação com monoetilenoglicol

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Número de estágios da coluna extrativa <sup>1</sup>	35
Pressão no topo da coluna extrativa, (bar) <sup>1,2</sup>	1,013
Razão de refluxo da coluna extrativa <sup>1</sup>	0,99
Posição de alimentação do solvente na coluna extrativa (n° estágio) <sup>1,2</sup>	3
Posição de alimentação do VAEHC na coluna extrativa (n° estágio) <sup>1,2</sup>	24
Número de estágios da coluna recuperativa <sup>1</sup>	10
Pressão no topo da coluna recuperativa, (kPa) <sup>1</sup>	20
Posição de alimentação da solução na coluna recuperativa (n° de estágio) <sup>1</sup>	6
Temperatura do solvente na saída do resfriador RESF2, (°C)	90
Fração molar de água na corrente RE-H <sub>2</sub> O, (%) <sup>1</sup>	99,9
Relação solvente MEG/Alimentação de etanol hidratado VAEHC, (%) <sup>3</sup>	0,6
Conteúdo de etanol no AEAC, (%)	99,35

<sup>1</sup>Dias (2008); <sup>2</sup>Junqueira (2010); <sup>3</sup>Brito (1997)

#### 4.5.7 Cogeração

Foi adotado um ciclo a vapor com turbinas de contrapressão com parâmetros de vapor gerado na caldeira de 67 bar e 480°C, uma vez que este é o padrão hoje nas usinas brasileiras.

A Figura 4.9 apresenta o fluxograma do sistema de cogeração integrado ao processo de produção de etanol considerado neste estudo. Nesta figura pode ser observada a caldeira composta pela fornalha (FORNALH) e pelos elementos recuperadores de calor (ECONO, PRE-AR, EVAPORA e SUPR-AQ).

Nesta análise foi considerado um ciclo a vapor com turbinas de contrapressão (TH, TG1 e TG2) e extrações a 22 bar e 6 bar. O vapor a 22 bar é utilizado para movimentar as turbinas de acionamento direto, representadas no fluxograma com o bloco TMA. Por outro lado, o vapor a 6 bar é utilizado para as operações de esterilização do mosto e para os refervedores da coluna

extrativa e recuperativa na etapa de desidratação. O ciclo com turbinas de contrapressão foi adotado com a finalidade de gerar só o vapor necessário para o processo e, assim, produzir excedentes de bagaço que serão destinados depois, no estudo do capítulo 5, para o processo de hidrólise enzimática.

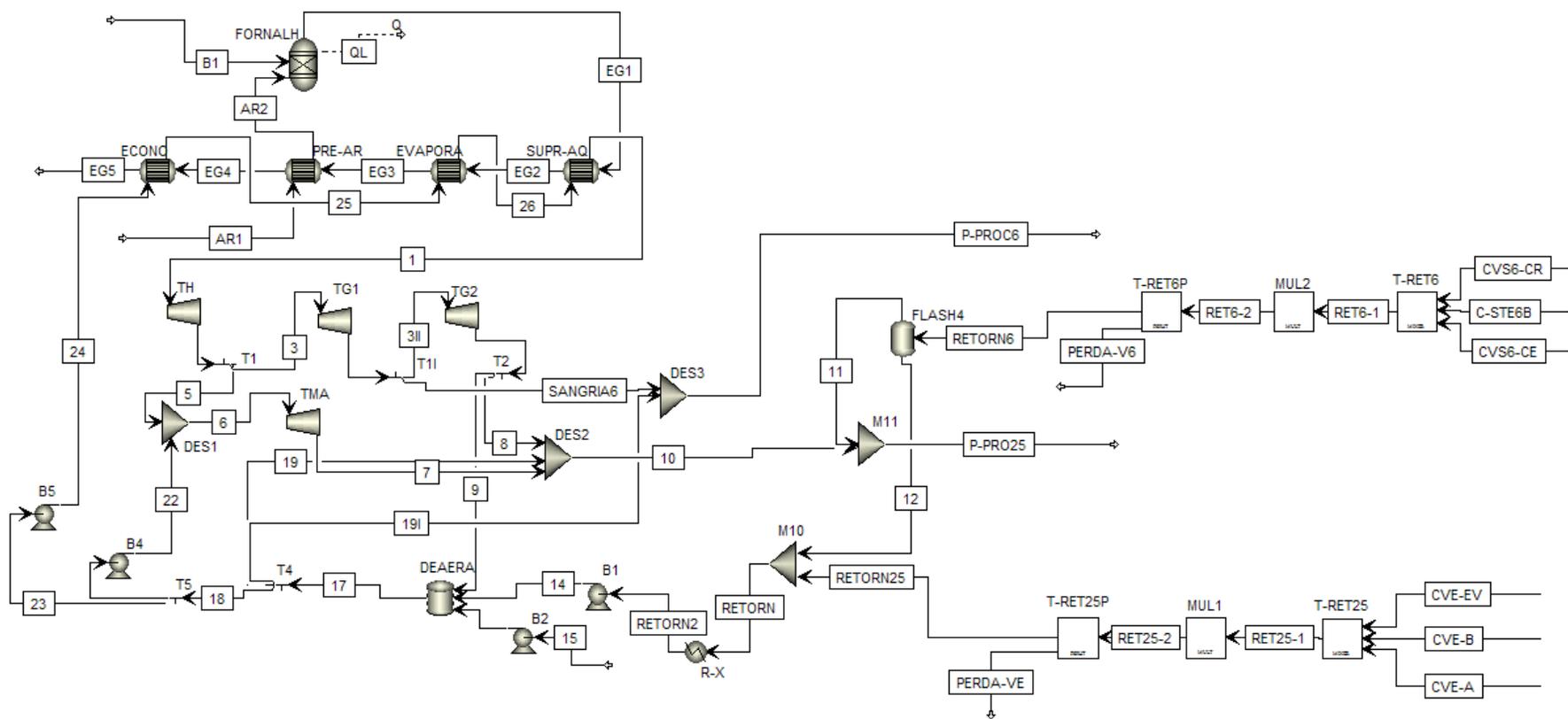


Figura 4.9: Fluxograma do sistema de cogeração em Aspen Plus ® para o caso considerado

O vapor de escape a 2,5 bar é utilizado no sistema de evaporação de múltiplo efeito e para os refeedores das colunas A e B-B1.

Foram consideradas perdas de calor ao meio ambiente de 2%, e perdas de vapor de 4% (em fluxo mássico), segundo Ensinas (2008). Estas perdas de vapor são representadas nas correntes PERDA-V6 e PERDA-VE da figura 5.9.

A Tabela 4.13 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação do sistema de cogeração.

Tabela 4.13: Parâmetros adotados no sistema de cogeração

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Pressão de vapor gerado na caldeira, (bar)	67
Temperatura de vapor gerado na caldeira, (°C)	480
Eficiência isentrópica das turbinas de geração elétrica, (%)	80
Eficiência do alternador do gerador das turbinas, (%)	97,55
Eficiência mecânica das turbinas, (%)	98,2
Eficiência isentrópica das turbinas de acionamento mecânico, (%)	55
Eficiência isentrópica das bombas, (%)	70
Eficiência da caldeira base PCI, (%)	85
Consumo de potência mecânica da usina (kWh/t cana) <sup>3</sup>	16
Consumo de energia elétrica da usina (kWh/t cana) <sup>3</sup>	12
Pressão desaerador, (bar) <sup>1</sup>	1,65
Temperatura do retorno de condensado, (°C) <sup>2</sup>	102
Pressão do condensado de retorno, (bar) <sup>2</sup>	2,09
Bagaço para autoconsumo, (%)	10
Perdas de vapor (% massa)	4

<sup>1</sup>Pressão especificada para T=113°C, segundo Usina Colombo III (2010); <sup>2</sup>Sánchez-Prieto (2003);

<sup>3</sup>Seabra (2008) baseado em usinas com desidratação por cicloexano

## 4.6 Resultados

A Tabela 5.14 apresenta os produtos e subprodutos da usina obtidos a partir da simulação. As vazões de álcool etanol anidro e álcool de segunda estão indicadas à temperatura de 35°C.

Tabela 4.14: Resultados da simulação – Produtos e subprodutos da usina

Moagem horária, (t/h)	500
Álcool etanol anidro produzido, (m <sup>3</sup> /h) <sup>1</sup>	39,5
Álcool de segunda, (m <sup>3</sup> /h) <sup>1</sup>	1,2
Excedente de eletricidade, (MW)	21,1
Excedente de bagaço (t/h)	12,5
Vinhaça (t/h)	439,5
<b><i>Em função da cana processada</i></b>	
Álcool etanol anidro produzido, (l/t cana) <sup>1</sup>	79,0
Álcool de segunda, (l/t cana) <sup>1</sup>	2,3
Excedente de eletricidade, (kWh/t cana)	42,3
Excedente de bagaço (kg/t cana)	25,0
Excedente de bagaço (%) <sup>2</sup>	14,0
Vinhaça (t/t cana)	0,9

<sup>1</sup>À temperatura de 35°C; <sup>2</sup>Porcentagem do bagaço total produzido na moenda

A concentração final de etanol no álcool etanol hidratado carburante AEHC (fluxo VAEHC) resultou 93,7% em massa, enquanto no álcool etanol anidro carburante resultou 99,4%. A produção de álcool de segunda resultou 930 kg/h, com um teor alcoólico de 91,3% em massa. A concentração de etanol na vinhaça resultou 0,019%, enquanto a concentração de etanol na flegmaça resultou 0,04%.

A vazão de álcool etanol hidratado carburante AEHC, que é produzida na etapa de destilação e é enviada para o processo de desidratação, resultou 32,99 t/h que seria equivalente a 41,74 m<sup>3</sup>/h a uma temperatura de 35°C (considerando  $\rho_{\text{AEHC}} = 790,5 \text{ kg/m}^3$ ), assim, a produção específica de álcool hidratado para o caso estudado resulta 83,5 l/t cana, valor bastante próximo do valor médio de 85 l/t cana indicado por Leite et al. (2009).

A vazão de vinhaça (439,5 t/h) é equivalente a 458 m<sup>3</sup>/h a 75°C (temperatura na saída do resfriador de vinhaça K). Assim, a produção específica de vinhaça resultou 10,97 l/l de AEHC e

11,59 l/l de AEAC. Fazendo uma comparação com dados da literatura, Elia Neto et al. (2009) indica uma média de produção de vinhaça de 10,85 l/l de etanol, segundo um levantamento realizado em 28 usinas da Copersucar. Por outro lado, Leite et al. (2009) indica uma produção de vinhaça na faixa de 12 a 15 l/l de etanol.

Em relação ao sistema de cogeração, as turbinas de geração TH, TG1 e TG2 geraram 27,9 MW. O consumo das bombas do sistema de cogeração resultou 854,2 kW, enquanto o consumo de energia elétrica do processo foi assumido em 6000 kW calculado a partir da relação de 12 kWh/t cana, embora este valor seja dado para a usina com destilação azeotrópica com cicloexano. (SEABRA, 2008).

Em relação às demais operações, no sistema de extração, os resultados da simulação indicaram uma concentração de fibras de 1,8% no caldo extraído da moenda e de 0,4 % no caldo cru peneirado (corrente C4). O pol e o Brix do caldo cru (C4) resultaram 12,8 e 15,1, respectivamente.

Na etapa de tratamento do caldo, a quantidade de torta e filtro produzida resultou 15,8 t/h, equivalente a 31,6 kg de torta/ t cana. Segundo Elia Neto et al. (2009), tradicionalmente a taxa média de torta é de 40 kg/ t cana, porém na indústria observa-se uma variação na faixa de 10 a 60 kg/t cana, isto como resultado do teor de impurezas da cana e da qualidade do tratamento.

Por outro lado, o filtrado que é re-circulado resultou 73,2 t/h e representa 14,5% da vazão total de caldo cru (C4) produzido no sistema de extração. Na simulação, o filtrado inicial (corrente RE1) a 88,9°C expandiu-se até 30 kPa e 69,3°C gerando uma vazão de vapor flash de (VF-FILT) de 3,58 t/h que corresponde a 4,7% do filtrado inicial (76,8 t/h). Estes valores resultaram próximos aos indicados por Rein (2007), que indica que para uma típica vazão de filtrado de 30 t/h, o resfriamento flash é de 90°C a 70°C e tem-se 1,1 t/h de vapor flash. Assim, o vapor flash do filtrado representa 3,67% do filtrado inicial, não obstante, Rein (2007) também indica que estas vazões vão depender das temperaturas e da quantidade de água de lavagem de filtro adicionada.

A vazão de caldo clarificado final (C10) resultou 507,9 t/h, sendo seu pol 12,7 e seu Brix 14,8. Dos resultados da simulação, a quantidade de caldo que foi concentrada no sistema de evaporação (C11) foi 146,2 t/h, o que corresponde a 28,8% do caldo clarificado total.

No sistema de fermentação, a vazão e água para tratamento do fermento resultou 70,6 t/h enquanto a quantidade de nutrientes adicionada (NH<sub>3</sub> na corrente NUTR) foi de 84,3 kg/h. A vazão de água para lavagem dos gases foi adotada em 42% da corrente de gases (GFER) que ingressa na coluna de absorção (SEPA2), enquanto a perda de etanol na corrente CO<sub>2</sub> foi 36,7 kg/h, isto representa 0,1% do etanol produzido nas dornas. A recuperação de etanol na corrente alcoólica SOL-ALC corresponde a 92% do etanol arrastado nos gases da fermentação (GFER). A concentração de etanol na corrente CO<sub>2</sub> corresponde a 0,1% em massa.

A concentração de etanol no vinho levedurado VII resultou 7,1% em massa o que corresponde a aproximadamente 8,8°GL, enquanto a concentração de etanol no vinho delevedurado final (corrente VINHO2 na Figura 4.6) resultou 6,3% em massa, o que corresponde a aproximadamente 7,8°GL. Estes valores estão próximos aos indicados por Leite et al. (2009) e Finguerut et al. (2008). O vinho delevedurado final resultou mais diluído devido à inserção da água de lavagem dos gases na coluna de absorção e na água de lavagem das centrifugas de fermento.

A Tabela 4.15 apresenta os consumos de vapor nas diferentes operações do processo de produção de etanol.

Tabela 4.15: Resultados da simulação – Consumo de vapor

	t/h	kg/t cana	%
Esterilização do mosto - 6 bar	25,7	51,4	10,3
Desidratação de etanol: coluna extrativa - 6 bar	11,9	23,9	4,8
Desidratação de etanol: coluna recuperativa - 6 bar	4,3	8,5	1,7
Sistema de evaporação - 2,5 bar	85,3	170,7	34,1
Destilação: coluna A - 2,5 bar	73,2	146,5	29,2
Destilação: coluna B-B1 - 2,5 bar	50,0	100,0	20,0
<b>Total</b>	<b>250,4</b>	<b>500,9</b>	<b>100,0</b>

Na Tabela 4.15 pode ser observado que o maior consumo de vapor corresponde ao sistema de evaporação devido à grande vazão de caldo que deve ser concentrada e à grande vazão de caldo que deve ser aquecido na etapa de tratamento (considerando o re-circulado), uma vez que vapor vegetal V1 é utilizado para este fim (sangria de vapor SVV1 na Figura 4.5). Assim, neste estudo, a vazão de vapor V1 necessária para atender o aquecimento do caldo na etapa do tratamento resultou 73,3 t/h.

Outros grandes consumos de vapor estão no refeedor da coluna A e no refeedor da coluna B-B1 na etapa de destilação. Isto devido à baixa concentração de etanol no vinho final, assim, melhorias tecnológicas que visem a redução do consumo de energia nestas etapas, tais como a destilação em múltiplo efeito, podem incrementar a eficiência energética do processo global. Segundo Finguerut et al. (2008), o consumo de vapor nas destilarias de etanol hidratado oscila na faixa de 1,8 a 2,6 kg de vapor/litro de álcool produzido, variando com o teor alcoólico do vinho alimentado ao processo e com o número de bandejas das colunas utilizadas. Por outro lado, Camargo et al. (1990) indicam um consumo de vapor de escape de 3,2 kg de vapor/ litro de álcool produzido, enquanto Leite et al. (2009) indicam valores de 3 a 3,5 kg de vapor/l de etanol. Dos resultados da simulação em Aspen Plus e considerando a vazão de álcool hidratado a 35°C, o consumo de vapor específico resultou 3 kg de vapor/l de álcool hidratado (consumo de vapor nos refeedores das colunas A e B-B1).

Por outro lado, o consumo de vapor no processo de desidratação com monoetilenoglicol resultou 0,4 kg de vapor/l de etanol anidro carburante. Deve ser indicado que neste estudo o álcool hidratado foi alimentado em fase vapor ao processo de desidratação, daí que o consumo de vapor nesta etapa resultou menor em comparação aos dados da literatura (0,7 a 0,8 kg de vapor/ l de álcool anidro, segundo Finguerut et al., 2008). O consumo de vapor na desidratação com monoetilenoglicol é menor em comparação ao processo de destilação azeotrópica com cicloexano, porém a qualidade do vapor deve ser maior (6 bar).

O consumo total de vapor resultou 500,9 kg de vapor/ t de cana; este valor esta dentro da faixa de consumo de 500 a 580 kg de vapor/t de cana indicada por Seabra (2008).

Na Tabela 4.16 é apresentado o balanço de bagaço para o sistema considerado neste estudo. O fluxo mássico de bagaço produzido na moenda resultou 138,3 t/h, equivalente a 276,6 kg de bagaço/t de cana. Este valor encontra-se dentro da faixa de 220 a 350 kg de bagaço/t de cana indicada por Rein (2007). Leite et al. (2009), por outro lado, indicam uma faixa mais estreita de 240 a 280 kg de bagaço/t de cana.

A partir das especificações adotadas no bloco MOENDA (Figura 4.2), a composição do bagaço (B0) em base úmida resultou: 18,4% de celulose, 17,5% de hemicelulose, 10,13% de lignina e 1,12 % de cinzas; enquanto a composição em base seca resultou: 36,8% de celulose, 35% de hemicelulose, 20,3% de lignina e 2,3% de cinzas. O Brix do bagaço foi de 2,28% enquanto a pol foi 2,02; estes valores resultaram muito próximos aos reportados na usina Colombo III.

O bagaço para autoconsumo está referido ao bagaço utilizado para as operações de parada e partida e foi adotado em 5% do bagaço total produzido na moenda. Por outro lado, o bagaço excedente resultou 14% do total produzido.

Tabela 4.16: Resultados da simulação – Balanço de bagaço

Bagaço	t/h	kg/t cana	%
Produzido na moenda	138,3	276,6	100,0
Para filtros	2,5	5,0	1,8
Para caldeira	109,5	218,9	79,2
Para autoconsumo (5%)	6,9	13,8	5,0
Excedente	19,4	38,8	14,0

## **5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO E ETANOL POR HIDRÓLISE ENZIMÁTICA ACOPLADO AO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE ETANOL**

A introdução da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar no atual sistema de produção se apresenta como um verdadeiro desafio, uma vez que o bagaço é o combustível do processo atual e ao mesmo tempo é matéria prima para o novo processo.

Nesta parte do estudo é realizado um diagnóstico das possibilidades do aumento na produção de etanol através da implementação do processo de hidrólise enzimática, utilizando o bagaço de cana como matéria prima e considerando o pré-tratamento por explosão a vapor. Nesta abordagem, a produção de enzimas não foi considerada integrada ao processo.

### **5.1 Utilização dos resíduos agrícolas da cana-de-açúcar**

Os resíduos agrícolas da cana mostram elevado potencial de utilização na produção de energia, tanto na sua forma direta ou indireta (energia térmica e biocombustíveis), que pode ser obtida por meio de tecnologias de conversão baseadas em rotas bioquímicas (hidrólise) e termoquímicas (combustão, pirólise e gaseificação).

Uma vez que o consumo de energia, tanto térmica quanto elétrica, deve aumentar com a inserção do novo processo, neste estudo foi considerada a utilização dos resíduos da colheita da cana-de-açúcar como combustível no sistema de cogeração da usina. Desta maneira é possível destinar uma maior quantidade de bagaço para o processo de hidrólise; isto com a finalidade de maximizar a produção total de etanol.

#### **5.1.1 Os resíduos agrícolas da cana - Definições**

Segundo Olivares et al. (2010), uma definição genérica para os resíduos agrícolas da cana considera estes como aqueles resíduos vegetais constituídos pelos elementos palha, folhas verdes,

ponteiros, frações de colmo, sempre na presença de impurezas mecânicas, tais como raízes da planta e terra. A seguir, têm-se as definições para cada um desses constituintes segundo Olivares et al. (2010).

### ***Palha seca da cana-de-açúcar***

Refere-se às folhas secas e bainhas, as quais são removidas dos talos ou colmos da cana durante a limpeza da mesma no período de crescimento. A quantidade de sílica contida na palha seca é de 2 a 3 vezes os valores encontrados nas folhas verdes, causando uma maior dureza e resistência mecânica nessas partes da planta. Conseqüentemente, a quantidade de lignina é aproximadamente 60% menor que as encontradas nas folhas verdes.

### ***Folha verde da cana-de-açúcar***

A denominação “folha da cana” se dá às folhas verdes localizadas em maior concentração na parte superior da planta. A composição química das folhas verdes se assemelha muito à composição do bagaço reportada na literatura. Somente o teor de celulose nesse material apresenta valores algo menores que o bagaço.

### ***Palhiço ou palhada da cana-de-açúcar***

Este resíduo, que é um conglomerado de componentes residuais da colheita, é conhecido como palhiço ou palhada e é constituído basicamente por folhas verdes, folhas secas, bainhas e ponteiros, além das impurezas físicas. Estima-se que a quantidade de palhiço remanescente no campo após a colheita de cana crua sem recuperação do mesmo depende da variedade de cana, representando entre 10% a 30% da produção de colmos industrializáveis.

Estas definições são geralmente usadas na etapa agrônômica, não obstante, na etapa industrial, o resíduo agrícola da cana-de-açúcar que chega na indústria será denominado de palha nos seguintes itens deste estudo.

### 5.1.2 Disponibilidade e recuperação da palha

A quantidade de resíduos da colheita da cana depende de fatores como o sistema de colheita, a altura dos ponteiros, a variedade da cana, a época da colheita, o clima, o solo e outros. Neste estudo é considerado um potencial médio de palha de 140 kg de resíduos secos por tonelada de colmos de cana-de-açúcar (HASSUANI et al., 2005; LEITE et al., 2009).

Segundo Hassuani et al. (2005), tem-se diversos benefícios agrônômicos ao deixar a palha no campo, tais como:

- Proteção da superfície do solo contra a erosão causada pela chuva e pelo vento;
- Redução das variações de temperatura do solo, uma vez que o solo está protegido da ação direta da radiação solar;
- Aumento da atividade biológica no solo;
- Aumento da infiltração de água no solo;
- Maior quantidade de água disponível devido à redução da evaporação na superfície do solo;
- Controle de plantas daninhas, resultando em uma redução do uso de herbicidas, reduzindo assim, custos, o risco de intoxicação humana e contaminação do meio ambiente.

Não obstante, deixar o plahiço no campo tem alguns inconvenientes. Hassuani et al (2005) indicam alguns destes:

- Riscos de incêndio durante e após a colheita;
- Dificuldades na realização de cultivo, adubação da cana soca<sup>3</sup> e controle seletivo de ervas daninhas através da palha;
- Atraso no crescimento da cana soca e ocorrência de descontinuidade de brotos na linha de cana, causando uma redução na produção de cana, quando as temperaturas são baixas e/ou o solo está muito úmido após a colheita;

---

<sup>3</sup> A cultura da cana de açúcar garante mais de uma colheita. Antes do primeiro corte a cana é chamada de cana planta. A partir daí, a cana é chamada de cana soca (UDOP, 2009).

- Aumento na população de pragas que se abrigam e multiplicam sob a cobertura de palha.

Neste estudo foi considerado que a metade da palha é deixada no campo, por razões agronômicas (HASSUANI et al., 2005; MICHELAZZO, 2005), enquanto a outra metade é levada para a usina.

Segundo Olivares et al. (2010), no curto prazo podem-se considerar as seguintes rotas de recolhimento da palha de cana-de-açúcar até as usinas: a granel, picado a granel, adensamento e/ou enfardamento, e via colheita integral.

O recolhimento a granel consiste em direcionar o material (palha) separado pelo extrator secundário da colhedora para um transbordo que caminhará paralelamente ao transbordo dos colmos de cana e demais materiais não separados pelo extrator secundário. Ao chegar ao local de beneficiamento a palha precisa ser descarregada, limpada e encaminhada para o processamento. O principal gargalo desta rota é de ordem econômica, já que a densidade da palha in natura está na ordem de  $60 \text{ kg/m}^3$ , o que gera altos custos de transporte

No sistema de picado a granel, a palha inicialmente é deixada no solo onde sofre um processo de secagem natural, sendo posteriormente rastelado com enleiradoras, e recolhido por uma colhedora de forragem que o submete a um processo de picagem reduzindo seu tamanho. Finalmente, a picadora lança a palha até transbordos e estes carregam os caminhões responsáveis por transportá-lo até os locais de beneficiamento.

Dentre os principais gargalos tecnológicos, no sistema de picado a granel, tem-se a elevada contaminação da palha por impurezas minerais em função do contato com o solo posterior à colheita e as operações agrícolas, que acarretam um maior pisoteio da soqueira e compactação do solo, o que pode prejudicar a produtividade da cultura. Outro gargalo de nível tecnológico está nas unidades de beneficiamento, uma vez que os equipamentos para a limpeza da palha, recém difundidos no mercado, têm baixa eficiência de remoção de impurezas (OLIVARES et al., 2010). Tem-se também o gargalo de ordem econômica, devido à baixa densidade alcançada (cerca de  $90 \text{ kg/m}^3$ ), o que inviabiliza economicamente o transporte para grandes distâncias.

No sistema de adensamento a baixa pressão, um transbordo recebe a palha picada e alimenta uma prensa algodoeira no campo. Posteriormente, a prensa opera em um processo intermitente de adensamento de baixa pressão em unidades estacionárias. Outro sistema de adensamento é a operação de enfardamento, na qual a palha enleirada é recolhida por uma enfardadora, por meio da qual se realiza a prensagem de baixa pressão e posteriormente a amarração. Os fardos são liberados pela enfardadora no campo para posteriormente serem carregados e transportados até a unidade de beneficiamento. Os gargalos desta rota assemelham-se muito ao processo de picado a granel devido à grande quantidade de impurezas minerais. Por outro lado, tem-se também a existência de uma etapa a mais antes do processamento que é a descompactação da palha que é realizada com um picador de facas. Esta operação tem altos custos operacionais (troca de facas) e alto consumo energético (alta potência instalada). Por outro lado, esta rota possui maior potencial para viabilizar o transporte a distâncias maiores uma vez que a densidade dos fardos pode chegar a  $200 \text{ kg/m}^3$ .

Finalmente, na rota de recuperação via colheita integral, a colhedora deve operar com os extratores primários e/ou secundários funcionando parcialmente ou desligados. Assim, a quantidade de palha na biomassa de entrada à usina será maior, conseqüentemente, necessitará ser separada no setor de recepção da usina para não prejudicar o processo de extração. Os sistemas mais conhecidos no setor sucroalcooleiro para esta separação utilizam o princípio de separação pneumática dentro de uma câmara de limpeza e, posteriormente, a despressurização do material separado para ser retido por esteiras/calhas.

Hassuani et al. (2005) realizaram um balanço de custos de recolhimento de palha para três rotas de colheita de cana sem queima. Estas rotas foram:

- i) Ventiladores das colhedoras ligados, ficando a palha no campo para posterior enfardamento;
- ii) Ventiladores das colhedoras desligados, seguindo a palha com a cana, sendo posteriormente separada na estação de limpeza na usina e;

- iii) Ventiladores secundários das colhedoras desligados, seguindo parte da palha com a cana, sendo posteriormente separado na estação de limpeza e parte permanecendo no campo.

Os resultados do estudo apresentaram custos totais da recuperação da palha de 18,49; 31,12; e 13,70 US\$/t base seca para as rotas i, ii e iii, respectivamente. Pode ser observado que a rota iii (ventiladores secundários desligados) tem o menor custo.

### 5.1.3 Composição química da palha e poder calorífico

A Tabela 5.1 apresenta a composição química da palha ou palhada em termos de celulose, hemicelulose e lignina, segundo os estudos de Olivares et al. (2010) e Pelaez Samaniego (2007). Olivares et al. (2010) indicaram que a amostra de palha foi lavada antes de ser analisada; isto com a finalidade de remover a terra, oriunda do solo, onde foi recolhida aquela amostra. Pelaez Samaniego (2007), por sua parte, não indica o conteúdo de cinzas nem de extrativos desta análise. Pode ser observado na Tabela 5.1 que os dois estudos apresentam valores muito próximos das porcentagens de celulose hemicelulose e lignina.

Tabela 5.1: Composição química da palha de cana-de-açúcar

Componentes	% em massa	
	Olivares et al. (2010)	Pelaez Samaniego (2007)
Celulose	40,1	41,4
Polioses	30,7	32,7
Lignina total	22,9	22,8
Cinzas	2,2	--
Extrativos (Ciclohexano/etanol 2:1)	3,0	--
	98,9	96,89

A Tabela 5.2 apresenta a análise imediata de amostras de palha de cana informada por vários autores. Como pode ser observado, a porcentagem de cinzas é muito variada; segundo Olivares et al. (2010), depende de vários fatores como: idade da cana, tipo de solo, quantidade de adubos utilizados, assim como os procedimentos de limpeza e colheita. É necessário fazer a

diferenciação também entre a cinza constitutiva (da própria planta) e a cinza arrastada, embora os autores abaixo não fazem esta distinção.

Tabela 5.2: Análise imediata de amostras do palha de cana reportadas por vários autores

<b>Propriedades, %b.s.</b>	<b>Gómez et al. (1998)</b>	<b>Hassuani et al. (2005)</b>	<b>Linero e Lamônica (2005)</b>	<b>Pelaez Samaniego (2007)</b>
Umidade	9,72	10,05	29,4	9,92
Cinzas	7,66	8,15	3,9	11,7
Voláteis	71,34	76,23	83,3	81,55
Carbono fixo	20,99	15,62	12,8	6,9
PCS, MJ/kg	n.d	16,98	17,4	17,74
PCI, MJ/kg	n.d	n.d.	15,6	16,51

Fonte: Olivares et al. (2010)

n.d.= não determinado;

b.s. = base seca

\* A soma não é necessariamente igual a 100% por conta da omissão de outros componentes

Na Tabela 5.2 pode ser observada também uma variação significativa na umidade da palha reportada pelos diversos autores. A palha é um resíduo agrícola que é composto por diferentes partes da planta com diferentes conteúdos de umidade. Ponteiros e folhas verdes usualmente têm um maior conteúdo de umidade, enquanto as folhas secas apresentam um baixo conteúdo na faixa de 10 a 15%. A rota de recuperação da palha também influencia o conteúdo de umidade e alguma secagem natural pode acontecer durante a armazenagem. Assim, na Tabela 5.2, Linero e Lamônica (2005) indicam um conteúdo de umidade 29,4% enquanto Gomez et al. (1998) indicam 9,72%. Em um estudo de avaliação técnico-econômica de produção de etanol celulósico, Seabra et al. (2010b) consideram que a palha estaria disponível para ser usado com um conteúdo de umidade de 15%. Para o caso de palha enfardada, Hassuani et al. (2005) indicam um conteúdo de umidade de 13% enquanto Ripoli e Gamero (2007) indicam 14,55%.

Neste estudo, a umidade da palha adotada foi 10,05% segundo Hassuani et al. (2005), correspondente a palha enfardada e posteriormente desfibrada (HASSUANI et al. 2005, p. 87). O poder calorífico superior PCS em base seca foi adotado da mesma fonte (16,98 MJ/kg). Para a transformação do PCS em base seca a PCS em base úmida é utilizada a Equação 5.1 (CORTEZ et

al., 2008). Para o cálculo do poder calorífico inferior PCI em base úmida (base de trabalho) é utilizada a Equação 5.2 indicada por Szargut et al. (1988), p.103.

$$(PCS)_u = (PCS)_s (1-x_w) \quad (5.1)$$

$$(PCI)_u = (PCS)_u - x_w h_{fg} - 9 x_{H2} h_{fg} \quad (5.2)$$

Onde:

$(PCI)_u$ : Poder calorífico inferior base úmida

$(PCS)_u$ : Poder calorífico superior base úmida

$(PCS)_s$ : Poder calorífico superior em base seca

$x_w$ : Fração mássica de umidade no combustível úmido

$x_{H2}$ : Fração mássica de hidrogênio no combustível úmido

$h_{fg}$ : Entalpia de vaporização da água

O conteúdo de hidrogênio adotado para os cálculos foi 5,2% (média dos dados apresentados por Olivares et al. 2010, base úmida), enquanto a entalpia de vaporização considerada foi 2408 kJ/kg. O poder calorífico inferior em base úmida  $(PCI)_u$  resultou 13,90 MJ/kg

#### **5.1.4 Utilização da palha para queima em caldeiras de biomassa**

Em relação à combustão da palha em caldeiras, têm-se alguns aspectos que merecem destaque, o primeiro está relacionado aos problemas de dosagem desse material nos atuais sistemas de alimentação das caldeiras. Segundo Olivares et al. (2010), os dosadores tradicionais das caldeiras de bagaço não conseguem operar unicamente com palha devido à condição de material polidisperso deste, com ampla granulometria, tamanhos e formas das partículas e baixíssima densidade quando a granel.

Por outro lado, para se garantir uma ótima reação de combustão ao se tratar de combustíveis sólidos, é preciso estabelecer tamanhos adequados das partículas, o que facilita a sua mistura na reação de combustão, além de permitir o manuseio econômico desse material por meio de sistemas mecânicos e pneumáticos (OLIVARES et al., 2010).

Assim, se faz necessária a concepção de sistemas de recepção e pré-tratamento da palha que chega a usina; isto com a finalidade de acondicionar este material para ser utilizado nas caldeiras com uma granulometria adequada para a combustão. Segundo experiências levantadas por Olivares et al. (2010), a preparação granulométrica da palha geralmente é feita usando-se sistemas de moagem baseados em facas e martelos rotativos independentes ou combinados. O controle da granulometria é feito com peneiras instaladas nos próprios moinhos, ou usando-se sistemas de transporte e classificação pneumáticos.

Outro aspecto importante é a composição das cinzas da palha. Rein (2007) recomenda que a quantidade de palha, em base mássica, que vai ser queimada na caldeira deve estar entre 10 e 25% da quantidade de bagaço, devido a palha conter suficiente sódio e potássio para causar problemas de depósitos (*fouling*) e formação de escória (*slagging*) na caldeira no caso de ser queimada somente palha.

Segundo Basu et al. (2000), depósitos (*fouling*) acontecem em secções frias da caldeira. Elementos voláteis inorgânicos tais como metais alcalinos são evaporados pela alta temperatura da flama na fornalha e depois são levados pelos gases de exaustão até a secção convectiva que se encontra a uma temperatura menor, assim, estes elementos em contato com superfícies de transferência de calor mais frias solidificam e se depositam. Segundo van Loo e Koopejan (2008), a formação de escória (*slagging*) acontece a altas temperaturas na faixa de 800°C nas superfícies que estão diretamente expostas à radiação da chama.

Este problema pode ser minimizado misturando a palha com o bagaço em uma razão que assegure que a composição das cinzas do combustível esteja dentro de limites especificados de acordo com o índice (*fouling index*) JdeK, o índice DOE ou o índice alcalino (REIN, 2007; JENKINS et al. 1998). As equações 5.3 e 5.4 apresentam o cálculo destes índices, enquanto a Tabela 5.3 apresenta o potencial de depósitos em função de JdeK e DOE.

$$JdeK \text{ Fouling index} = \frac{Na_2O + K_2O}{SiO_2} \quad (5.3)$$

$$DOE \text{ Fouling index} = \frac{1000000}{PCS} \cdot \text{cinzas}\% \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})\% \quad (5.4)$$

Tabela 5.3: Potencial de depósitos (fouling) em função dos índices de cinzas JdeK e DOE

<b>Potencial de depósitos (fouling)</b>	<b>Baixo</b>	<b>Médio</b>	<b>Alto</b>
JdeK Fouling index (kg/kg)	<0,1	0,1 a 1,0	>1,0
DOE Fouling index (kg alkali/GJ)	<0,17	0,17 a 0,34	>0,34

Fonte: Rein (2007)

Stultz e Kitto (1992) indicam vários parâmetros no projeto da fornalha que são críticos para o controle da formação de escória e dos depósitos. Estes parâmetros estão focados em manter as partículas de cinza em suspensão e longe das superfícies da fornalha, distribuir o calor uniformemente a fim de evitar focos de elevada temperatura e uma apropriada remoção de calor para atingir temperaturas do gás na saída da fornalha que minimizem os depósitos nas superfícies convectivas. Segundo os autores, para este fim as dimensões na fornalha da caldeira devem ser incrementadas.

Em caldeiras de leito fluidizado, a volatilização das cinzas de baixo ponto de fusão (metais alcalinos) e o grau de fusão das cinzas tende a ser significativamente menor, o que permite a queima de combustíveis com um maior potencial de formação de depósitos e escória devido à menor temperatura de operação do leito, na faixa de 760 a 870°C (STULZ; KITTO, 1992; VAN LOO; KOPPEJAN, 2008). Outras vantagens das caldeiras de leito fluidizado são: flexibilidade do combustível utilizado (conteúdo de umidade), emissões menores de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> (devido à menor temperatura de operação), distribuição de temperatura uniforme no leito e elevadas taxas de transferência de calor e de massa.

Não obstante a menor temperatura de operação da caldeira de leito fluidizado, a liberação de metais alcalinos por volatilização e a fusão das cinzas acontece em certo grau (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008). Além disto, condensação de compostos alcalinos (cinzas alcalinas) pode acontecer nas partículas do leito o que conduz à formação de aglomerados com sérios riscos de

defluidização do leito. Nesta linha de pesquisa, Steenari e Lindqvist (1998) estudaram a adição de caulim  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , e dolomita  $CaMg(CO_3)_2$  como aditivos anti-sinterização (com objetivo de elevar o ponto de fusão das cinzas) na combustão de palha de trigo e cevada em leito fluidizado.

Segundo van Loo e Kooppejan (2008), sistemas de monitoramento em tempo real de depósitos e sopradores de fuligem (*soot-blowing*) estão disponíveis comercialmente. Os sopradores de fuligem são dispositivos que direcionam jatos de vapor, água, ou ar comprimido a alta velocidade sob os depósitos e empregam uma combinação de impacto mecânico e choque térmico para quebrar e remover estes depósitos. Sopradores sônicos (*sonic soot-blowers*) também podem ser empregados, particularmente para remover depósitos relativamente mais fracos nas superfícies convectivas de menor temperatura.

## 5.2 Produção de etanol por hidrólise enzimática

Nesta parte do estudo tem-se como objetivo a simulação e modelagem do processo de produção de etanol por hidrólise enzimática a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Neste processo tem-se duas etapas principais; a primeira é o pré-tratamento para a solubilização da hemicelulose e liberação da lignina e o segundo é a hidrólise da celulose. Neste estudo foi adotado o pré-tratamento por explosão a vapor.

Para a simulação do processo de hidrólise enzimática no simulador Aspen Plus®, novos componentes, tais como o furfural, hidroximetil furfural (HMF), xilose e a enzima celulase, são definidos no simulador. A Tabela 5.4 apresenta estes novos componentes.

Tabela 5.4: Novos componentes adotados no simulador para o processo de hidrólise enzimática

Nome no simulador Aspen Plus	Nome do componente	Formula
CELLULASE	Enzima celulase	$CH_{1,57}N_{0,29}O_{0,31}S_{0,007}$
FURFURAL	Furfural	$C_5H_4O_2$
HMF	Hidroximetilfurfural	$C_5H_4O_2$
PENTOSE2	d-xilose	$C_5H_{10}O_5$
O2S	Dióxido de enxofre	$SO_2$
H2SO3	Ácido sulfuroso	$H_2SO_3$

Os componentes furfural, d-xilose, dióxido de enxofre e ácido sulfuroso existem na base de dados do simulador. Por outro lado, os parâmetros do componente CELULASE foram obtidos de Wooley e Putsche (1996), enquanto as propriedades do componente hidroximetil furfural foram consideradas as mesmas que as do componente furfural.

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do processo de produção de etanol por hidrólise enzimática adotado neste trabalho.

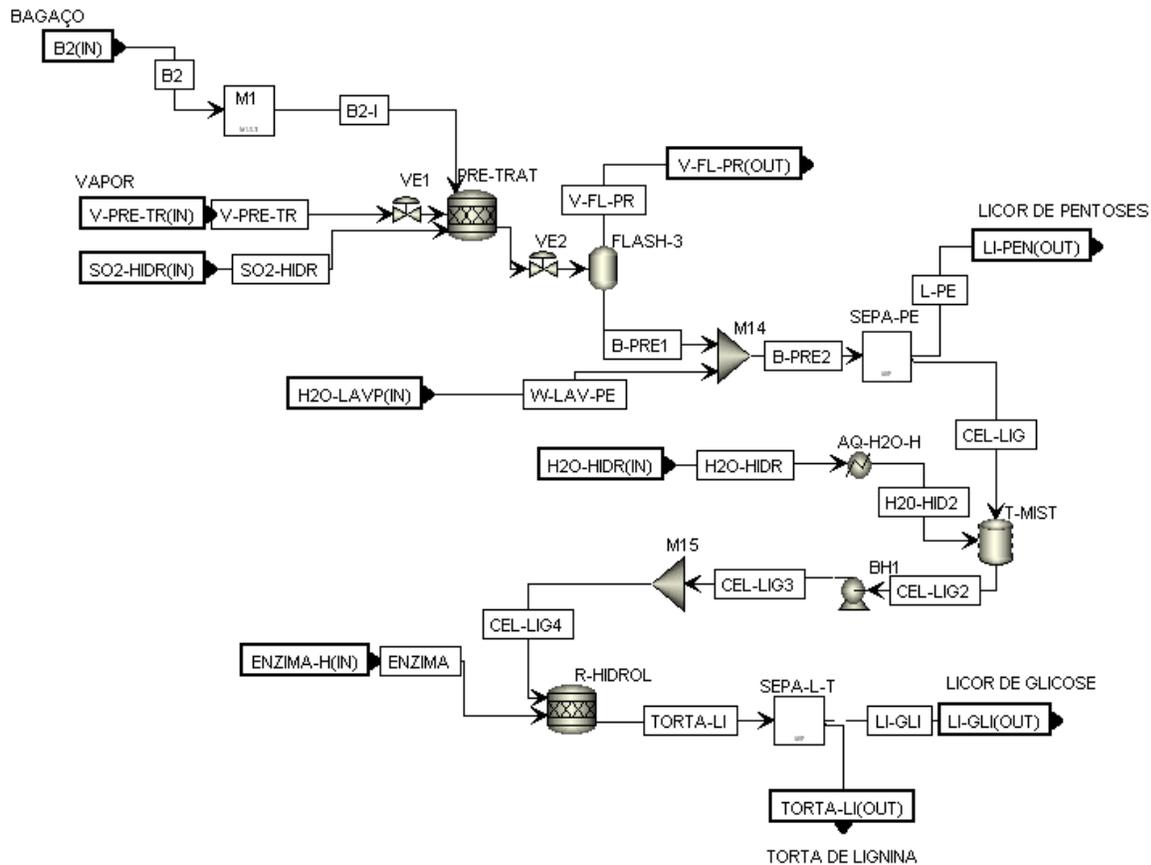


Figura 5.1: Fluxograma do processo de hidrólise enzimática com pré-tratamento por explosão a vapor em Aspen Plus

Na Figura 5.1, a corrente B2 representa a corrente de bagaço destinado ao processo de hidrólise. Alguns autores recomendam a lavagem do material lignocelulósico antes do pré-tratamento por explosão a vapor (CARRASCO et al., 2010; ROCHA, 2010) com a finalidade de remover impurezas resultantes do processo de colheita da cana. Segundo Rocha (2010), a lavagem prévia do bagaço reduziria o consumo de reagentes nas operações subseqüentes. Uma vez que esta é uma análise preliminar, a lavagem do bagaço não foi considerada.

Para o transporte e manuseio do bagaço na planta de hidrólise, foi assumido que o bagaço para hidrólise (B2) é elevado através de esteiras transportadoras até uma calha de alimentação e depois é alimentado no reator de pré-tratamento PRE-TRAT, através de alimentadores de três tambores (*three drum feeder*). Este tipo de alimentador tem sido usado com sucesso para alimentar bagaço nas caldeiras e tem um baixo consumo energético (REIN, 2007). A Figura 5.2 apresenta o esquema do alimentador de três tambores.

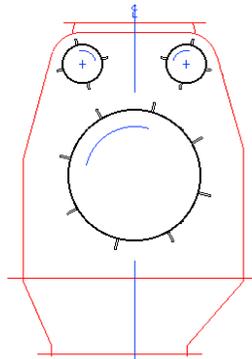


Figura 5.2: Alimentador de três tambores (*three drum feeder*)

Fonte: <http://www.tesboilers.com/teskit.html>

O consumo energético do alimentador de bagaço para o reator de pré-tratamento foi estimado em 0,459 kWh/ t de bagaço, a partir dos dados indicados por John e Thompson (2011).

Em relação ao pré-tratamento por explosão a vapor, alguns pesquisadores argumentam que é necessária a adição de catalisadores ácidos  $\text{SO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para atingir altos níveis de remoção de hemicelulose e lignina (CARRASCO et al., 2010; GALBE; ZACCHI, 2010). Por outro lado, outros autores indicam que não é necessária a adição destes catalisadores, devido ao fato do

processo ser auto-catalítico, uma vez que se tem a divisão da molécula de água em seus íons  $H^+$  e  $OH^-$ , os quais hidrolisam a hemicelulose e promovem a formação de ácido acético, a partir dos grupos acetila da hemicelulose, o que catalisa as reações posteriores (ROCHA, 2010; SILVA, 1995). Assim, por exemplo, Silva (1995) indica conversões de 73% de xilanas no pré-tratamento por explosão a vapor sem a adição de catalisador. Neste estudo foi adotada a adição de catalisador ácido  $SO_2$ , 2% em massa, isto seguindo o estudo de Carrasco et al. (2010).

Sánchez e Cardona (2008) indicam que as condições de pré-tratamento por explosão a vapor, com vapor saturado, estão na faixa de 160 a 290°C e 6,9 a 48,5 bar. Neste estudo é adotada uma pressão de 12,5 bar no reator de pré-tratamento. Em relação às reações, foi considerada a formação de xilose ( $C_5H_{10}O_5$ ), ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ), furfural ( $C_5H_4O_2$ ) e glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) segundo as reações indicadas por Dias (2008). Estas reações são apresentadas nas Eq. (5.5) a (5.8).



A Tabela 5.5 apresenta a conversão das reações no reator de pré-tratamento (xilose, ácido acético, furfural e glicose) calculada a partir dos dados de Carrasco et al. (2010). As conversões correspondem às condições de 190°C e 10 minutos de tempo de residência.

Tabela 5.5: Conversões adotadas no reator de pré-tratamento

<b>Equação</b>	<b>A partir do componente</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Produto</b>
Eq. 5.5	Hemicelulose	61,4	Xilose
Eq. 5.6	Hemicelulose	9,2	Ácido acético
Eq. 5.7	Xilose	5,1	Furfural
Eq. 5.8	Celulose	4,1	Glicose

Nesta análise não foi considerada a formação de glicose a partir da hemicelulose. A formação de hidroximetilfurfural (HMF) foi desprezada. Foi adotada também a formação de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  devido à reação do  $\text{SO}_2$  com a água.

Em relação ao consumo de vapor, Kling et al. (1987) informam dados experimentais do requerimento de vapor no pré-tratamento por explosão a vapor para o bagaço de cana-de-açúcar na faixa de 0,55 a 0,65 kg de vapor/kg de bagaço úmido, para uma faixa de conteúdo de umidade do bagaço de 38,6 a 65,5%. Nesta simulação foi adotado um consumo de vapor no pré-tratamento de 0,55 kg de vapor/kg de bagaço.

A decompressão no tanque de pré-tratamento é representada pela válvula de expansão VE2 (Figura 6.1). Rocha et al. (2010), segundo suas experiências em escala piloto, indicaram que após a decompressão o bagaço pré-tratado é transferido devido à diferença de pressão até um ciclone, coletando o bagaço pré-tratado em um tambor. Na simulação, foi adotada a decompressão até pressão atmosférica, assim, a pressão de operação no bloco FLASH-3 é especificada em 1,013 bar. Os produtos deste bloco são o vapor flash V-FL-PR e o material pré-tratado B-PRE1.

A etapa seguinte do processo é a lavagem do material pré-tratado (B-PRE1) que tem a finalidade de remover xiloses e outros componentes inibitórios. No fluxograma da Figura 5.1, as operações de lavagem e separação são realizadas no bloco SEPA-PE obtendo como produtos a corrente líquida L-PE (licor de pentoses) e a sólida CEL-LIG (celulignina). A eficiência de remoção de sólidos em solução foi adotada em 90%, enquanto a perda de lignina solúvel na lavagem das xiloses foi considerada 6,3%, segundo Carrasco et al. (2010). Foi considerado que o conteúdo de umidade da fração sólida (corrente de celulignina CEL-LIG) é 60%. Neste estudo, por ser uma análise preliminar, o uso do licor de xilose (corrente LI-PE) não foi considerado.

Em testes experimentais, Rocha (2010) utilizou uma centrífuga de cesto para a separação e lavagem da celulignina. Esta operação foi realizada pelo pesquisador em 5 etapas sucessivas de lavagem até atingir uma boa remoção dos compostos solubilizados. Em total foram utilizados 30 litros de água por cada kg de bagaço seco. Vale salientar que este valor foi obtido a partir de uma experiência laboratorial e é necessário um estudo mais detalhado e sistemático para determinar a

quantidade de água que seria necessária para realizar a lavagem em uma única etapa. Assim, neste estudo foi considerado que seria factível realizar a operação de lavagem, em uma etapa, com 15 litros/kg de material seco pré-tratado (metade do valor indicado por Rocha, 2010), antevendo a possibilidade de diminuir futuramente o consumo de água nas diversas operações da Usina. Por outro lado, Rossell (2011) indica que fazendo uma analogia com o sistema de extração por difusor seria possível realizar a operação de lavagem do material pré-tratado utilizando 2,5 a 3,5 litros/kg de matéria seca.

Neste estudo foi adotado também o uso de uma centrífuga de cesto para a lavagem e separação das xiloses (pentoses). O consumo energético nesta operação foi estimado em 2,3 kWh/t de material, considerando um consumo análogo às centrífugas de açúcar para 10 ciclos por h (REIN, 2007).

No seguinte estágio do processo, água é adicionada (H<sub>2</sub>O-HIDR) ao material pré-tratado no tanque de mistura T-MIST, isto com a finalidade de atingir uma concentração de sólidos não solúveis em água que seja apropriada para o processo de hidrólise enzimática. No reator de hidrólise R-HIDROL são adicionadas as enzimas (corrente ENZIMA) necessárias para catalisar as reações de hidrólise.

A temperatura especificada no reator de hidrólise foi 50°C (GALBE; ZACCHI, 2010). A quantidade de enzimas é calculada a partir da razão de 0,114 g de enzima/g de polpa pré-tratada (CARRASCO et al., 2010). Foi considerado também que a água para hidrólise H<sub>2</sub>O-HIDR é aquecida em um trocador de calor (AQ-H<sub>2</sub>O-H) até 50°C (temperatura apropriada para as reações de hidrólise).

Nos estudos experimentais de Carrasco et al. (2010), a temperatura no processo de hidrólise é mantida constante utilizando um encamisamento de água. Assim, a utilização de reatores com camisa de fluido térmico é importante para manter a temperatura no nível apropriado. Neste estudo foi adotado que a agitação robusta do reator é suficiente para manter a temperatura de

operação do reator (NREL, 2010)<sup>4</sup>, não obstante para um projeto detalhado, um sistema de aquecimento deveria ser considerado, isto devido à grande área dos reatores e ao resfriamento evaporativo na superfície do meio reacional, nesta operação poderiam ser utilizados os condensados da evaporação como fonte térmica.

No reator de hidrólise, a reação de conversão de celulose em glicose é especificada (Eq. 5.9). A conversão da hemicelulose residual também é considerada (Eq. 5.10).



Processos de hidrólise enzimática geralmente são conduzidos com baixas concentrações de sólidos, conseqüentemente, hidrolisados com baixas concentrações de glicose são produzidos, os quais devem ser concentrados depois. Por este motivo, para avaliar a influência do conteúdo de sólidos no balanço de energia do processo, três casos foram simulados, o primeiro considera um conteúdo de sólidos insolúveis em água de 5% no reator de hidrólise, enquanto o segundo e o terceiro caso consideram 8% e 10%, respectivamente. A escolha dos casos de 5 e 8% foi realizada devido à disponibilidade de dados de conversão para estas concentrações de sólidos (CARRASCO et al., 2010). O valor limite de 10% de sólidos foi adotado como um valor conservador, não obstante valores maiores podem ser adotados, sendo que o NREL indica reatores capazes de operar com concentrações de sólidos na faixa de 20% (NREL, 2010).

Uma vez que o estudo de Carrasco et al. (2010) só apresenta valores de conversões para 2%, 5% e 8% as conversões para 10% foram calculadas por extrapolação. A Tabela 5.6 apresenta as conversões especificadas no simulador para o reator de hidrólise.

---

<sup>4</sup> Reatores de hidrólise para altos conteúdos de sólidos são capazes de manter a temperatura do reator na faixa de 40 a 80°C através de vigorosa agitação (NREL, 2010).

Tabela 5.6: Conversões no reator de hidrólise, para diferentes concentrações de sólidos solúveis no reator

Eq.	A partir de	Produto	Conversão		
			Conteúdo de sólidos não solúveis 5%	8%	10%
Eq. (5.9)	Celulose	Glicose	69,2	60,6	55,8
Eq. (5.10)	Hemicelulose	Xylose	46,9	44,4	40,6

Após a etapa de hidrólise, o hidrolisado é enviado para o filtro (SEPA-L-T), onde é separada a torta de lignina (TORTA-LI) do hidrolisado de glicose (LI-GLI). Foi considerado que a fração sólida (TORTA-LI) tem um conteúdo de umidade de 70%. O consumo de energia no separador SEPA-L-T é considerado como 0,4 kWh/m<sup>3</sup>, segundo UTS (2009).

### 5.3. Integração do processo de hidrólise ao processo convencional

Neste estudo foi adotado que 50% da palha é recuperada e conduzida à usina para ser aproveitado para fins energéticos. Considerando uma avaliação prospectiva, na qual os problemas da queima de palha em caldeiras tenham sido solucionados, foi adotado que toda a palha que chega à usina é utilizada no sistema de cogeração. Não obstante, para fechar o balanço energético, a torta de lignina e parte do bagaço devem ser queimados nas caldeiras para satisfazer os requerimentos de vapor e energia elétrica dos processos.

Assim, somente bagaço seria utilizado como matéria prima para a produção de etanol por hidrólise. A quantidade de bagaço que é destinada para o processo de hidrólise é determinada a partir de um processo iterativo, uma vez que ao aumentar a quantidade de bagaço para hidrólise também aumentam os requerimentos de vapor nas diferentes etapas do processo como são o pré-tratamento, operações de esterilização do mosto, destilação e desidratação. Foi considerado que as quantidades de bagaço, torta de lignina e palha, destinadas ao sistema de cogeração, satisfazem as necessidades energéticas do sistema global.

A fim de inserir a produção de etanol por hidrólise enzimática no processo convencional, é necessário concentrar o licor de glicose (LI-GLI) obtido até uma concentração de glicose apropriada para o processo de fermentação. Também, o vapor necessário para o pré-tratamento deve ser fornecido a partir do sistema de cogeração e, finalmente, a torta de lignina deve ser queimada com a finalidade de liberar o calor necessário para a produção de vapor. Nesta avaliação preliminar é considerado um sistema de cogeração com parâmetros de vapor gerado na caldeira de 67 bar e 480°C.

O procedimento iterativo para definir as quantidades de bagaço que serão destinadas para o processo de hidrólise e para queima na caldeira do sistema de cogeração é descrito nos seguintes passos:

**Passo1.** Assume-se uma fração do bagaço disponível (descontando bagaço para autoconsumo e bagacilho para filtros) para o processo de hidrólise enzimática

**Passo 2.** Da simulação do processo de hidrólise obtem-se a quantidade de torta de lignina disponível.

**Passo3.** Cálculo do poder calorífico inferior da torta de lignina com auxílio do simulador Aspen Plus®.

**Passo 4.** Levando em consideração os dados disponíveis, como a quantidade de palha disponível na usina (50% do potencial total), o bagaço para caldeira (por diferença do bagaço disponível), os poderes caloríficos do bagaço, da palha e da torta de lignina, assim como a eficiência da caldeira e a variação da entalpia da água entre a entrada e a saída da caldeira, é calculado o fluxo de vapor que pode ser gerado com esses dados.

$$\eta_{caldeira} = \frac{m_{vapor} (h_{saida} - h_{entrada})}{m_{bagaço} PCI_{bagaço} + m_{palhiço} PCI_{palhiço} + m_{torta\ lignina} PCI_{torta\ lignina}} \quad (5.11)$$

**Passo 5.** Compara-se a quantidade de vapor calculada com a Eq. (5.11) com a quantidade de vapor obtida da simulação em Aspen Plus. Calcula-se o erro relativo.

**Passo 6.** Retorna-se ao Passo 1 aumentando ou diminuindo a quantidade de bagaço para hidrólise (dependendo do resultado do vapor calculado) até atingir a convergência.

A Figura 5.3 mostra um esquema simplificado da planta de produção de etanol por hidrólise integrada ao processo convencional.

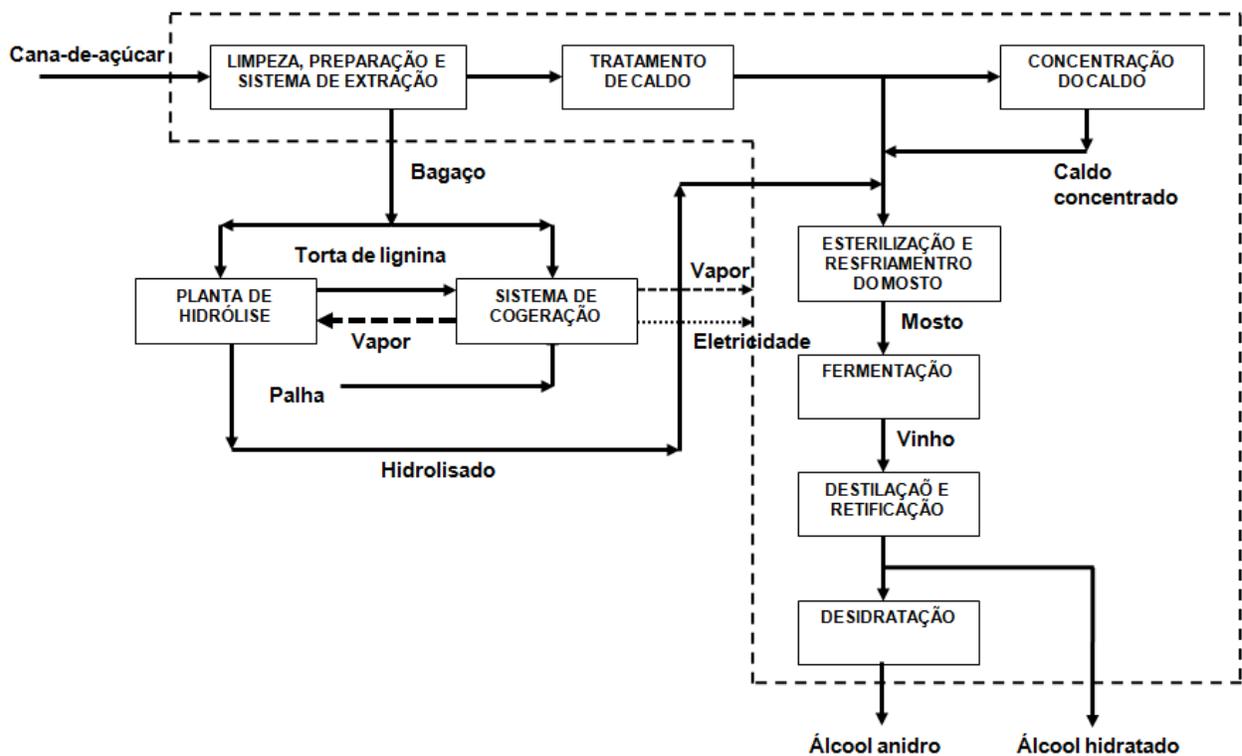


Figura 5.3: Processo de produção de etanol: Processo de hidrólise integrado ao processo convencional

A Figura 5.4 apresenta o fluxograma do processo de hidrólise enzimática integrado ao sistema de cogeração do processo convencional de produção de etanol no simulador Aspen Plus<sup>®</sup>.



Para a utilização da palha nas caldeiras, foi considerado que este passa por uma estação de limpeza para remoção de impurezas minerais e por um moinho de martelos para reduzir o tamanho das partículas e melhorar a combustão. O consumo energético do triturador de palha adotado é 82,03 kWh/t de palha segundo Hassuani et al. (2005), enquanto o consumo energético na estação de limpeza é adotado em 13,6 kWh/t de palha segundo Cella (2010).

O poder calorífico do bagaço, utilizado para os balanços de energia, foi calculado a partir da Equação 5.12 (REIN, 2007).

$$(PCI)_u = 18260 - 207,01x_w - 182,60 x_{cinzas} - 31,14 x_{BRILX} \quad (5.12)$$

Foram considerados os teores de cinzas e Brix obtidos na simulação da planta base estudada no Capítulo 4. O PCI do bagaço, base úmida, utilizando a Eq. (5.12) resultou 7634 kJ/kg.

### ***Vapor para pré-tratamento***

Neste estudo, o vapor para o pré-tratamento é tomado na saída do desuperaquecedor das turbinas de acionamento direto do sistema de cogeração (corrente V-PRE-T0 na Figura 5.4) e depois passa através de uma válvula de expansão até atingir uma pressão de 12,5 bar (pressão de operação do reator de pré-tratamento).

### ***Queima da torta de lignina***

A torta de lignina resultante do processo de hidrólise (corrente TORTA-LI na Figura 5.4) possui uma umidade de 70%. Para um melhor aproveitamento energético esta corrente é enviada para uma prensa mecânica (PRENSA) para reduzir o seu conteúdo de umidade até 50%. O consumo energético do bloco PRENSA foi adotado em 56,09 kWh/t de matéria seca de acordo a dados de prensa de parafuso indicados por Perry e Chilton (1973).

Após a operação de prensagem, a torta de lignina (TORTA-F na Figura 5.4) é enviada para o bloco FORNAL-2 (reator estequiométrico) que representa a fornalha da caldeira de lignina. A corrente de gases de exaustão EG6, que possui um alto conteúdo energético, é enviada para o

sistema de cogeração, onde é adicionada à corrente de gases de exaustão da caldeira principal EGO.

O poder calorífico da torta de lignina foi estimado com o simulador Aspen Plus. Em um primeiro passo foi considerado que a torta é queimada em um reator estequiométrico em condições standard  $T=25^{\circ}\text{C}$  e  $p=1,01325$  bar. O conteúdo de água e a fração molar da água nos produtos de combustão foram levados em conta para o cálculo do poder calorífico inferior PCI.

A torta de lignina obtida no processo, por ser um resíduo sólido, precisa de um tratamento especial no seu manuseio. Assim, é possível que um consumo de energia adicional seja necessário para seu acondicionamento para a queima. Também se faz necessária a determinação experimental do PCS, a partir de amostras obtidas no processo, com a finalidade de validar os resultados obtidos na simulação. O valor do PCI da torta de lignina, calculado neste estudo, está apresentado na Tabela 5.8.

### Concentração do licor de glicose – Sistema de evaporação de múltiplo efeito

O hidrolisado LI-GLI obtido no bloco separador SEPA-L-T (Figura 5.1) possui um conteúdo de glicose bastante baixo devido à baixa concentração de sólidos no reator de hidrólise. Com a finalidade de atingir uma concentração de ART apropriada para o processo de fermentação, a corrente LI-GL deve ser enviada para uma etapa de concentração.

Uma rota para a concentração do licor de glicose é a evaporação em múltiplo efeito, similar aos sistemas de evaporação já utilizados na própria indústria. O bloco EVA-L-GL na Figura 5.4 representa a planta de concentração composta por um sistema de evaporação. Por outro lado, a Figura 5.5 apresenta detalhadamente o esquema do evaporador de múltiplo efeito (5 efeitos) no simulador Aspen Plus<sup>®</sup> para a concentração do licor de glicose.

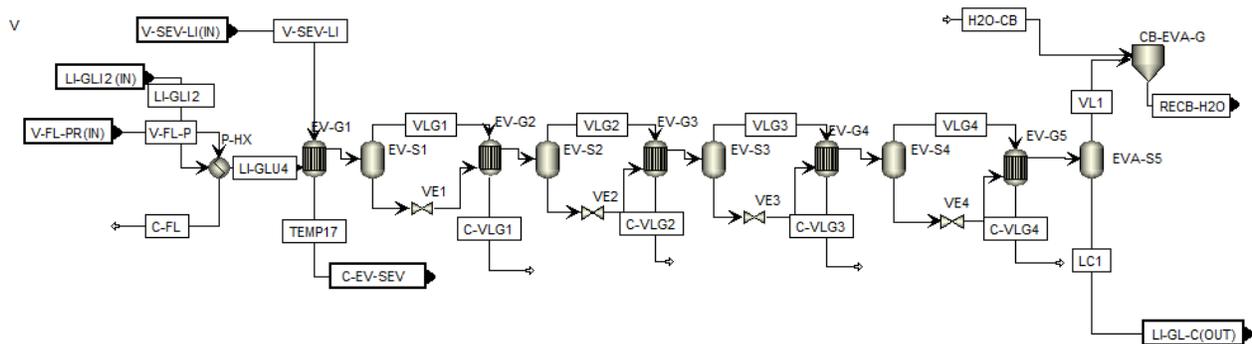


Figura 5.5: Fluxograma do sistema de concentração de licor de glicose em Aspen Plus

Nesta avaliação preliminar é adotado que a corrente de licor de glicose (LI-GLI2) é pré-aquecida no trocador de calor P-HX com o vapor flash (V-FL-P) recuperado na decompressão do pré-tratamento por explosão a vapor (Figura 5.4).

Foi adotado que o sistema de evaporação de licor de glicose opera às mesmas condições de pressão e temperatura que o sistema de evaporação de caldo. Vapor de escape a 2,5 bar é utilizado para o aquecimento do primeiro efeito. Como antes, na modelagem em Aspen Plus<sup>®</sup>, foi considerado também que um estágio de evaporação (efeito) é composto por um bloco trocador

de calor e por um bloco separador flash. O Brix final do licor de glicose concentrado (LI-GL-C) foi especificado em 19%.

Devido à possível presença de lignina solúvel no hidrolisado de glicose, assim como grupos fenólicos, é recomendável a detoxificação do hidrolisado antes de ser misturado com o mosto de caldo de cana-de-açúcar (CARDONA; SANCHEZ, 2006; WALTER; ENSINAS, 2010). Nesta simulação, é considerado que componentes como ácido acético e furfural são removidos antes do hidrolisado ser misturado com o mosto.

### ***Concentração do licor de glicose – Separação por membranas***

Com base em alguns trabalhos da literatura, a separação por membranas foi adotada como uma rota alternativa para a concentração do licor de glicose até níveis de concentração apropriados para a fermentação (19 Brix).

A tecnologia de membranas tem a capacidade de remover água de soluções aquosas sem a necessidade de mudança de fase, conseqüentemente, consome menos energia em comparação com outras técnicas de separação (GUL; HARASEK, 2011).

No processo de fabricação de açúcar, o caldo de cana (ou beterraba) é concentrado de aproximadamente 13 Brix até 65 Brix através de evaporação. Segundo Gul e Harasek (2011), a tecnologia de membranas pode ser aplicada para contribuir como um estágio de pré-concentração. No estudo destes autores é avaliada a utilização de um sistema multiestágio de membranas para concentrar o caldo de cana até uma concentração de sólidos solúveis de 50%, utilizando uma pressão moderada de 32 bar a 80°C. A concentração final do caldo é realizada em um sistema de evaporação de múltiplo efeito até atingir a concentração final de 65-70%. Os resultados deste estudo mostraram uma economia de energia primária de 86,9% no processo.

Segundo Gul (2011), para a concentração de soluções água-glicose, membranas densas de osmose reversa ou nanofiltração são apropriadas.

Com a finalidade de descrever a osmose reversa, primeiramente é necessário explicar o fenômeno de osmose. A osmose pode ser descrita como um movimento físico de um solvente através de uma membrana semi-permeável, baseada na diferença do potencial químico entre duas soluções separadas por essa membrana (GEA FILTRATION, 2011).

Em termos simples, se uma membrana seletiva (que por exemplo permite livremente a permeação de água mas é muito menos permeável a NaCl) separa uma solução salina de água pura, a água passará através da membrana do lado que contém água pura para o lado que contém a solução (Figura 5.6). Este processo é chamado de osmose. Se uma pressão hidrostática é aplicada no lado da solução salina, o fluxo de água pode ser retardado e se a pressão aplicada é suficiente, o fluxo de água cessa. A pressão hidrostática necessária para interromper o fluxo de água é chamada de pressão osmótica ( $\Delta\pi$ ). Se uma pressão maior que a pressão osmótica é aplicada do lado da solução salina, o fluxo de água é revertido e a água começa a fluir do lado da solução salina para o lado de água pura da membrana. Este processo é chamado de osmose reversa (BAKER, 2004).

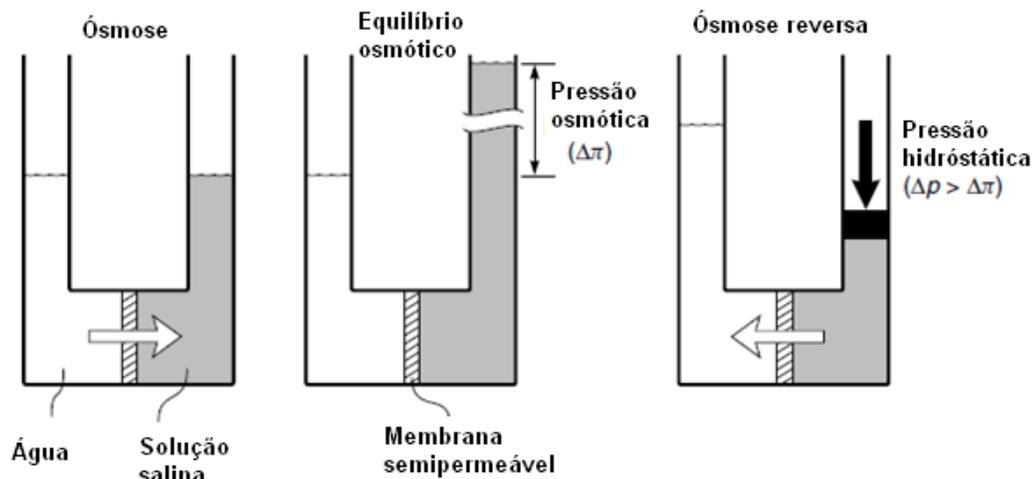


Figura 5.6: Esquema ilustrativo entre osmose, equilíbrio osmótico e osmose reversa. Fonte Baker (2004)

Segundo Baker (2004), no início, membranas para osmose reversa foram produzidas para dessalinização de água com rejeições de cloreto de sódio maiores que 98%. Mais recentemente, membranas com menores rejeições de cloreto de sódio mas com maiores permeabilidades de água têm sido produzidas. Estas membranas, as quais estão em uma região de transição entre as membranas de osmose reversa pura e as de ultrafiltração pura são chamadas de osmose reversa leve, osmose reversa de baixa pressão ou comumente membranas de nanofiltração. Tipicamente, membranas de nanofiltração têm rejeições de cloreto de sódio de 20 a 80% e pesos molares de corte (MWCO)<sup>5</sup> para solutos neutros de 150 – 1500 Dalton (1 Dalton = unidade de massa atômica =  $1,660\ 540 \times 10^{-27}$  kg).

Segundo Gul (2011), para soluções água-sacarose uma pressão motriz de 28 a 32 bar é suficiente para atingir uma concentração de sacarose de 20 a 25%. Por outro lado, Jesus et al. (2007) realizaram um estudo no qual suco de laranja é concentrado utilizando membranas de osmose reversa. Os autores realizaram testes para uma concentração de sólidos solúveis na alimentação de 8,2 Brix e aplicando uma pressão motriz de 20, 40 e 60 bar. Os resultados apresentaram uma concentração de sólidos solúveis no suco concentrado de 16, 29 e 36 Brix para as pressões de 20, 40 e 60 bar respectivamente.

No presente estudo, uma vez que é um estudo prospectivo, foi adotada uma pressão motriz para o sistema de membranas de 30 bar (de maneira análoga ao valor indicado por Gul, 2011). Por outro lado, uma vez que a pressão osmótica do licor de glicose obtido na hidrólise enzimática depende da composição do mesmo e da concentração de cada um de seus componentes, é necessária pesquisa experimental para avaliação das propriedades do licor de glicose; isto com a finalidade de aprimorar os cálculos e validar os resultados da simulação. Têm-se também certas perdas de soluto nas aplicações com membranas, no obstante, por ser este um estudo preliminar, estas perdas não foram consideradas.

---

<sup>5</sup> Peso molar de corte (MCWO – Mass weight cut off) é a menor massa molar de soluto para a qual 90% do soluto é retido na membrana (GEA FILTRATION, 2011)

## 5.4. Resultados e discussão

A Tabela 5.7 apresenta os produtos e subprodutos do processo para os casos avaliados. Os casos apresentados são os seguintes:

- Caso I: Caso base correspondente ao processo convencional sem hidrólise  
 Caso II: Processo convencional + hidrólise enzimática considerando 5% de sólidos no reator de hidrólise  
 Caso III: Processo convencional + hidrólise enzimática considerando 8% de sólidos no reator de hidrólise  
 Caso IV: Processo convencional + hidrólise enzimática considerando 10% de sólidos no reator de hidrólise

Tabela 5.7: Resultados da simulação – Produtos e subprodutos para os casos avaliados considerando Sistema de Evaporação de 5 efeitos para concentração do licor de glicose

<b>Parâmetro</b>	<b>Caso I</b>	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
Moagem horária, (t/h)	500	500	500	500
Concentração de sólidos no reator de hidrólise, (%)		5	8	10
Bagaço para hidrólise enzimática, (t/h)	0	55,2	74,8	86,4
<b><i>Produtos e subprodutos</i></b>				
Álcool etanol anidro produzido, (m <sup>3</sup> /h) <sup>1</sup>	39,5	43,3	44,1	44,4
Álcool de segunda, (m <sup>3</sup> /h)	1,2	1,3	1,3	1,3
Excedente de eletricidade, (MW)	21,1	31,3	27,3	25,6
Vinhaça (t/h)	439,5	490,7	501,6	505,9
<b><i>Em função da cana processada</i></b>				
Bagaço para hidrólise enzimática, (kg/t cana)	0	110,3	149,5	172,7
Bagaço para hidrólise enzimática, (%) <sup>2</sup>		39,9	54,1	62,4
<b><i>Produtos e subprodutos</i></b>				
Álcool etanol anidro produzido, (l/t cana) <sup>1</sup>	79,0	86,7	88,1	88,7
Álcool de segunda, (l/t cana)	2,3	2,6	2,7	2,7
Excedente de eletricidade, (kWh/t cana)	42,3	62,5	54,6	51,3
Vinhaça (t/t cana)	0,88	0,98	1,00	1,01
Aumento da produção de etanol, (%)		9,7	11,5	12,3
Aumento da produção de etanol, (l/t cana)		7,7	9,1	9,7

<sup>1</sup> A 35°C; <sup>2</sup> Porcentagem do bagaço total produzido na moenda

Na Tabela 5.7 pode ser observado que para maiores concentrações de sólidos no reator de hidrólise uma maior quantidade de bagaço pode ser enviada para a planta de hidrólise enzimática o que se traduz em um maior aumento na produção de etanol anidro. Isto devido ao fato de ter um menor consumo de energia no processo de concentração do licor de glicose (Tabela 5.9). Assim, para 10% de concentração de sólidos tem-se um aumento na produção de etanol de 12,3%.

Pode ser observado também que o etanol produzido varia pouco entre os casos II, III e IV, sendo que o bagaço para hidrólise aumenta consideravelmente. Isto se deve ao fato de que só a fração celulose do bagaço é aproveitada, sendo que as pentoses (derivadas da hemicelulose) não são aproveitadas e a lignina vai para queima.

A concentração de glicose na corrente de licor não concentrado (saída do bloco separador SEPA-L-T da Figura 5.1) resultou 1,8%; 2,7% e 3,4%; para os casos II, III e IV, respectivamente. A vazão de licor de glicose concentrado a 19 Brix na saída do sistema de evaporação resultou 46,9 t/h; 57,2 t/h e 61,3 t/h para os casos II, III e IV, respectivamente.

O aumento no excedente de eletricidade em relação ao caso base (Caso I) resultou 47,9%, 29,3% e 21,3%; para os casos II, III e IV, respectivamente. Pode ser observado que o excedente de eletricidade diminui com o aumento da concentração de sólidos na hidrólise, isto como consequência de ter um menor consumo de vapor do processo, uma vez que está sendo utilizado um sistema de cogeração com turbinas de contrapressão. A produção de vinhaça também registrou um aumento em relação ao Caso I. Este aumento resultou 11,6%, 14,1% e 15,1% para os casos II, III e IV, respectivamente.

Por outro lado, a Tabela 5.8 apresenta as quantidades de bagaço, palha e torta de lignina que são queimadas nas caldeiras do sistema de cogeração para fornecer o vapor e energia elétrica necessária para os processos. Assim, pode ser observado que a quantidade de bagaço para a caldeira diminui com o aumento do conteúdo de sólidos no processo de hidrólise, enquanto a quantidade de torta de lignina aumenta devido à quantidade de bagaço para hidrólise que está

sendo processada. Por outro lado, a quantidade de palha é constante e representa 50% do potencial total produzido no campo.

Tabela 5.8: Bagaço, palha e torta de lignina para o sistema de cogeração – Considerando concentração do licor de glicose em sistema de evaporação de 5 efeitos

	<b>Caso I</b>	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
Concentração de sólidos na hidrólise (%)	-	5	8	10
Bagaço para caldeira, (t/h) <sup>1</sup>	109,5	73,7	54,1	42,5
Palha para caldeira, (t/h) <sup>2</sup>	0	38,9	38,9	38,9
Torta de lignina, (t/h) <sup>3</sup>	0	23,5	34,3	41,5
<b><i>Em função da cana processada</i></b>				
Bagaço para caldeira, (kg/t cana) <sup>1</sup>	219,0	147,5	108,3	85,1
Palha para caldeira, (kg/t cana) <sup>2</sup>	0	78	78	78
Torta de lignina, (kg/t cana) <sup>3</sup>	0	47	69	83
Bagaço para caldeira (%) <sup>4</sup>	79,2	53,3	39,1	30,8
Torta de lignina (kg torta/kg bagaço para hidrólise)	-	0,426	0,459	0,481
PCI torta de lignina (kJ/kg) <sup>5</sup>	-	8563,3	8441,4	8373,6

<sup>1</sup>Umidade 50%; <sup>2</sup>Umidade 10,05%; <sup>3</sup>Umidade 50%; <sup>4</sup>Porcentagem do bagaço total produzido na moenda; <sup>5</sup>Calculado a partir de simulações em Aspen Plus ®

É observado também que o poder calorífico da torta de lignina diminui com o aumento da concentração de sólidos na hidrólise, isto devido às menores conversões nas reações de hidrólise, assim, o conteúdo de celulose não convertida na torta de lignina para 8% e 10%, de concentração de sólidos, resulta maior em comparação ao caso de 5%.

A Tabela 5.8 também apresenta a relação entre a torta de lignina produzida e a quantidade de bagaço para hidrólise. Pode ser observado que esta relação aumenta (de 42,6% até 48,1%), devido também ao fato de ter uma maior quantidade de celulose não convertida para maiores concentrações de sólidos na hidrólise. Dos resultados da simulação, o conteúdo de celulose na torta de lignina (50% de umidade) resultou 12,8%, 15,2% e 16,2%, base úmida, para os casos II,

III e IV, respectivamente. Por outro lado, o conteúdo de lignina na torta resultou 22,3%, 20,7% e 19,8%, base úmida para os casos II, III e IV, respectivamente, enquanto o conteúdo de hemicelulose resultou 7,7%, 7,4% e 7,6%.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados do consumo de vapor nas diferentes operações do processo. Pode ser observado que os maiores consumos de vapor, para os casos que incluem a hidrólise enzimática, correspondem às operações de concentração do licor de glicose, sistema de evaporação e colunas de destilação (A) e retificação (B-B1).

Tabela 5.9: Consumo de vapor para os casos avaliados – Considerando concentração do licor de glicose em sistema de evaporação de 5 efeitos

	<b>Caso I</b>	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
Concentração de sólidos na hidrólise (%)	-	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
Esterilização do mosto - 6 bar, (t/h)	25,7	31,4	32,5	35,2
Desidratação, coluna extrativa - 6 bar, (t/h)	11,9	13,1	13,3	13,3
Desidratação, coluna de recuperação - 6 bar, (t/h)	4,3	4,7	4,7	4,8
Sistema de evaporação - 2,5 bar, (t/h)	85,3	85,3	85,3	85,3
Coluna de destilação A - 2,5 bar, (t/h)	73,2	81,2	82,9	83,5
Coluna de retificação B-B1 - 2,5 bar, (t/h)	50,0	55,6	56,6	57,1
Concentração do licor de glicose - 2,5 bar, (t/h)	-	95,1	60,9	44,4
Vapor para pré-tratamento EV <sup>1</sup> - 12,5bar, (t/h)	-	30,3	41,1	47,5
<b><i>Em função da cana processada</i></b>				
Esterilização do mosto - 6 bar, (kg/t cana)	51,4	62,8	64,9	70,4
Desidratação, coluna extrativa - 6 bar, (kg/t cana)	23,8	26,1	26,5	26,7
Desidratação, coluna de recuperação - 6 bar, (kg/t cana)	8,6	9,3	9,5	9,6
Sistema de evaporação - 2,5 bar, (kg/t cana)	170,6	170,6	170,6	170,6
Coluna de destilação A - 2,5 bar, (kg/t cana)	146,4	162,4	165,8	167,1
Coluna de retificação B-B1 - 2,5 bar, (kg/t cana)	100,0	111,1	113,3	114,1
Concentração do licor de glicose - 2,5 bar, (kg/t cana)	-	190,1	121,8	88,7
Vapor para pré-tratamento EV <sup>1</sup> - 12,5bar, (kg/t cana)	-	60,7	82,2	95,0
Total (kg/t cana)	500,9	793,2	754,7	742,3
Aumento do consumo de vapor (kg/t cana)	-	292,3	253,8	241,4
Aumento do consumo de vapor (%)	-	58,3	50,7	48,2

<sup>1</sup>EV: Explosão a vapor

Finalmente, a Tabela 5.10 apresenta os resultados de geração de energia elétrica no sistema de cogeração (obtidos da simulação) e dos consumos de energia elétrica estimados a partir de dados da literatura.

Tabela 5.10: Geração e consumo de energia elétrica no sistema- Considerando concentração de licor de glicose em evaporador de 5 efeitos

	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
<b><i>Geração</i></b>			
Geração nas turbinas, (kW)	50 610	46 351	44 629
Consumo das bombas do sistema de cogeração, (kW)	1 361	1 240	1 204
Potência elétrica disponível ciclo Rankine (kW)	49 249	45 110	43 424
<b><i>Consumos</i></b>			
Processo convencional, (kW)	6000	6000	6000
<b><i>Processamento palha</i></b>			
Triturador palha, (kW)	3191,7	3191,7	3191,7
Transportadores + ventiladores, (kW)	529,2	529,2	529,2
<b><i>Hidrólise</i></b>			
Alimentador de bagaço para reator pré-tratamento, (kW)	25,3	34,3	39,6
Transportador de bagaço até calha, (kW)	6,2	9,0	9,8
Lavagem xiloses - separador celulignina, (kW)	1191,1	1614,1	1864,6
Bomba alimentação reator hidrólise, (kW)	24,9	20,4	18,4
Agitadores dos reatores de hidrólise, (kW)	6182,4	5277,7	4825,3
Separador torta lignina, (kW)	171,0	143,0	131,1
Prensa torta lignina, (kW)	658,2	962,1	1163,7
Transportador torta de lignina, (kW)	3,0	4,2	4,6
Bomba de licor de glicose não concentrado, (kW)	10,6	8,2	7,1
Bomba de licor de glicose concentrado, (kW)	4,0	4,9	5,2
<b><i>Consumos</i></b>			
Total Hidrólise, (kW)	8 277	8 078	8 069
Total Hidrólise + processamento palha (kW)	11 998	11 799	11 790
Total, (kW)	17 998	17 799	17 790
Total Hidrólise (kWh/t bagaço hidrólise)	150,0	108,1	93,4
Total, (kWh/t cana)	36,0	35,6	35,6

O consumo de energia elétrica do processo convencional foi estimado considerando o consumo médio de 12 kWh/t de cana. O consumo de energia elétrica do triturador de palha foi estimado a partir da relação de 82,03 kWh/t de palha obtida a partir de dados de Hassuani et al (2005). O consumo para transportadores e ventiladores de palha foi estimado em 13,6 kWh/t de palha a partir de dados apresentados por Cella, (2010).

Na etapa de hidrólise, foi considerado o consumo elétrico dos alimentadores de bagaço de três tambores (0,459 kWh/t de bagaço alimentado), não obstante, uma pesquisa mais aprofundada sobre a alimentação deste reator deve ser realizada. Na operação de lavagem de xiloses e separação da celulignina foi adotada uma centrífuga de cesto com consumo específico de 2,3 kWh/t de material alimentado (Rein, 2007), isto fazendo uma analogia com as centrífugas utilizadas na fabricação de açúcar. O consumo energético do separador de celulignina foi adotado em 0,4 kWh/m<sup>3</sup> (UTS, 2009) enquanto o consumo da prensa de torta de lignina foi adotado em 56,09 kWh/t de matéria seca (PERRY e CHILTON, 1973).

O consumo do transportador de bagaço até a calha de alimentação e do transportador de torta de lignina foram calculados a partir de correlações de Rein (2007), levando em consideração o fluxo mássico de material a ser transportado, a distância e/ou elevação do transportador, o peso da esteira, o ângulo de elevação e o coeficiente de atrito. O presente cálculo preliminar representa uma estimativa, uma vez que este cálculo depende da geometria e do *layout* da instalação.

O consumo de energia da bomba de licor não concentrado foi obtido do simulador, enquanto o consumo de energia da bomba de licor concentrado foi estimado a partir de uma perda de carga e uma altura de elevação assumidas.

Para o cálculo do consumo de energia da agitação, foi necessário estimar o volume dos reatores. O cálculo do volume dos reatores foi realizado fazendo uma analogia com os reatores de reação continuamente agitados (CSTR - Continuous Stirred Tank Reactor), assim o volume total foi calculado multiplicando a vazão pelo tempo de reação. Uma vez que neste estudo foi adotado um tempo de hidrólise de 48 h, o volume total dos reatores resultou 20520 m<sup>3</sup>, 17165 m<sup>3</sup> e 15731 m<sup>3</sup> para os casos II, III e IV, respectivamente, considerando. O volume de cada reator foi adotado

em 500 m<sup>3</sup>, assim o número de reatores resultou 41, 35 e 32 para os casos II, III e IV, respectivamente.

O procedimento detalhado, incluindo os valores assumidos para as estimativas do consumo elétrico dos transportadores de bagaço, torta de lignina, bomba de licor de glicose concentrado e agitadores dos tanques de hidrólise é apresentado no Anexo D.

Foram realizadas também simulações considerando a concentração do licor de glicose utilizando membranas (GUL; HARASEK, 2011). A Tabela 5.11 apresenta os produtos e subprodutos do processo para os casos onde foi considerada concentração por membranas.

Tabela 5.11: Resultados da simulação – Produtos e subprodutos para os casos avaliados considerando concentração do licor de glicose por membranas

<b>Parâmetro</b>	<b>Caso I</b>	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
Moagem horária, (t/h)	500	500	500	500
Concentração de sólidos no reator de hidrólise, (%)		5	8	10
Bagaço para hidrólise enzimática, (t/h)	0	98,0	103,1	106,2
<b><i>Produtos e subprodutos</i></b>				
Álcool etanol anidro produzido, (m <sup>3</sup> /h) <sup>1</sup>	39,5	46,3	45,8	45,5
Álcool de segunda, (m <sup>3</sup> /h)	1,2	1,4	1,4	1,4
Excedente de eletricidade, (MW)	21,1	12,7	16,4	17,9
Vinhaça (t/h)	439,5	532,9	527,7	523,8
<b><i>Em função da cana processada</i></b>				
Bagaço para hidrólise enzimática, (kg/t cana)	0	195,9	206,2	212,4
Bagaço para hidrólise enzimática, (%)		70,8	74,6	76,8
<b><i>Produtos e subprodutos</i></b>				
Álcool etanol anidro produzido, (l/t cana) <sup>1</sup>	79	92,6	91,5	90,9
Álcool de segunda, (l/t cana)	2,3	2,8	2,8	2,8
Excedente de eletricidade, (kWh/t cana)	42,3	25,3	32,9	35,7
Vinhaça (t/t cana)	0,88	1,07	1,06	1,05
Aumento produção etanol, (%)		17,2	15,9	15,1
Aumento produção etanol, (l/t cana)		13,6	12,5	11,9

<sup>1</sup> A 35°C

Na Tabela 5.11 pode ser observado que para maiores concentrações de sólidos no reator de hidrólise uma maior quantidade de bagaço pode ser destinada para o processo de hidrólise enzimática, embora a produção de etanol anidro diminua. Isto devido aos menores rendimentos nas reações de hidrólise para maiores teores de sólidos. Não obstante, o incremento na produção de etanol nos casos onde foi considerada a concentração por membranas resultou maior, em comparação aos casos que consideraram a concentração do licor de glicose por sistema de evaporação.

Em relação ao excedente de eletricidade a Tabela 5.11 mostrou uma diminuição de 40%, 29,8% e 8,6% para os casos II, III e IV em comparação ao caso base (Caso I), isto devido ao incremento do consumo total de energia elétrica em razão que uma maior quantidade de bagaço é destinada para o processo de hidrólise, o que conduz a um maior consumo de potência nas operações de transporte do bagaço, hidrólise, desaguamento da lignina, etc. Em relação aos casos que consideram concentração com sistema de membranas, há uma diminuição do consumo de vapor nestes novos casos o que leva a uma geração menor de potência num sistema de turbina de contrapressão como o considerado neste trabalho.

A produção de vinhaça, por outro lado, é maior em comparação ao caso base, mas diminui com o aumento da concentração de sólidos no reator de hidrólise devido à vazão de licor de glicose concentrado diminuir com o aumento da concentração de sólidos na hidrólise.

A Tabela 5.12 apresenta as quantidades de bagaço, palha e torta de lignina que são queimadas nas caldeiras do sistema de cogeração. Pode ser observado que a quantidade de bagaço que é queimada na caldeira diminui com o aumento do teor de sólidos na hidrólise, isto como consequência de uma maior quantidade de bagaço destinado ao processo de hidrólise e à maior quantidade de torta de lignina produzida.

A quantidade de torta de lignina produzida em relação à quantidade de bagaço para hidrólise (kg de torta de lignina/kg de bagaço para hidrólise) resultou igual que nos casos anteriores (Tabela 5.8)

O poder calorífico da torta de lignina e sua composição em termos de celulose, hemicelulose e lignina foram os mesmos que os obtidos para os casos anteriores (Tabela 5.8), isto devido que foram considerados os mesmos rendimentos nos reatores de pré-tratamento e hidrólise enzimática.

Tabela 5.12: Bagaço, palha e torta de lignina para o sistema de cogeração – Considerando concentração do licor de glicose por sistema de membranas

	<b>Caso I</b>	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
Concentração de sólidos na hidrólise (%)	-	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
Bagaço para caldeira, (t/h) <sup>1</sup>	109,5	30,9	25,8	22,7
Palha para caldeira, (t/h) <sup>2</sup>	0	38,9	38,9	38,9
Torta de lignina, (t/h) <sup>3</sup>	0	41,7	47,3	51,0
<b><i>Em função da cana processada</i></b>				
Bagaço para caldeira, (kg/t cana) <sup>1</sup>	219,0	61,9	51,6	45,4
Palha para caldeira, (kg/t cana) <sup>2</sup>	0	78	78	78
Torta de lignina, (kg/t cana) <sup>3</sup>	0	83	95	102
Bagaço para caldeira (%) <sup>4</sup>	79,2	22,4	18,6	16,4

<sup>1</sup>Umidade 50%; <sup>2</sup>Umidade 10,05%; <sup>3</sup>Umidade 50%; <sup>4</sup>Porcentagem do bagaço total produzido na moenda.

A Tabela 5.13 apresenta os resultados do consumo de vapor nas diferentes operações do processo. Uma vez que nestes casos não se tem sistema de evaporação de licor de glicose, os maiores consumos de vapor correspondem ao sistema de evaporação de caldo, coluna de destilação A e coluna de evaporação B-B1.

Assim, por exemplo, para o Caso II, o consumo de vapor do refeedor da coluna de destilação A representa 25,4% do total, enquanto o consumo de vapor do sistema de evaporação de caldo representa 24,7% e o consumo do refeedor da coluna B-B1 representa 17,4%. Por

outro lado os consumos de vapor no reator de pré-tratamento, esterilização do mosto, refervedor da coluna extrativa e refervedor da coluna de recuperação representam 15,6%, 11,4%, 4% e 1,4%.

O aumento total do consumo de vapor, nestes novos casos avaliados, resultou na faixa de 37,7% isto em comparação ao caso base (Caso I). Este consumo resultou menor em 35%, 26% e 22% nos casos II, III e IV, respectivamente, em comparação aos casos que consideram a concentração do licor de glicose por sistema de evaporação.

Tabela 5.13: Consumo de vapor para os casos avaliados – Considerando concentração do licor de glicose por sistema de membranas

	<b>Caso I</b>	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
Concentração de sólidos na hidrólise (%)	-	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
Esterilização do mosto - 6 bar, (t/h)	25,7	39,2	38,4	37,9
Desidratação, coluna extrativa - 6 bar, (t/h)	11,9	13,9	13,7	13,7
Desidratação, coluna de recuperação - 6 bar, (t/h)	4,3	5,0	4,9	4,9
Sistema de evaporação - 2,5 bar, (t/h)	85,3	85,3	85,3	85,3
Coluna de destilação A - 2,5 bar, (t/h)	73,2	87,7	86,8	86,2
Coluna de retificação B-B1 - 2,5 bar, (t/h)	50,0	59,9	59,1	58,7
Vapor para pré-tratamento EV <sup>1</sup> - 12,5bar, (t/h)	-	53,9	56,7	58,4
<b><i>Em função da cana processada</i></b>				
Esterilização do mosto - 6 bar, (kg/t cana)	51,4	78,4	76,7	75,8
Desidratação, coluna extrativa - 6 bar, (kg/t cana)	23,8	27,8	27,4	27,3
Desidratação, coluna de recuperação - 6 bar, (kg/t cana)	8,6	10,0	9,9	9,8
Sistema de evaporação - 2,5 bar, (kg/t cana)	170,6	170,7	170,7	170,7
Coluna de destilação A - 2,5 bar, (kg/t cana)	146,4	175,4	173,7	172,3
Coluna de retificação B-B1 - 2,5 bar, (kg/t cana)	100,0	119,7	118,2	117,4
Vapor para pré-tratamento EV <sup>1</sup> - 12,5bar, (kg/t cana)	-	107,8	113,4	116,8
Total (kg/t cana)	500,9	689,8	690,0	690,2
Aumento de vapor (kg/t cana)	-	188,9	189,1	189,3
Aumento de vapor (%)	-	37,7	37,7	37,8
Aumento de vapor (kg/kg bagaço para hidrólise)		1,0	0,9	0,9

A Tabela 5.14 apresenta a geração e consumo de energia elétrica no sistema para os casos que consideram a concentração do licor de glicose por sistema de membranas.

Tabela 5.14: Geração e consumo de energia elétrica no sistema- Considerando concentração do licor de glicose por sistema de membranas

	<b>Caso II</b>	<b>Caso III</b>	<b>Caso IV</b>
<b><i>Geração</i></b>			
Geração nas turbinas, (kW)	39 204	38 993	38 970
Consumo das bombas do sistema de cogeração, (kW)	1 181	1 183	1 093
Potência elétrica disponível ciclo Rankine (kW)	38 023	37 811	37 876
<b><i>Consumos</i></b>			
Processo convencional, (kW)	6000	6000	6000
<b><i>Processamento palha</i></b>			
Triturador palha, (kW)	3191,7	3191,7	3191,7
Transportadores + ventiladores, (kW)	529,2	529,2	529,2
<b><i>Hidrólise</i></b>			
Alimentador de bagaço para reator pré-tratamento, (kW)	45,0	47,3	48,7
Transportador de bagaço até calha, (kW)	10,5	10,9	11,1
Lavagem xiloses - separador celulignina, (kW)	2115,0	2226,4	2293,1
Bomba alimentação reator hidrólise, (kW)	44,3	28,1	22,7
Agitadores dos reatores de hidrólise, (kW)	11007,7	7237,9	5880,8
Separador torta lignina, (kW)	303,6	197,3	161,2
Prensa torta lignina, (kW)	1168,8	1327,0	1431,2
Transportador torta de lignina, (kW)	5,3	5,7	5,9
Bomba de licor de glicose BG1, (kW)	926,0	558,0	429,7
Bomba de licor de glicose concentrado, (kW)	6,9	6,5	6,2
<b><i>Consumos</i></b>			
Total Hidrólise, (kW)	15 633	11 645	10 291
Total Hidrólise + processamento palha (kW)	19 354	15 366	14 012
Total, (kW)	25 354	21 366	20 012
Total Hidrólise (kWh/t bagaço hidrólise)	159,6	112,9	96,9
Total, (kWh/t cana)	50,7	42,7	40,0

Pode ser observado nesta tabela que a energia gerada no ciclo Rankine esta na faixa de 38 MW para todos os casos. Este valor é menor que os respectivos valores apresentados na Tabela 5.10 (Casos que consideram a concentração do licor de glicose por sistema de evaporação), isto devido à menor quantidade de vapor que passa nas turbinas.

O consumo de energia elétrica no processamento da palha não teve variação uma vez que a quantidade de palha processada em todos os casos foi a mesma. Em relação ao consumo de energia elétrica no processo de hidrólise foi observado um incremento em todas as operações, isto devido à maior quantidade de bagaço para hidrólise que esta sendo processado.

Foi observado também um aumento significativo do consumo da bomba de licor de glicose não concentrado, isto devido à elevada pressão de operação, na faixa de 28-30 bar (GUL, 2011).

O consumo total de energia elétrica em kWh/t de cana diminui com o aumento da concentração de sólidos, isto devido à menor quantidade de licor de glicose concentrado e o menor volume nos reatores de hidrólise o que se traduz em um menor consumo de energia de agitação. O volume total de reatores de hidrólise para estes novos casos resultaram 36436 m<sup>3</sup>, 23676 m<sup>3</sup> e 19346 m<sup>3</sup> para os casos II, III e IV, respectivamente

A média do consumo de energia elétrica total (processo convencional + hidrólise) resultou 35,7 kWh/t de cana para os casos onde foi adotada a concentração do licor de glicose por evaporação e 44,5 kWh/t cana para os casos onde foi adotada a concentração do licor de glicose por membranas. Estes valores resultaram um pouco maiores dos que os adotados por Dias et al. (2010a) e os indicados por Leite et al. (2009).

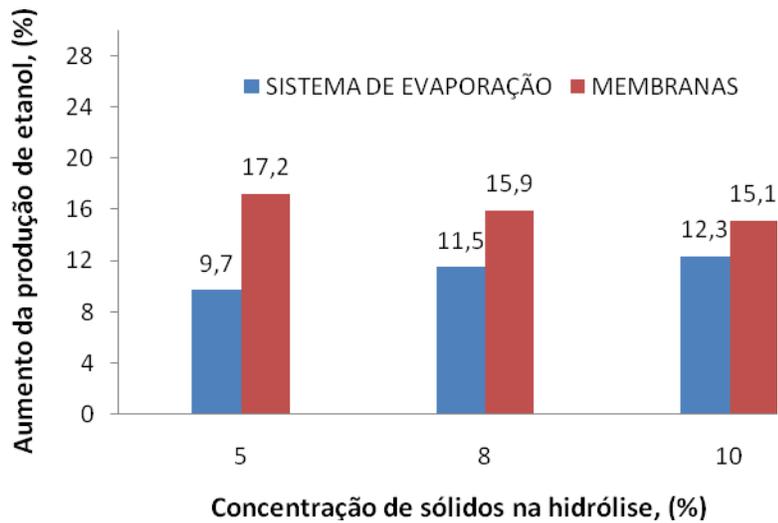


Figura 5.7: Aumento na produção de etanol (%) para os casos avaliados

A Figura 5.7 apresenta graficamente os resultados no aumento da produção de etanol para todos os casos avaliados. Pode ser observado que para todos os casos que consideraram a concentração do licor de glicose por membranas, o aumento na produção de etanol resultou maior em comparação aos casos onde foi considerada a concentração com sistema de evaporação. Isto resultou devido a que, nos casos que consideraram membranas, onde há diminuição do consumo de energia elétrica, uma maior quantidade de bagaço podia ser destinada para o processo de hidrólise.

A Figura 5.8 apresenta graficamente os resultados da energia elétrica excedente para os casos avaliados. Pode ser observado que em todos os casos onde foi considerada a concentração do licor de glicose com sistema de evaporação o excedente de eletricidade resultou maior em comparação ao caso base. Por outro lado, o excedente de energia elétrica nos casos onde foi considerada a concentração por membranas resultou menor ao excedente registrado no caso base. Isto devido ao maior consumo de vapor nos casos que consideraram concentração por sistema de evaporação e à concepção do sistema de cogeração adotado (sistema de cogeração com turbinas de contrapressão).

Assim, os casos que consideraram membranas se apresentaram vantajosos para a produção de etanol, por outro lado, se apresentaram desvantajosos se é considerada a produção de excedentes de energia elétrica. Inversamente, sistemas que consideraram sistema de evaporação se apresentaram vantajosos para a produção de excedentes de energia elétrica, mas desvantajosos para a produção de etanol.

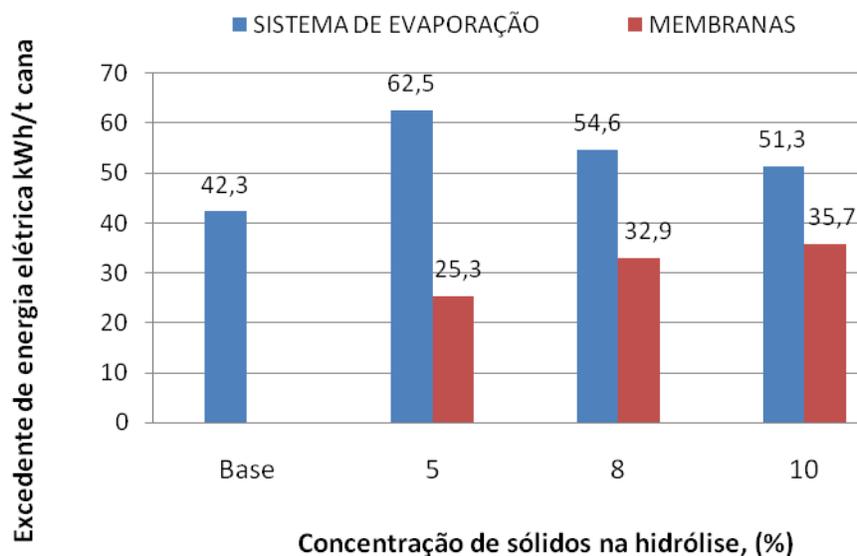


Figura 5.8: Excedente de energia elétrica para os casos avaliados (kWh/t cana)

A Figura 5.9, apresenta o balanço do bagaço em kg/t cana para os casos que consideraram concentração do licor de glicose em sistema de evaporação. Pode ser observado um significativo aumento em relação ao aumento do conteúdo de sólidos na hidrólise.

A Figura 5.10 apresenta o balanço de bagaço para para os casos onde foi adotado o sistema de concentração de membranas. Neste gráfico pode ser observado um aumento menos significativo da quantidade de bagaço para hidrólise em relação ao aumento na concentração de sólidos na hidrólise. O bagaço total produzido no sistema de extração em todos os casos foi 276,6 kg/t de cana, segundo os resultados obtidos no capítulo 4 deste trabalho.

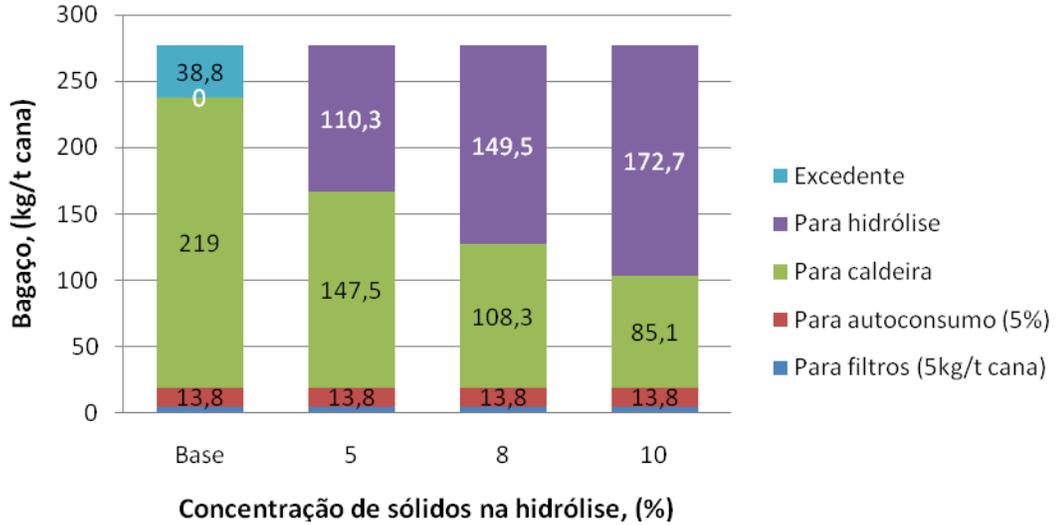


Figura 5.9: Balanço de bagaço (kg/t cana) para o os casos de concentração de licor de glicose em sistema de evaporação

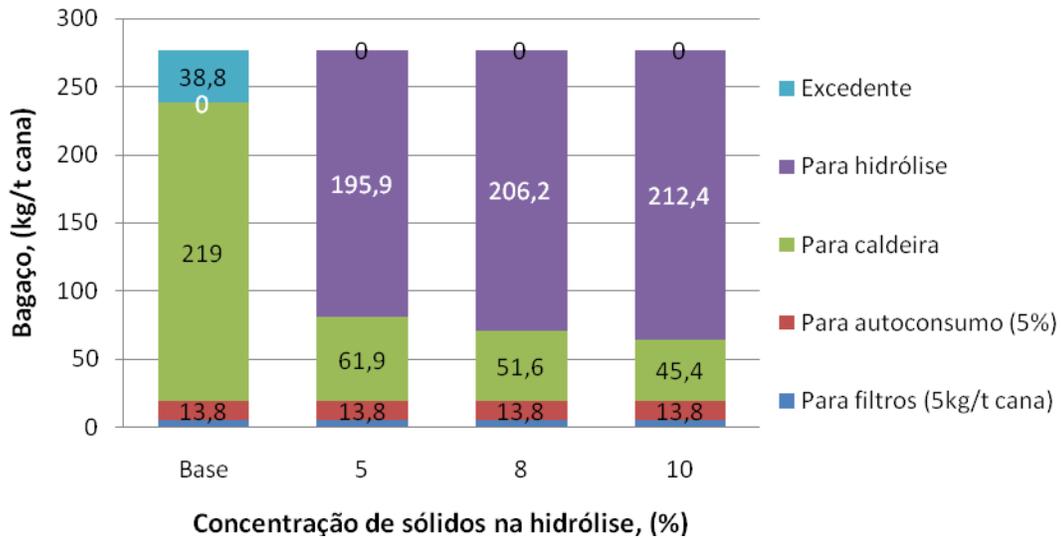


Figura 5.10: Balanço de bagaço (kg/t cana) para o os casos de concentração de licor de glicose em sistema de membranas

Na literatura existem outros estudos de avaliação do potencial de aumento de produção de etanol através da introdução do processo de hidrólise. Walter e Ensinas (2010), em uma análise preliminar da integração do processo de hidrólise enzimática à destilaria convencional, indicaram

um aumento na produção de etanol de 25,6% em comparação ao processo de produção convencional sem hidrólise. Uma vez que estes autores consideraram um cenário futuro em 2025, eles consideraram que hexoses (glicose) e pentoses (xiloses) seriam convertidas em etanol maximizando a eficiência do processo. Este aumento na produção de etanol resultou maior em comparação aos valores encontrados no presente trabalho, isto uma vez que no presente estudo só foi considerada a fermentação das hexoses em razão da fermentação de xilose não ter sido considerada como um processo comercial ainda.

Com a finalidade de fornecer a energia necessária para o processo, Walter e Ensinas (2010) consideraram que 50% de toda a palha disponível é levada para a usina. Além disso, era necessário queimar parte do bagaço (24%) assim como a lignina produzida no processo de hidrólise.

Em outro estudo, Dias et al. (2009) indicam um incremento de 18,3% e 20,8% na produção de etanol anidro considerando um sistema de produção com destilação convencional e outro com destilação duplo efeito, respectivamente. Estes autores consideram bagaço de cana como matéria prima e o processo Organosolv com ácido diluído para o processo de hidrólise, o qual consiste em três etapas: pré-hidrolise da hemicelulose, deslignificação com solvente orgânico (Organosolv) e hidrólise da celulose. Apesar de Dias et al. (2009) terem analisado um processo diferente (uma vez que utiliza um catalisador ácido em lugar de um enzimático), o elevado aumento na produção de etanol foi obtido devido à integração térmica, baseada na análise Pinch-Point, realizada naquele estudo, minimizando assim o consumo de utilidades externas quentes e frias. Estes autores consideraram também o uso da torta de lignina e da palha (50% do total disponível), assim como uma parte do bagaço para satisfazer os requerimentos energéticos do processo.

Leite et al. (2009) realizaram um estudo prospectivo do processo de produção de etanol por hidrólise enzimática junto a uma destilaria convencional, avaliando cenários para o 2015 e 2025. Os resultados deste estudo indicaram um aumento na produção de etanol decorrente do processo de hidrólise de 12,2% e 25,6% para os anos 2015 e 2025, respectivamente. Os excedentes de bagaço e palha em termos de bagaço equivalente considerados no estudo foram 47,5% e 76,03%

para os cenários dos anos 2015 e 2025. O cenário do ano 2015 não considera a fermentação de pentoses (xilose), mas considera um sistema de destilação de múltiplo efeito e peneiras moleculares para a desidratação do etanol. A concentração de vinhaça também foi considerada por estes autores sendo a razão final de vinhaça produzida de  $5 \text{ m}^3/\text{m}^3$  de etanol.

Seabra et al. (2010b) realizaram uma avaliação técnico-econômica para a conversão termoquímica e bioquímica dos resíduos da cana-de-açúcar, considerando unidades de produção adjacentes às usinas de cana-de-açúcar no Brasil. O modelo assumido por estes autores considera que somente o excedente de bagaço das usinas seria utilizado como matéria prima para a conversão, enquanto 40% da palha disponível no campo seria recuperada e utilizada como combustível suplementar na usina. Na abordagem destes autores foi considerada a integração de usinas em clusters de produção, com a finalidade de incrementar a disponibilidade de biomassa lignocelulósica para o processo (clusters de duas ou três usinas com similares características e próximas uma da outra). Assim, estes autores consideram um primeiro caso com a planta de conversão adjacente integrada a duas usinas e um segundo caso com a planta integrada a três usinas. A produção adicional de etanol anidro no estudo de Seabra et al. (2010) foi 33 l/t de cana-de-açúcar pela rota de conversão bioquímica (hidrólise enzimática).

A rota de produção adotada por Seabra et al. (2010b) considerou um pré-tratamento com vapor e catalisador ácido sulfúrico diluído a alta temperatura e curto tempo de residência, a neutralização de todo o material pré-tratado com amônia e a hidrólise enzimática integrada ao processo de co-fermentação usando o organismo *Zymomonas mobilis*. Foi assumido que os resíduos de lignina foram recuperados e queimados para a geração de vapor.

Dias et al. (2010a) realizaram também um estudo do potencial de aumento de produção de etanol decorrente da inserção do processo de hidrólise enzimática nas destilarias convencionais. Os resultados destes autores mostraram incrementos na produção de etanol na faixa de 15,9% a 30% (14,7 l/t cana a 27,82 l/t cana) para os casos que consideraram pré-tratamento por explosão a vapor. Os maiores aumentos na produção de etanol resultaram para pré-tratamento por explosão a vapor, 15% de concentração de sólidos e 72h de tempo de reação de hidrólise. Estes valores

resultaram maiores aos obtidos neste estudo uma vez que estes autores consideraram uma redução no consumo de vapor do processo devido à integração térmica.

### **5.5 Considerações adicionais**

A produção total de etanol anidro nos casos que consideram hidrólise enzimática, apresentou resultados modestos em comparação a outros estudos da literatura, por esta razão é necessário melhorar o desempenho energético da planta assim como praticar a integração energética entre as correntes do processo, com a finalidade de reduzir o consumo de utilidades quentes e frias e obter uma maior quantidade de bagaço disponível para o processo de hidrólise.

Este estudo partiu de uma destilaria com tecnologia de produção média e um processo de produção de etanol por hidrólise enzimática baseado numa proposta conservadora, assim, em parte, os resultados modestos se devem a este fato.

## 6 INTEGRAÇÃO TÉRMICA DO PROCESSO APLICANDO O MÉTODO PINCH-POINT

O termo Integração de Processos (IP) surgiu nos anos 80 e tem sido extensivamente utilizado desde os anos 90 para descrever certas atividades orientadas para um sistema, no contexto dos processos químicos. Este termo pode assumir diversos significados. Ele pode ser aplicado para um simples trocador de calor que recupera energia de uma corrente de produto em um processo, a recuperação de calor rejeitado de uma turbina a gás, a operação ótima de um reator, a integração de um número de unidades de produção em uma refinaria de petróleo ou a integração completa de um complexo industrial (GUNDERSEN, 2000).

Segundo Gundersen (2000), as três principais ferramentas para os métodos de Integração de Processos são as *regras heurísticas* (experiência) sobre projeto e economia, os conceitos da *termodinâmica* e a utilização de técnicas de *otimização* matemática. Existe uma interação/interseção significativa entre os vários métodos de IP e a tendência hoje é que eles utilizem as três ferramentas mencionadas.

Dentre os métodos hoje consagrados, é válido dizer que a *Análise Pinch* e a *Análise de Exergia* são métodos com base na termodinâmica. A *Análise Hierárquica de Sistemas* utilizando a *Base de Conhecimentos* é uma abordagem baseada em regras heurísticas, com a habilidade de tratar conhecimentos qualitativos ou difusos. Por outro lado, as técnicas de *Otimização* podem ser divididas em *Métodos Determinísticos* (Programação Matemática) e *Métodos Não-determinísticos* (Métodos de Busca Estocástica como Algoritmo Genético).

### 6.1 O método Pinch Point

O método “Pinch-Point”, ou tecnologia “Pinch” é visto como uma forma de se aplicar simultaneamente a 1<sup>ra</sup> e 2<sup>da</sup> leis da termodinâmica (LINNHOFF et al., 1982; LINNHOFF; HINDMARSH, 1983). Utiliza-se de uma representação gráfica da temperatura e entalpia através de combinações das correntes quentes e frias da planta térmica, permitindo obter o mínimo

requerimento de energia das utilidades externas necessárias ao processo e indicando também em que direção pode-se produzir uma troca de calor espontânea (CHRISTODOULOU, 1996).

### 6.1.1 Construção de Curvas Compostas

Segundo Westphalen (1999), um processo químico é constituído por um conjunto de correntes quentes e frias. Cada corrente é caracterizada pela sua temperatura inicial ( $T_i$ ), final ( $T_f$ ) e a carga térmica ( $\Delta H$ ). Assim, a equação (6.1) permite o cálculo da capacidade calorífica ( $CP$ ) da corrente:

$$CP = \frac{\Delta H}{(T_f - T_i)} \quad (6.1)$$

As correntes do processo podem então ser representadas em um diagrama temperatura-entalpia, sendo que a posição de cada corrente no eixo de entalpias é livre. O procedimento a seguir explica como é efetuada a construção de uma curva composta a partir de duas correntes frias, considerando os dados da Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Correntes frias

Corrente	Ti (°C)	Tf (°C)	CP(kW/°C)	$\Delta H$
1	30	80	1	50
2	50	100	2	100

No intervalo de temperatura entre 30 a 50°C apenas a corrente 1 requer  $1 \times (50-30) = 20$  kW de aquecimento.

No intervalo de 50 a 80°C, a corrente 1 requer  $1 \times (80-50) = 30$  kW e a corrente 2 requer  $2 \times (80-50) = 60$  kW. Conclui-se, então, que o processo completo requer no intervalo de temperatura entre 50 e 80°C uma carga térmica de aquecimento de 90 kW. Pode-se interpretar que neste intervalo de temperaturas o processo se comporta como se fosse constituído de apenas uma corrente com uma capacidade calorífica igual a  $1+2 = 3$  kW/°C (WESTPHALEN, 1999).

O mesmo procedimento é repetido para os outros intervalos de temperatura, tendo como resultado a curva composta fria apresentada na Figura 6.1.

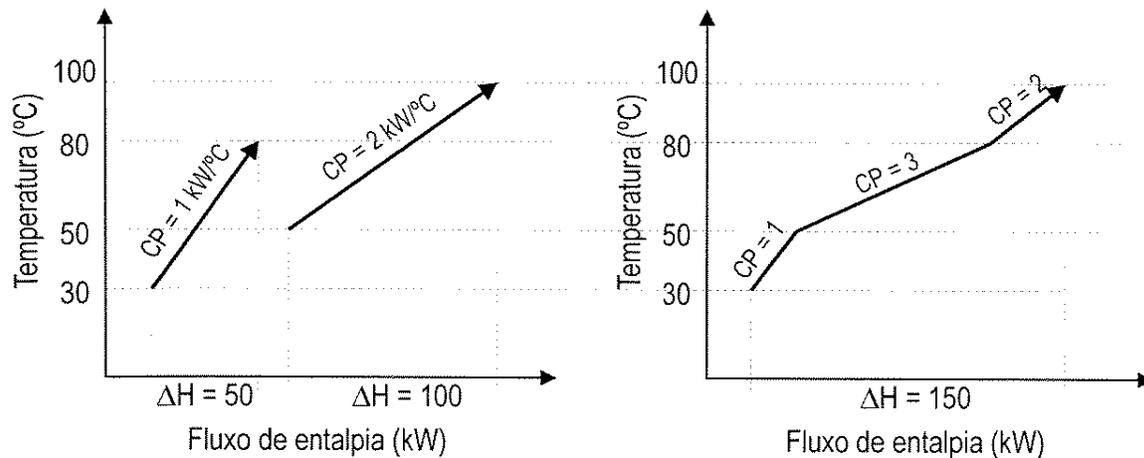


Figura 6.1: Construção da curva composta fria. Fonte: Westphalen (1999).

De forma análoga, pode-se traçar a curva composta quente a partir das diversas correntes quentes que constituem o processo. Uma vez que a posição destas curvas é livre no eixo de entalpias, a posição relativa entre estas curvas fica indeterminada. Assim, é necessário adotar um valor da diferença mínima de temperatura ( $\Delta T_{\min}$ ). Esta grandeza representa a menor diferença de temperatura que qualquer trocador de calor da rede poderá apresentar e seu valor é determinado através de considerações econômicas.

As duas curvas compostas devem ser aproximadas até que a distância mínima entre estas, medida no eixo de temperaturas, seja a diferença mínima  $\Delta T_{\min}$ . O ponto onde as curvas apresentam a menor distância é denominado de ponto Pinch. A Figura 6.2 apresenta as curvas compostas quente e fria e a menor distância de aproximação (ponto Pinch).

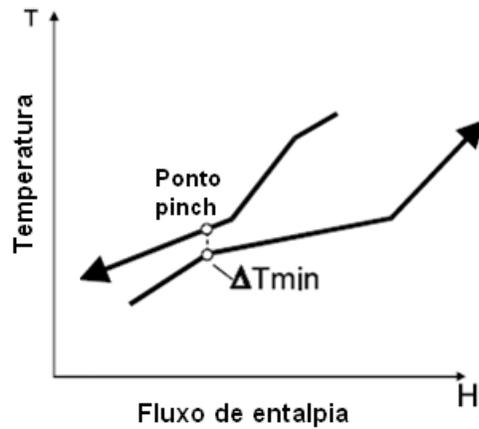


Figura 6.2: Curvas compostas, quente e fria

A região onde as curvas compostas estão sobrepostas indica a máxima possibilidade de integração energética entre as correntes do processo. Esta região está representada na Figura 6.3. A região onde a curva composta fria não está sobreposta pela curva composta quente indica a necessidade de aquecimento externo fornecido por utilidades quentes. De maneira análoga para a curva composta quente pode se identificar o consumo de utilidades frias. Estes consumos correspondem à situação de integração energética máxima e por isso são chamados de metas de energia.

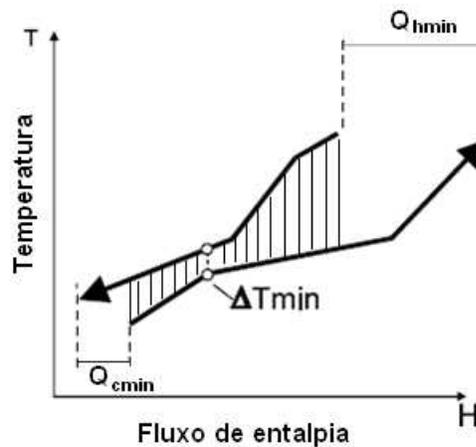


Figura 6.3: Metas de energia:  $Q_{cmin}$  e  $Q_{hmin}$

Assim, a determinação das metas de consumo de utilidades (metas de energia) é efetuada a partir do conhecimento das correntes do processo, sem a necessidade do projeto de nenhum equipamento de troca térmica (WESTPAHLEN, 1999; ENSINAS, 2008).

### 6.1.2 Regras do Pinch

O ponto Pinch divide o processo em duas partes independentes, do ponto de vista do balanço térmico (Figura 6.4). A região acima do ponto Pinch, incluindo o consumo de utilidades quentes se encontra balanceada, isto é, as necessidades de aquecimento e resfriamento estão todas supridas. No caso de ter alguma troca de calor de uma corrente quente acima do ponto Pinch com uma utilidade fria, esta região não estará mais em equilíbrio e, conseqüentemente, precisará de uma quantidade de calor adicional proveniente da utilidade quente. De maneira análoga, o uso de utilidade quente abaixo do ponto Pinch terá como conseqüência um consumo maior de utilidade fria.

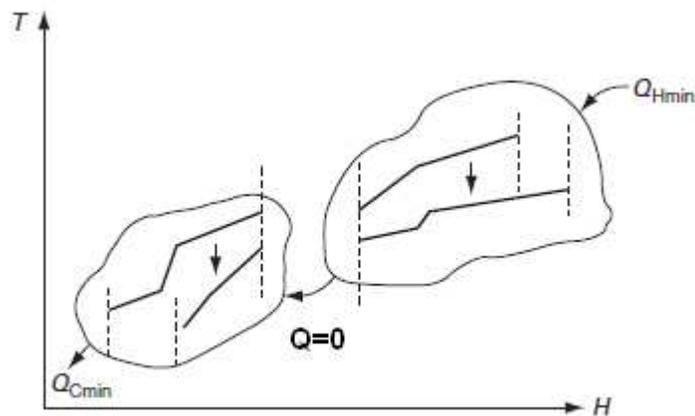


Figura 6.4: Divisão do processo pelo ponto Pinch

Seguindo este mesmo raciocínio, a integração de calor entre uma corrente quente acima do ponto Pinch com uma corrente fria abaixo do ponto Pinch também perturbará o balanço térmico destas regiões, requerendo consumos adicionais de energia em relação às metas.

Assim, estes princípios podem ser resumidos nas seguintes regras da Análise Pinch:

- Não utilizar utilidades frias acima do ponto Pinch
- Não utilizar utilidades quentes abaixo do ponto Pinch
- Não cruzar calor pelo ponto Pinch

O cumprimento destas regras durante o projeto da rede de trocadores de calor garantirá que as metas de energia sejam atingidas. Por outro lado, estas regras também auxiliam na identificação de quais trocadores de calor devem ser modificados na melhoria de um processo já existente.

### 6.1.3 Algoritmo “Problem Table”

O procedimento gráfico descrito no item anterior pode ser substituído por um algoritmo denominado “Problem Table”. Este algoritmo, publicado em detalhe por Linnhoff et al. (1982), permite o cálculo das metas de energia e a localização do ponto Pinch. Para exemplificar o algoritmo serão utilizados os dados da Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Dados para quatro correntes de processo.

Corrente	Ti (°C)	Tf (°C)	CP (kW/°C)
1. Fria	20	135	2
2. Quente	170	60	3
3. Fria	80	140	4
4. Quente	150	30	1,5

Fonte: Kemp (2007)

**Passo 1.** Definir intervalos de temperatura nos quais as correntes quentes e frias do processo podem trocar calor entre si. Para uma diferença mínima de temperatura estabelecida a priori, as temperaturas de cada intervalo são determinadas somando-se um valor de  $\Delta T_{\min}/2$  para as correntes frias e subtraindo-se  $\Delta T_{\min}/2$  para as temperaturas das correntes quentes.

A Figura 6.5 apresenta o gráfico com as correntes e os intervalos de temperatura definidos.

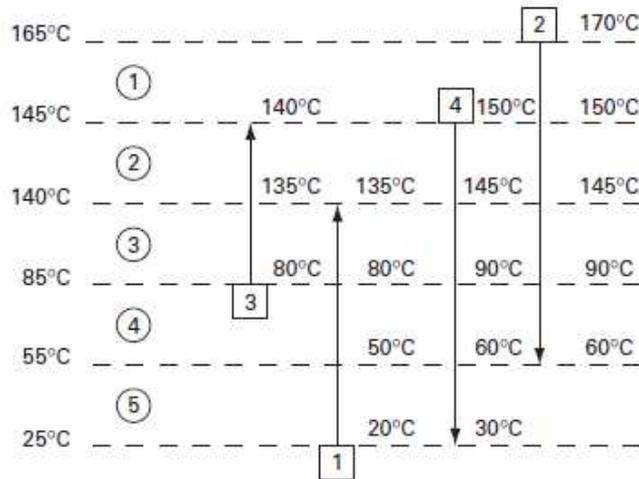


Figura 6.5: Correntes e intervalos de temperatura

**Passo2.** Calcular o balanço de entalpia em cada intervalo, verificando se este balanço resulta em um excesso ( $\Delta H > 0$ ) o déficit ( $\Delta H < 0$ ) de calor (Tabela 6.3).

Tabela 6.3: Balanço de entalpia em cada intervalo

Intervalo i	$T_i$ (°C)	$T_{i+1}$ (°C)	$T_i - T_{i+1}$ (°C)	$\Sigma CP_{quente} - \Sigma CP_{fria}$ (kW/°C)	$\Delta H$ (kW)	Resultado
1	165	145	20	+3,0	+60	Excesso
2	145	140	5	+0,5	+2,5	Excesso
3	140	85	55	-1,5	-82,5	Déficit
4	85	55	30	+2,5	+75	Excesso
5	55	25	30	-0,5	-15	Déficit

**Passo 3.** Cálculo da cascata térmica determinando o fluxo de calor através dos intervalos de temperatura iniciando o primeiro intervalo com uma entrada de calor igual a zero ( $Q_{cas,i} = 0$  para  $i=0$ )

$$Q_{cas,i} = Q_{cas,i-1} + \Delta H_i$$

**Passo 4.** Identificar o maior valor negativo e atribuir este valor ao consumo mínimo de utilidade quente ( $Q_{hmin}$ ).

**Passo 5.** Recalcular os fluxos de calor da cascata térmica. O valor do consumo mínimo de utilidade fria ( $Q_{\text{cmin}}$ ) é obtido a partir do fluxo de calor que deixa o último intervalo de temperatura. A posição do ponto Pinch é identificada pela temperatura na qual o fluxo de calor é igual a zero (Figura 6.6).

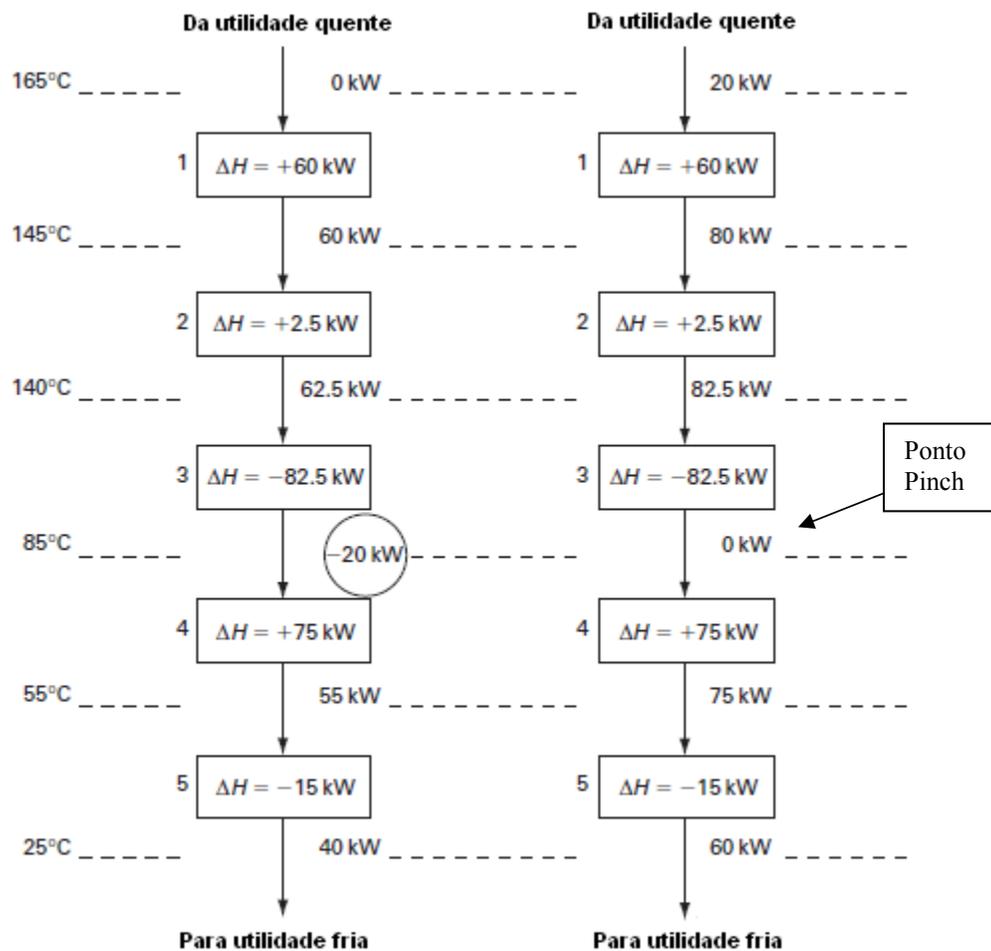


Figura 6.6: Cascata térmica: Inicial e recalculada

#### 6.1.4 Grande Curva Composta GCC

A Grande Curva Composta (GCC) é outra ferramenta de grande importância na Análise Pinch. Este diagrama tem como eixos a “temperatura deslocada” e o fluxo de entalpia. A “temperatura deslocada” corresponde à representação das correntes quentes com temperaturas

deslocadas por  $-\Delta T_{\min}/2$  e as correntes frias deslocadas por  $+\Delta T_{\min}/2$ . Utiliza-se o símbolo  $T^*$  para a representação da “temperatura deslocada”. Para a construção da GCC montam-se primeiro as curvas compostas trocando o eixo de temperatura pela “temperatura deslocada”. Isto faz com que no ponto Pinch as curvas compostas, quente e fria, se encostem. Finalmente, as distâncias entre estas duas curvas são tomadas no eixo de entalpias e colocadas em um gráfico em função da temperatura deslocada, com o que se obtém a GCC. A Figura 6.7 apresenta a construção da GCC.

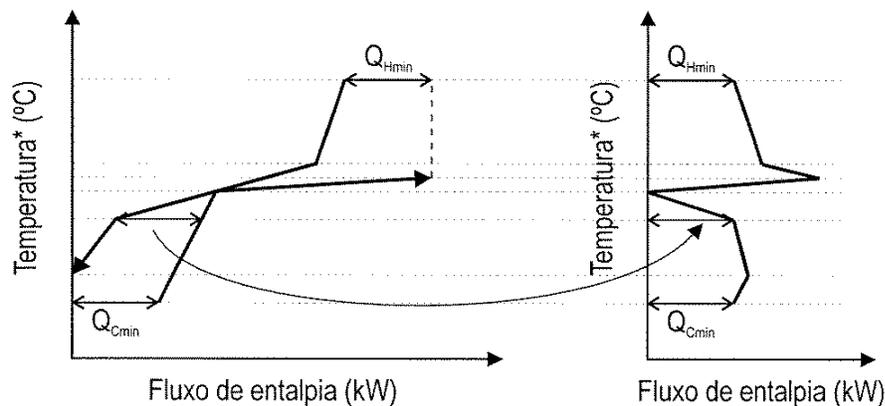


Figura 6.7: Construção da GCC. Fonte: Westphalen (1999)

A partir dos resultados do algoritmo “Problem Table”, a construção da GCC pode ser realizada diretamente. Este diagrama representa as necessidades de aquecimento ou resfriamento de um processo em função do nível de temperatura. Por exemplo, se em um trecho do diagrama, a linha é decrescente (derivada negativa), isto pode ser interpretado como uma faixa de temperatura onde existe um excesso de calor no processo que deve ser “cascadeado” para um nível inferior de temperatura ou para a utilidade fria. No caso em que a linha seja crescente (derivada positiva), existe um déficit de calor no processo que deve ser suprido com calor proveniente de uma região de temperatura mais alta ou da utilidade quente.

Uma primeira aplicação da GCC é a seleção do nível de utilidades (que é uma função da temperatura da utilidade). No caso de ser usado de vapor de água como fluido de trabalho, a GCC permite a seleção do nível de pressão de vapor de aquecimento mais apropriado para cada trecho do processo. Outra aplicação inclui a integração de ciclos combinados de calor e potência, assim como a integração de ciclos de refrigeração ou bombas de calor (WESTPHALEN, 1999).

### 6.1.5 Integração energética de colunas de destilação, evaporadores e secadores

Equipamentos de separação tais como colunas de destilação, evaporadores e secadores, na sua maioria, são grandes consumidores de energia térmica. A Análise Pinch oferece também ferramentas que permitem a integração ótima destes equipamentos com o resto de um processo.

Em relação aos evaporadores, Kemp (2007) e Smith (2005) propõem uma representação gráfica própria nos diagramas temperatura (deslocada) – entalpia; um efeito de evaporação pode ser representado por um retângulo segundo apresentado na Figura 6.8a. Na Figura 6.8b observa-se um evaporador de dois efeitos onde a temperatura deslocada do vapor vegetal do primeiro efeito coincide com a operação do segundo efeito. Na Figura 6.8c tem-se um evaporador de três efeitos, enquanto a Figura 6.8d apresenta um evaporador de três efeitos com extração de vapor (sangrias).

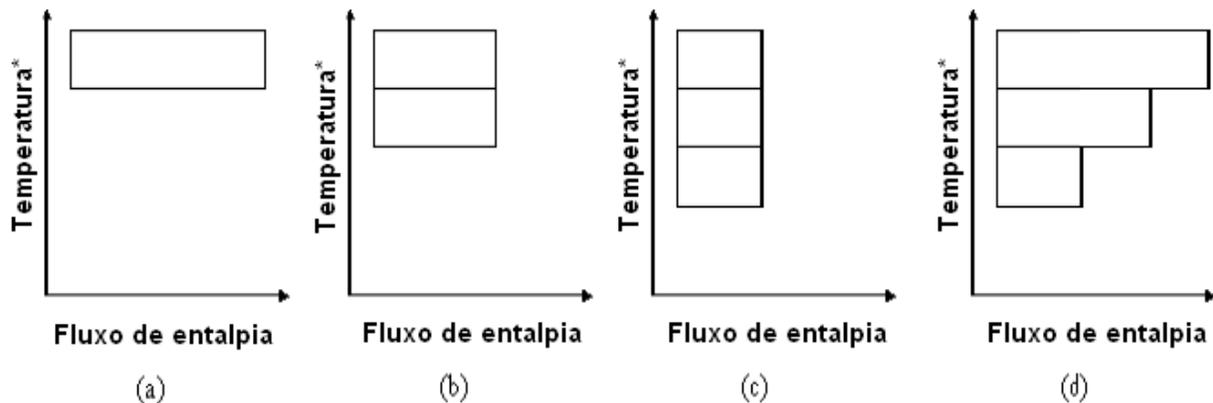


Figura 6.8: Representação de evaporadores no diagrama T-H: (a) Um efeito, (b) Dois efeitos, (c) Três efeitos, (d) Três efeitos com extração. Fonte: Westphalen (1999); Westphalen e Wolf Maciel (2000)

Kemp (1986), citado por Westphalen (1999), explica que a integração energética de um evaporador com o resto do processo é obtida quando a “caixa” que representa o evaporador consegue se “acomodar” dentro do diagrama de cascata de um processo tal como é apresentado na Figura 6.9.

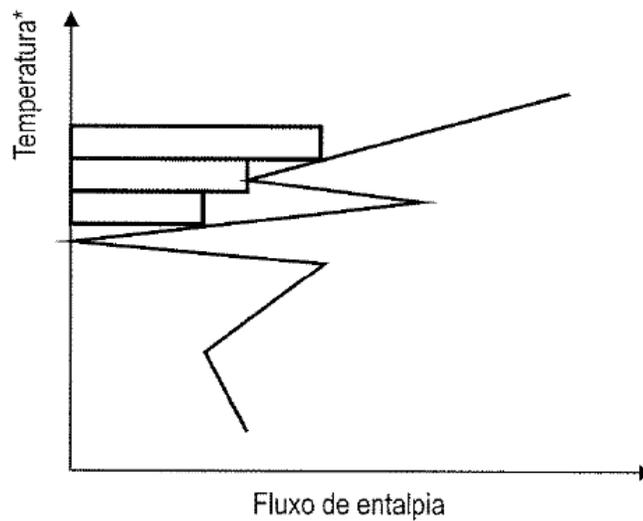


Figura 6.9: Integração energética de evaporadores. Fonte: Westphalen (1999)

Smith e Linnhoff (1998) estabelecem alguns critérios para o projeto de equipamentos de separação no contexto global de um processo. Os autores ressaltam que os separadores nunca devem ser otimizados como operações unitárias isoladas, devem ser projetados como partes integrantes de um processo.

## **6.2 Procedimento de integração energética do processo de produção de etanol por hidrólise enzimática ao processo convencional aplicando o método Pinch**

Para a integração energética do processo de hidrólise enzimática ao processo convencional, o software Aspen Plus ® foi utilizado para realizar os balanços de massa e energia do processo. Além do simulador foi utilizado o módulo Aspen Energy Analyser para a análise Pinch, e uma aplicação desenvolvida em Matlab para a integração gráfica do sistema de evaporação, e a determinação das sangrias de vapor vegetal apropriadas em cada estágio do sistema de evaporação.

### **Casos avaliados:**

Neste item do estudo dois casos foram avaliados. Estes foram denominados de casos V e VI:

Caso V. Processo convencional + hidrólise enzimática considerando 10% de concentração de sólidos no reator de hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de evaporação.

Caso VI. Processo convencional + hidrólise enzimática considerando 5% de concentração de sólidos no reator de hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de membranas.

Estes casos foram escolhidos uma vez que estes apresentaram um maior incremento na produção de etanol segundo o estudo apresentado no Capítulo 5 (sem considerar integração energética).

### **Procedimento para a Análise Pinch**

Devido à existência dos sistemas evaporação no processo, e visando a otimização das sangrias de vapor vegetal dos sistemas de evaporação (caldo e licor de glicose), a integração energética aplicando a Análise Pinch foi realizada em várias etapas. Estas são apresentadas a seguir.

**Passo 1.** Identificação das correntes do processo que podem ser adotadas para a integração energética excluindo o sistema de evaporação. Após a identificação das correntes tem-se a extração dos dados da simulação em Aspen Plus. Foram adotados como ponto de partida os resultados obtidos nas simulações sem integração energética apresentadas no Capítulo 5 deste estudo. A Tabela 6.4 apresenta as correntes adotadas e os dados iniciais para o Caso V.

Tabela 6.4: Correntes adotadas para a integração energética excluindo os sistemas de evaporação para o Caso V: Concentração de licor de glicose por sistema de evaporação e 10% de concentração de sólidos no reator de hidrólise

		Ti (°C)	Tf (°C)	H <sup>1</sup> (MW)
<b>Correntes quentes</b>				
H1	Caldo esterilizado	130	32	48,2
H2	Vinho fermentado	32	28	13,1
H3	Flegmaça	103,8	35	3,5
H4	Vinhaça	109,3	35	44,3
H5	Etanol anidro	78,3	35	9,7
H6	CVV – total	83,2	35	6,1
H7	Condensador coluna B-B1 (E1+E)	81,6	81,6	29,2
H8	Condensador coluna extrativa	78,3	78,3	8,4
H9	Condensador coluna D	85,1	35	33,8
H10	Vapor da explosão (pré-tratamento)	100,7	100	13,0
<b>Correntes frias</b>				
C1	Caldo tratamento	34,2	105	44,8
C2	Pré-aquecedor de caldo	98,1	115	2,8
C2	Caldo para esterilização	89	130	20,4
C3	Vinho centrifugado	31,2	90	38,7
C4	Refervedor coluna A	109,3	109,3	50,6
C5	Refervedor coluna B	103,4	103,8	34,6
C6	Refervedor coluna extrativa	112,1	137,1	7,8
C7	Refervedor coluna de recuperação	149,6	149,6	2,8
C8	Água hidrólise	25	50	6,9
C9	Pré-aquecedor de licor de glicose (HE-LI)	50	115	26,0
C10	Água de embebição	25	50	4,7

<sup>1</sup> Os valores do fluxo de entalpia são ponto inicial para o processo iterativo e correspondem aos resultados obtidos no Capítulo 5 deste estudo

São denominadas correntes quentes aquelas que devem ser resfriadas no processo e correntes frias aquelas que devem ser aquecidas. A extração de dados inclui: temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf) e calor trocado por cada corrente (fluxo de entalpia H).

Para o cálculo da quantidade de condensados de vapor vegetal CVV disponível, a vazão de água de lavagem do filtro rotativo e da água para preparação do leite de cal (uso direto de condensado de vapor vegetal) é descontada.

Para esta análise foi considerada a existência de um pré-aquecedor do licor de glicose prévio ao sistema de evaporação de licor.

Não foram consideradas correntes de água de resfriamento do condensador da coluna de recuperação de solvente (1330 kW) nem do resfriador de solvente na saída da coluna de recuperação (824 kW), devido a que estas correntes apresentam uma baixa carga térmica em comparação às outras.

Foi adotada uma perda de calor para o ar ambiente de 2%, assim, os fluxos de entalpia extraídos do simulador foram multiplicados por 1,02.

**Passo 2.** Obtenção das Curvas Compostas (CC) e da Grande Curva Composta (GCC) no Aspen Energy Analyser a partir dos dados extraídos no Passo1. Foi adotada uma diferença mínima de temperatura  $\Delta T_{\min}$  de 10°C para as correntes do processo.

As Figuras 6.10 e 6.11 apresentam respectivamente as CC e a GCC obtidas a partir dos dados do processo. Na Figura 6.11 pode ser observada a localização do ponto Pinch para as correntes do processo, o qual resultou em 95,7°C.

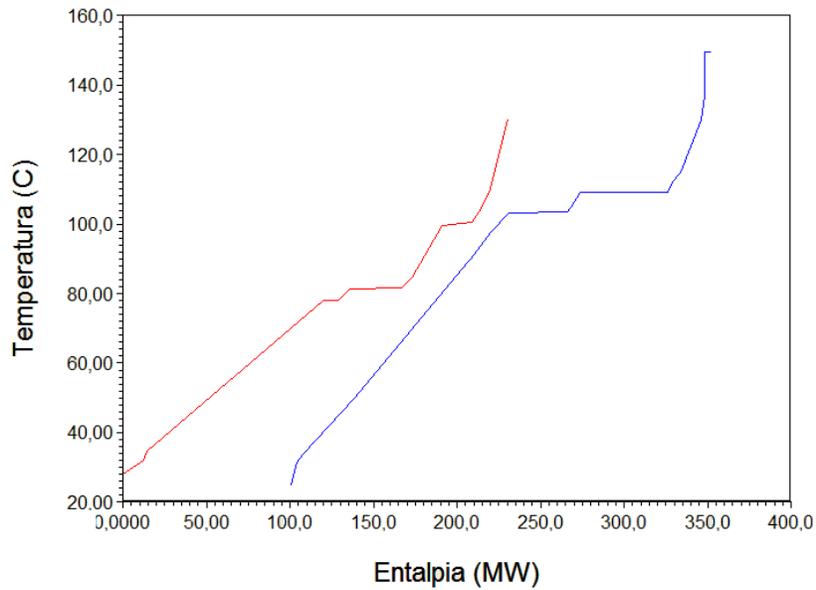


Figura 6.10: Curvas Compostas para as correntes do processo excluindo os sistemas de evaporação - Caso V. (Figura gerada no Aspen Energy Analyzer, 2011)

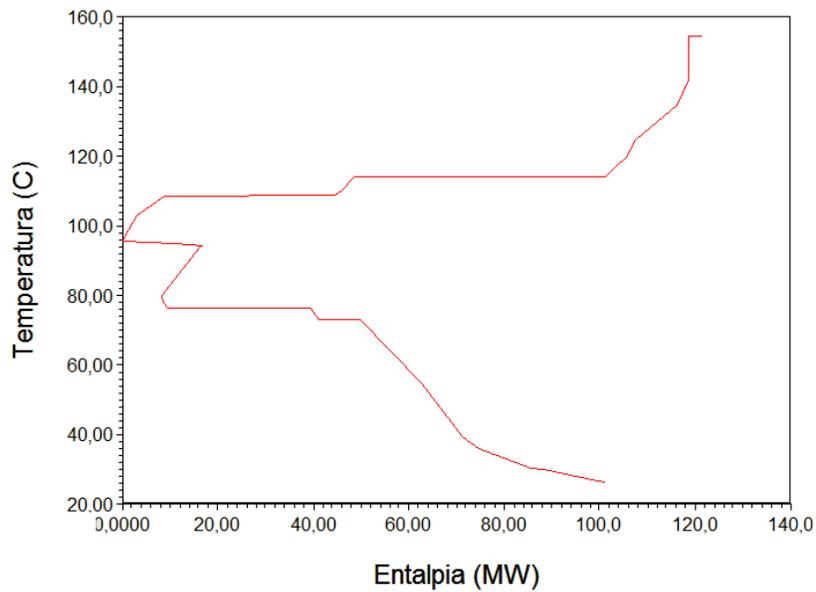


Figura 6.11: Grande Curva Composta para as correntes do processo excluindo os sistemas de evaporação - Caso V. (Figura gerada no Aspen Energy Analyzer, 2011)

**Passo 3.** Extrair os dados dos sistemas de evaporação de caldo e de licor de glicose. Estes dados correspondem às temperaturas de operação do sistema e os calores trocados em cada efeito considerando o valor das sangrias igual a zero.

**Passo 4.** Representação gráfica do sistema de evaporação junto à GCC do processo obtida no Passo 2. Para este fim foi desenvolvida uma aplicação em Matlab.

Foi adotada uma diferença mínima de temperatura  $\Delta T_{\min}$  de 4°C para as correntes do sistema de evaporação, segundo Dias et al. (2009).

Nesta etapa do procedimento são identificadas as possibilidades de integração dos sistemas de evaporação, tentando encaixar os efeitos do sistema de evaporação na GCC (WESTPHALEN, 1999).

Nesta etapa também é determinado o potencial das sangrias de vapor vegetal em cada estágio do sistema de evaporação segundo procedimento apresentado por Westphalen e Wolf Maciel (2000).

A Figura 6.12 apresenta o sistema de evaporação superposto à GCC do processo nos eixos temperatura deslocada e fluxo de entalpia.

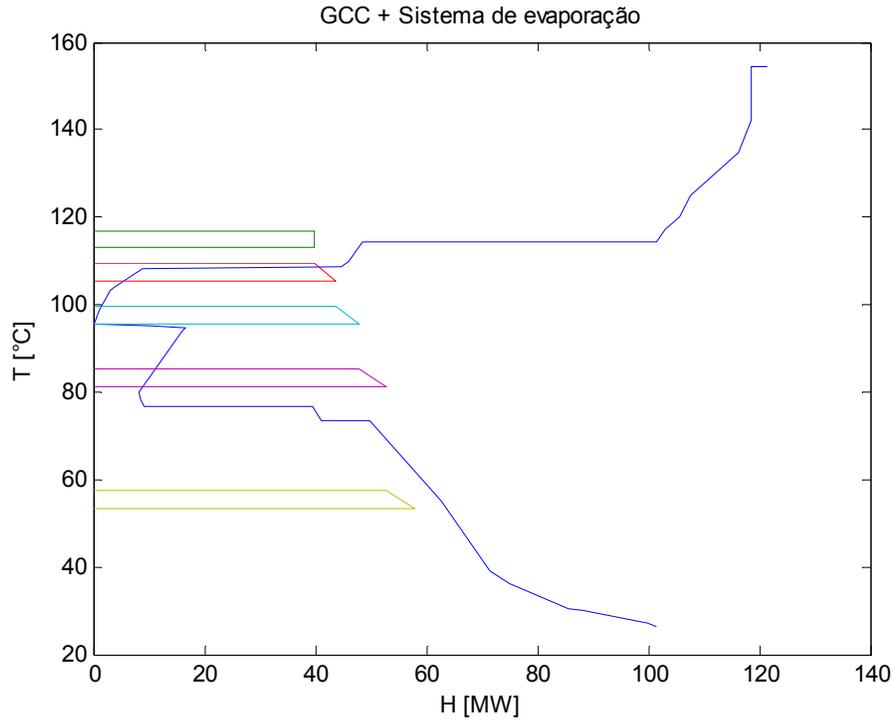


Figura 6.12: Sistema de evaporação superposto à GCC do processo – Caso V

A Figura 6.13 apresenta o potencial de sangrias de vapor vegetal. Nesta figura pode ser observado que nas condições de operação do sistema de evaporação só podem ser utilizadas sangrias de vapor vegetal do primeiro e segundo efeito acima do ponto Pinch. O uso de sangrias de vapor abaixo do ponto Pinch não foi considerado neste estudo.

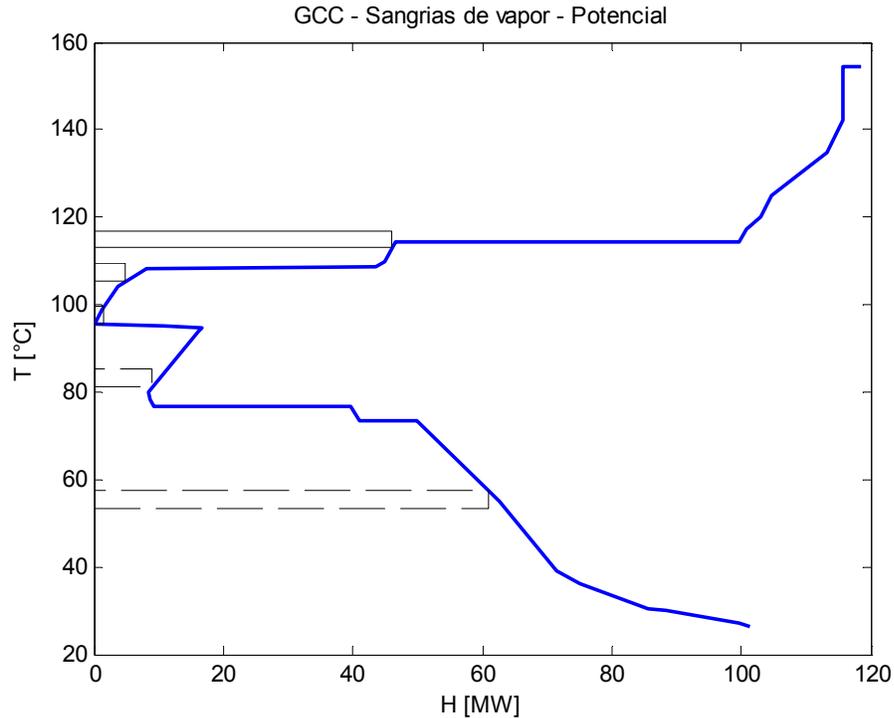


Figura 6.13: Potencial de sangrias de vapor vegetal – Caso V

**Passo 5.** Recálculo do sistema de evaporação considerando as sangrias de vapor vegetal obtidas no Passo 4. Devido a um maior uso do vapor vegetal (utilizando as sangrias) ter-se-á uma maior quantidade de condensados de vapor vegetal o que modificará, levemente, a GCC do processo.

**Passo 6.** Atualização do fluxo mássico de condensados de vapor vegetal CVV disponíveis para integração energética. Repetir os Passos 2,3,4 e 5.

**Passo 7.** Uma vez determinadas as sangrias de vapor vegetal apropriadas em cada estágio, e sendo recalculado o sistema de evaporação com estas sangrias, podem ser construídas as CC finais e a GCC final incluindo as correntes do sistema de evaporação.

A Figura 6.14 apresenta as CC finais para o Caso V, enquanto a Figura 6.15 apresenta a GCC.

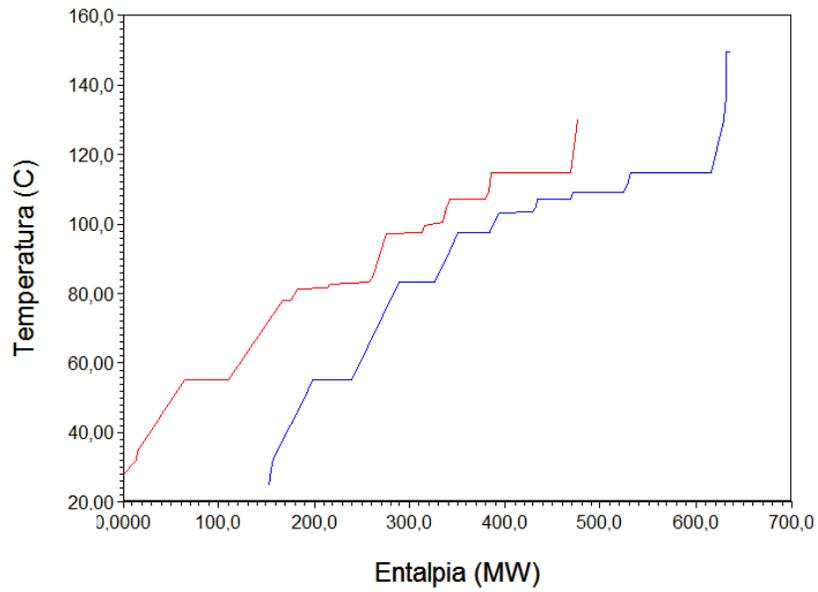


Figura 6.14: Curvas compostas finais para o Caso V

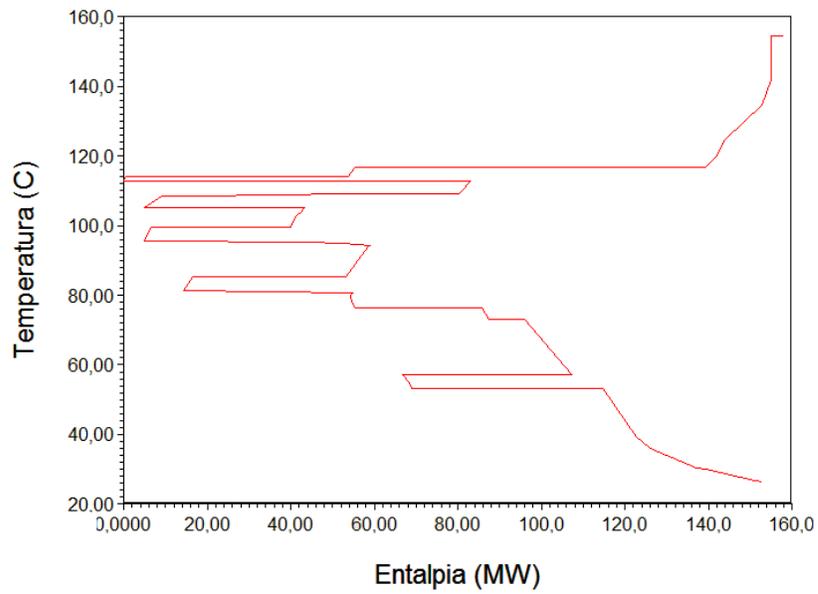


Figura 6.15: Grande Curva Composta final para o Caso V

A partir das GCC final podem ser obtidas as metas de consumo de utilidades quentes a 2,5 bar e 6 bar, e fria.

Pode ser observado que na Figura 6.15 o ponto Pinch mudou para 113°C

**Passo 8.** Atualizar na simulação em Aspen Plus os consumos de vapor do processo (2,5 bar e 6 bar) e recalculando o vapor gerado na caldeira.

**Passo 9.** Comparar o vapor gerado na caldeira recalculado como o inicial ou assumido. No caso do fluxo de vapor gerado recalculado ser menor do que o calculado anteriormente, uma maior quantidade de bagaço para o processo de hidrólise deve ser adotada. Realizar este procedimento até atingir a convergência.

### 6.3 Resultados e discussão

Do procedimento iterativo apresentado no item anterior foram obtidas: as quantidades de bagaço para hidrólise, as metas de consumo de energia e as sangrias de vapor vegetal otimizadas para os casos V e VI. A quantidade de bagaço para hidrólise para o caso V e VI resultou 119,9 t/h e 128,9 t/h, respectivamente.

As cargas térmicas finais de cada corrente do processo para o Caso V e VI são apresentadas na Tabela 6.5

Tabela 6.5: Cargas térmicas finais para cada corrente do processo para os casos V e VI

		Ti (°C)	Tf(°C)	Caso V H(MW)	Caso VI H(MW)
<b>Correntes quentes</b>					
H1	Caldo esterilizado	130	32	50,8	53,6
H2	Vinho fermentado	32	28	13,2	13,2
H3	Flegmaça	103,8	35	3,7	3,9
H4	Vinhaça	109,3	35	45,9	50,3
H5	Etanol anidro	78,3	35	10,2	10,6
H6	CVV – total	83,2	35	16,8	5,1
H7	Condensador coluna B-B1 (E1+E)	81,6	81,6	30,5	31,8
H8	Condensador coluna extrativa	78,3	78,3	8,7	9,1
H9	Condensador coluna D	85,1	35	34,6	37,7
H10	Vapor da explosão (pré-tratamento)	100,7	100	17,9	19,3
<b>Correntes frias</b>					
C1	Caldo tratamento	34,2	105	44,9	44,9
C2	Pré-aquecimento do caldo	98,1	115	2,8	2,8
C3	Caldo para esterilização	89	130	22,5	27,5
C4	Vinho centrifugado	31,2	90	41,4	43,8
C5	Refervedor coluna A	109,3	109,3	53,0	55,9
C6	Refervedor coluna B	103,4	103,8	35,4	38,1
C7	Refervedor coluna extrativa	112,1	137,1	8,0	8,5
C8	Refervedor coluna de recuperação	149,6	149,6	2,9	3,0
C9	Água hidrólise	25	50	9,7	24,1
C10	Pré-aquecedor de licor de glicose (HE-LI)	50	115	27,2	0
C11	Água de embebição	25	50	4,7	4,7

Pode ser observado na Tabela 6.5 que, para o Caso V, os resultados do calor trocado (fluxo de entalpia) são levemente maiores aos apresentados na Tabela 6.4 que correspondem ao caso inicial.

A Tabela 6.6 apresenta as metas de consumo de energia e as sangrias otimizadas obtidas pela análise Pinch para cada caso analisado.

Tabela 6.6: Metas de consumo de utilidades e sangrias de vapor vegetal otimizadas

	<b>Caso V</b>	<b>Caso VI</b>
Consumo mínimo de utilidade quente, $Q_{hmin}$ , (MW)	157,9	127,4
Consumo mínimo de utilidade fria, $Q_{cmin}$ , (MW)	152,8	111,4
Consumo de vapor 2,5 bar, (t/h)	236,3	182,7
Consumo de vapor 6 bar, (t/h)	25,5	28,9
Sangria de vapor V1 - 1 <sup>er</sup> efeito, (t/h)	78,3	73,0
Sangria de vapor V2 - 2 <sup>do</sup> efeito, (t/h)	8,5	2,6

A partir dos fluxos de entalpia das correntes frias apresentados na Tabela 6.5 e considerando o calor trocado no primeiro estágio dos sistemas de evaporação, que é fornecida por vapor a 2,5 bar, tem-se o consumo de utilidade quente para sistema sem integração energética. Estes consumos resultaram 290 MW e 265,6 MW para os casos V e VI, respectivamente. Comparando estes resultados com os consumos mínimos de utilidades apresentados na Tabela 6.6 pode ser observada uma redução de 44,7 % e 49,6 %, respectivamente.

Para a determinação do consumo de utilidade fria sem integração energética são considerados os fluxos de entalpia das correntes quentes da Tabela 6.5 e o consumo de utilidade fria para condensar o vapor do último estágio do sistema de evaporação. Assim, o consumo total de utilidade fria sem integração energética resultou 288,4 MW e 252,1 MW para os casos V e VI, respectivamente. Comparando estes valores com os consumos mínimos da Tabela 6.6 tem-se uma redução de 45 e 52% para os casos V e VI, respectivamente.

Deve ser indicado que as reduções indicadas no parágrafo anterior são em relação a um processo que só utiliza utilidades quentes e frias para atender os processos. Nas usinas convencionais tem-se já certo grau de integração, como por exemplo o aquecimento do caldo na etapa de tratamento com vapor vegetal do primeiro efeito V1 e o aquecimento do vinho centrifugado no condensador E da coluna B-B1 e no trocador de calor de vinhaça K (conjunto de trocadores de calor de vinhaça K).

Uma vez que o processo de hidrólise enzimática do bagaço integrado ao processo convencional de produção de etanol é um processo novo, nunca antes testado em escala industrial, foram consideradas todas as correntes possíveis a fim de aproveitar um maior potencial de integração energética.

A partir dos consumos de vapor a 2,5 bar e a 6 bar pode ser determinado no simulador a quantidade de vapor que deve ser gerada na caldeira. A geração de vapor necessária resultou 332,4 t/h e 285,8 t/h para os casos V e VI, respectivamente.

Pode ser comparado também o consumo de vapor (gerado na caldeira) em relação à quantidade de álcool etanol anidro produzido. Assim, para o caso base (Caso I), esta relação resultou 6,2 kg de vapor /l de álcool anidro; para o Caso IV, que considera 10% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de evaporação sem integração térmica, resultou 8,4 kg de vapor/l de álcool e, para o Caso V, que considera a integração térmica das correntes, resultou 7,2 kg de vapor/litro de álcool. Pode ser observada uma redução de 14,6% no consumo específico de vapor do Caso V em relação ao Caso IV.

Esta comparação pode ser realizada também para os casos que consideram concentração do licor de glicose por membranas. No Caso II, que considera 5% de concentração de sólidos na hidrólise e não considera integração térmica o consumo específico, resultou 7,5 kg de vapor/l de álcool, enquanto para o caso que considera integração térmica (Caso VI) este consumo resultou 5,9 kg de vapor/l de álcool. Assim, pode ser observada uma redução de 20,8% em relação ao caso que não considera integração térmica (Caso II).

A comparação também pode ser realizada considerando a quantidade de cana processada (500 t/h). Assim, para o Caso IV (10% de sólidos sem integração) a geração de vapor resultou 745,1 kg de vapor/t de cana, enquanto para o Caso V, que considera a integração térmica, resultou 664,8 kg de vapor/t de cana. Pode ser observada aqui uma redução de 10,1% em relação ao caso que não considera integração térmica.

Em relação aos casos que consideraram concentração por membranas, a geração de vapor no Caso II (5% de concentração de sólidos) resultou 690,6 kg de vapor/t de cana, enquanto para o Caso VI, que considera integração térmica, a geração resultou 571,8 kg de vapor/t de cana. Pode ser observada aqui uma redução de 17,2% em relação ao caso que não considera integração térmica.

A Tabela 6.7 apresenta os produtos e subprodutos da usina para os casos V e VI. Pode ser observado um significativo aumento na produção de etanol anidro em relação ao caso base (Caso I), isto devido à maior quantidade de bagaço que está sendo hidrolisado nestes casos.

Em relação à vinhaça gerada na etapa de destilação, pode ser observado um aumento de 20,8% e de 27,9% em relação ao caso base (Caso I) nos casos V e VI, respectivamente.

Pode ser observada também uma significativa redução no excedente de eletricidade. Assim, no Caso V tem-se uma redução de 27,7% em relação ao caso base, enquanto no Caso VI tem-se um déficit de eletricidade de 2,6 MW equivalente a 12,4% a eletricidade produzida no caso base (a usina precisaria comprar eletricidade da rede). Isto devido à diminuição do vapor gerado, com uma conseqüente diminuição da energia elétrica produzida nas turbinas, e ao maior consumo de energia elétrica no processo de hidrólise, devido à maior quantidade de bagaço processado. Em compensação, tem-se um excedente de palha de 5,1 t/h que poderia ser utilizada para geração de mais energia elétrica em turbinas de extração-condensação, produzindo algo mais de vapor na caldeira, ou com turbinas de contrapressão aumentando os níveis de pressão e temperatura na caldeira.

Tabela 6.7: Produtos e subprodutos para os casos integrados energeticamente

<b>Parâmetro</b>	<b>Caso I</b>	<b>Caso V</b>	<b>Caso VI</b>
Bagaço para hidrólise enzimática, (t/h)	0	119,9	128,9
<b>Produtos e subprodutos</b>			
Álcool etanol anidro produzido, (m <sup>3</sup> /h) <sup>1</sup>	39,5	46,4	48,4
Álcool de segunda, (m <sup>3</sup> /h)	1,2	1,4	1,5
Excedente de eletricidade, (MW)	21,1	15,3	-2,6
Vinhaça (t/h)	439,5	530,8	562,3
<b>Em função da cana processada</b>			
Bagaço para hidrólise enzimática, (kg/t cana)	0	239,7	257,8
Bagaço para hidrólise enzimática, (%) <sup>1</sup>		86,7	93,2
<b>Produtos e subprodutos</b>			
Álcool etanol anidro produzido, (l/t cana) <sup>1</sup>	79,0	92,8	96,7
Álcool de segunda, (l/t cana)	2,3	2,8	3,0
Excedente de eletricidade, (kWh/t cana)	42,3	30,5	-5,2
Vinhaça (t/t cana)	0,88	1,06	1,12
Aumento produção etanol, (%)		17,4	22,4
Aumento produção etanol, (l/t cana)		13,7	17,7

<sup>1</sup> Porcentagem do total de bagaço produzido na moenda

A Tabela 6.8 apresenta as quantidades de bagaço, palha e torta de lignina destinadas ao sistema de cogeração. No Caso V, a quantidade de bagaço que é queimada nas caldeiras representa 8,9% do bagaço total produzido na moenda. Por outro lado, no Caso VI todo o bagaço disponível pode ser enviado ao processo de hidrólise (93,2% do produzido na moenda), assim, só palha e torta de lignina são queimados nas caldeiras.

Tabela 6.8: Bagaço, palha e torta de lignina para o sistema de cogeração

	<b>Caso I</b>	<b>Caso V</b>	<b>Caso VI</b>
Bagaço para caldeira, (t/h)	109,5	9,02	0,0
Palha para caldeira, (t/h)	0	38,9	33,8
Torta de lignina, (t/h)	0	57,6	54,9
<b>Em função da cana processada</b>			
Bagaço para caldeira, (kg/t cana)	219,0	18,0	0,0
Palha para caldeira, (kg/t cana)	0	78	68
Torta de lignina, (kg/t cana)	0	115	110

Deve ser indicado que devido à diminuição do consumo de vapor pela integração térmica, no Caso VI, nem toda a palha levada à usina (50% do potencial do campo) precisa ser queimada (considerando que toda a torta de lignina é usada nas caldeiras). Assim, neste caso só é utilizado 33,8 t/h que representam 43,4% do potencial total do campo. Eventualmente, esta palha poderia ser usada no processo de hidrólise

A Tabela 6.9 apresenta com maiores detalhes os valores de energia elétrica gerada no sistema de cogeração e os consumos de energia elétrica estimados na etapa de hidrólise.

Tabela 6.9: Geração e consumo de energia elétrica no sistema para os casos termicamente integrados

	<b>Caso V</b>	<b>Caso VI</b>
<b><i>Geração</i></b>		
Geração nas turbinas, (kW)	36 810	28 472
Consumo das bombas do sistema de cogeração, (kW)	1 086	1 050
Potência elétrica disponível ciclo Rankine (kW)	35 725	27 422
<b><i>Consumos</i></b>		
Processo convencional, (kW)	6000	6000
<b><i>Processamento palha</i></b>		
Triturador palha, (kW)	3191,7	2977,5
P transportadores + ventiladores, (kW)	529,2	493,7
<b><i>Hidrólise</i></b>		
Alimentador de bagaço para reator pré-tratamento, (kW)	55,0	59,2
Transportador de bagaço até calha, (kW)	11,6	14,3
Lavagem xiloses - separador celulignina, (kW)	2489,8	2782,9
Bomba alimentação reator hidrólise, (kW)	25,6	58,2
Agitadores dos reatores de hidrólise, (kW)	6634,8	14475,8
Separador torta lignina, (kW)	182,0	399,4
Prensa torta lignina, (kW)	1615,3	1537,9
Transportador torta de lignina, (kW)	6,2	6,2
Bomba de licor de glicose BG1, (kW)	9,9	1218,4
Bomba de licor de glicose concentrado, (kW)	6,8	8,9
Total Hidrólise, (kW)	11 037	20 561
Total Hidrólise + processamento palha (kW)	14 758	24 032
Total, (kW)	20 758	30 032
Total Hidrólise (kWh/t bagaço hidrólise)	89,6	159,5
Total, (kWh/t cana)	40,9	60,1

Na Tabela 6.9 pode ser observado que a energia elétrica gerada no ciclo Rankine é menor em comparação aos casos que não consideraram integração energética, assim, esta redução resultou 17,7% e 27,9% para os casos V e VI, respectivamente, em comparação com os casos que não consideraram integração térmica. Por outro lado, tem-se também um aumento no consumo de energia elétrica na etapa de hidrólise enzimática. Dentre os maiores consumos de energia elétrica

na etapa de hidrólise enzimática estão os agitadores dos reatores de hidrólise e a lavagem de xiloses e separação da celulignina. Outros consumos importantes são o consumo da prensa de torta de lignina e a bomba de licor de glicose não concentrado no caso VI, que considera sistema de concentração por membranas.

Em relação aos reatores de hidrólise, o volume total de reatores resultou 21835 m<sup>3</sup> e 47940 m<sup>3</sup> para os casos V e VI, respectivamente. Considerando o volume de cada reator em 500 m<sup>3</sup>, resultaram 44 e 96 reatores para os casos V e VI, respectivamente. Em relação aos separadores de celulignina, a vazão de bagaço pré-tratado mais água de lavagem resultou 1082 t/h e 1210 t/h para os casos V e VI, respectivamente.

Finalmente, o consumo de eletricidade em função da cana processada resultou 41,5 kWh/t de cana e 60,1 kWh/t de cana para os casos V e VI, respectivamente. Comparando estes valores com os obtidos nos casos que não consideraram integração térmica, pode ser observado um aumento de 16,5% e 18,5% nos casos V e VI em relação aos casos que não consideraram integração térmica.

Por outro lado, a integração térmica permite destinar uma maior quantidade de bagaço para o processo de hidrólise, em relação aos casos não integrados, maximizando a produção de etanol. Como foi apresentado na Tabela 6.7, a produção de etanol no processo integrado (processo convencional + hidrólise enzimática) resultou 92,8 l/t de cana e 96,7 l/t de cana para os casos V e VI. Isto representa um aumento de 17,4% e 22,4% em relação à produção de etanol do caso base.

A Figura 6.16 apresenta um gráfico comparativo do etanol produzido (l/t de cana), o excedente de eletricidade (kWh/t cana) e a porcentagem de bagaço para hidrólise (do total produzido na moenda) para todos os casos avaliados. Por outro lado, a Figura 6.17 apresenta o vapor produzido na caldeira em kg/t de cana para cada caso.

A Tabela 6.10 apresenta uma breve descrição de cada caso considerado neste estudo.

Tabela 6.10: Casos adotados neste estudo

Caso	Descrição
C-Base	Caso Base
5%-EV	5% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de evaporação
8%-EV	8% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de evaporação
10%-EV	10% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de evaporação
5%-ME	5% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de membranas
8%-ME	8% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de membranas
10%-ME	10% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de membranas
10%-EV-IT	10% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de evaporação e com integração térmica
5%-ME-IT	5% de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de membranas e com integração térmica

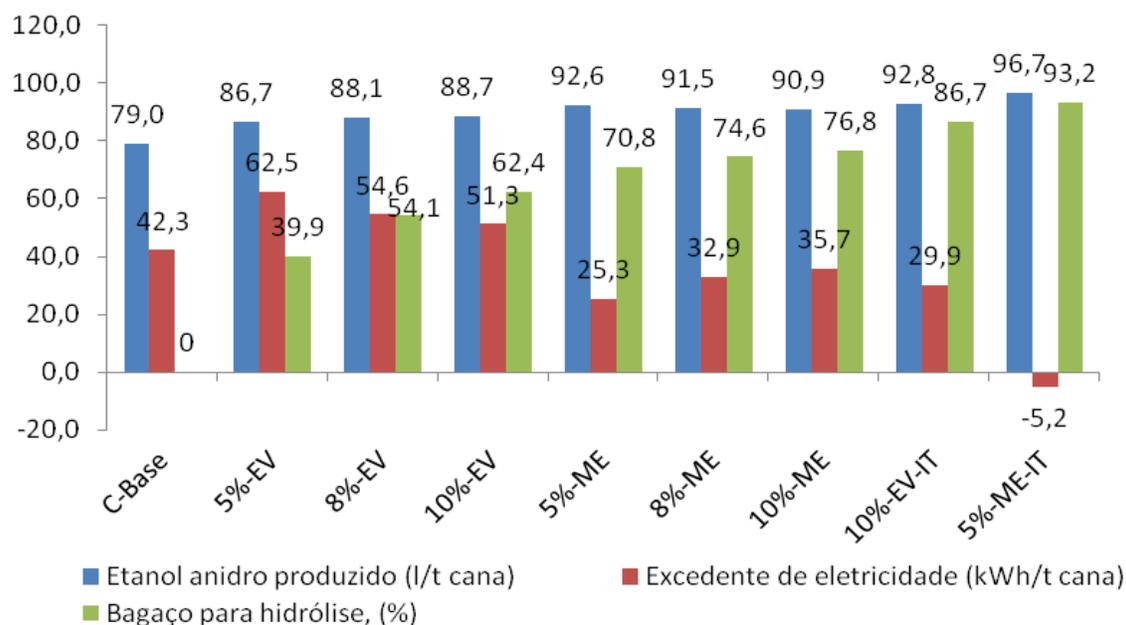


Figura 6.16: Gráfico comparativo do etanol anidro produzido, o excedente de eletricidade e o bagaço para hidrólise para todos os casos avaliados.

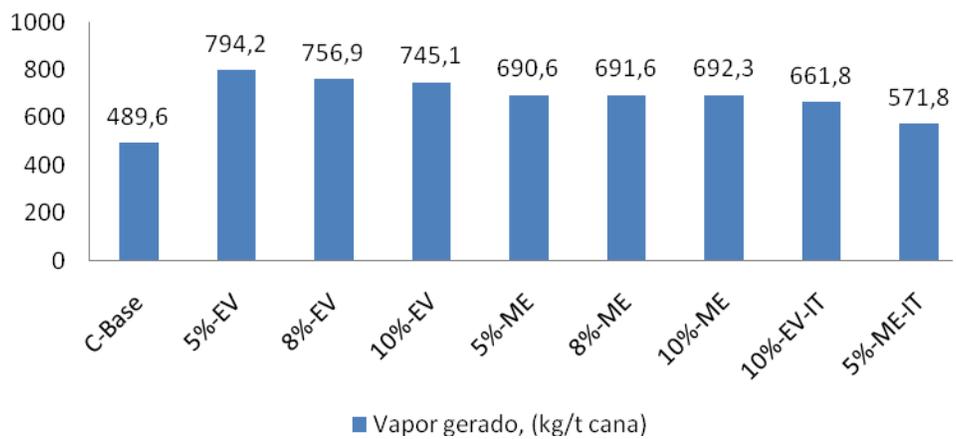


Figura 6.17: Gráfico comparativo do vapor gerado (kg/t cana) para cada caso avaliado

#### **6.4 Considerações adicionais**

No procedimento de integração térmica aplicando o método Pinch foi adotada uma diferença mínima de temperatura de 10°C. Este é um valor conservador, comumente adotado, e assegura a existência de uma rede de trocadores de calor capaz de atingir as metas de consumo mínimo de utilidades.

Assim, com base nas metas de consumo de energia, uma análise prospectiva foi realizada, na qual o incremento potencial na produção de etanol, decorrente da hidrólise enzimática do bagaço, foi calculado.

Não obstante, para atingir as metas de consumo de energia, deve-se levar em consideração o *layout* da instalação, assim como uma análise de viabilidade que leve em conta questões de operabilidade, controle, segurança e custo.

A fim de fornecer a energia necessária para o processo é assumido que palha e torta de lignina são queimadas nas caldeiras com eficiência de 86%. Neste aspecto, é importante que pesquisas sejam direcionadas ao estudo da combustão da palha e da torta de lignina em caldeiras industriais com a finalidade de viabilizar o processo.

Finalmente, deve-ser indicado também que os consumos de energia elétrica apresentados neste estudo correspondem a uma estimativa preliminar, assim, maiores pesquisas e estudos, experimentais, de preferência, são necessários.

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

### Conclusões do trabalho

#### Simulação do processo

Foram realizadas simulações utilizando o software Aspen Plus para realizar os balanços de massa e energia em cada operação do processo. Previamente, uma análise das propriedades das substâncias que participam no processo foi realizada. Da análise de propriedades, pode se concluir que, com a inserção dos parâmetros de interação binária para o par sacarose-água, é possível calcular com bastante precisão a elevação da temperatura do ponto de ebulição para as soluções água-sacarose através de modelos de coeficiente de atividade, porém o cálculo da entalpia a partir destes modelos não é apropriado. Em relação à entalpia das soluções etanol-água, sugere-se realizar pesquisas experimentais a fim de caracterizar apropriadamente as soluções alcoólicas obtidas na indústria que participam no processo de produção de etanol.

O sistema de cogeração da usina foi modelado em detalhe no simulador Aspen Plus e inserido junto à simulação do processo de produção de etanol. Assim, a produção de bagaço na moenda, a parcela de bagaço consumida na caldeira e a produção de vapor e eletricidade para o processo foram integrados em um mesmo fluxograma.

Na simulação do processo convencional, na etapa do tratamento de caldo foram consideradas as operações observadas em uma destilaria autônoma real, que consistem no aquecimento seguido do *flasheamento* e a decantação. Por outro lado, na etapa de concentração e preparo do mosto foram consideradas certas mudanças em relação ao processo tradicional visando o melhoramento do processo. Assim, para a concentração do caldo foi adotado um sistema de evaporação de múltiplo efeito e na etapa do preparo do mosto foi considerada a operação de esterilização.

## Processo de produção de etanol e eletricidade

Desde o ponto de vista energético, o presente estudo permitiu avaliar o aumento potencial da produção de etanol decorrente da inserção do processo de hidrólise enzimática no processo de produção de etanol.

No processo de hidrólise enzimática do bagaço foi adotado o pré-tratamento por explosão a vapor por ser um procedimento já conhecido, eficaz e razoavelmente econômico em relação a outros tipos de pré-tratamentos. Os valores das conversões tanto no pré-tratamento por explosão a vapor quanto na hidrólise enzimática foram adotados de estudos da literatura. Não obstante, deve ser considerado que a maioria dos estudos de hidrólise enzimática foram realizados em escala laboratorial, assim, no momento de levar-se o processo a escala industrial ou semi-industrial, diferenças nas prospecções realizadas poderão ser encontradas.

O aumento na produção de etanol foi modesto quando foi assumida uma baixa concentração de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por sistema de evaporação (9,7% de aumento de etanol para 5% de concentração de sólidos no reator de hidrólise).

O aumento na concentração de sólidos na hidrólise permitiu um maior aumento na produção de etanol nos casos em que foi assumida a concentração do licor de hidrólise por sistema de evaporação (12,3% de aumento para 10% de concentração de sólidos no reator de hidrólise).

A utilização de membranas para a concentração de licor de glicose permitiu um aumento significativo na produção de etanol (17,2% de aumento para 5% de concentração de sólidos no reator de hidrólise)

Foi realizado também um procedimento de integração térmica aplicando o método Pinch Point, com a finalidade de determinar as metas de consumo mínimo de energia e a partir destas estimar o potencial de produção de etanol. Assim, integração térmica do processo promove um incremento ainda maior na produção de etanol como consequência de uma redução do consumo de vapor do processo integrado. Isto permite que uma maior quantidade de bagaço seja destinada

ao processo de hidrólise enzimática. Porém, uma menor quantidade de vapor passa pelas turbinas, já que está sendo considerado um ciclo com turbinas a contrapressão. Isto se traduz em uma menor geração de energia elétrica no ciclo Rankine. Por outro lado, uma maior quantidade de bagaço sendo hidrolisada se traduz em um maior consumo de energia elétrica no processo de hidrólise, e em uma redução do excedente de energia elétrica para os casos integrados termicamente.

Dos resultados da análise de integração térmica, um incremento de 22,4% na produção de etanol foi obtido para 5% de concentração de sólidos na hidrólise e concentração do licor de glicose por membranas. Para este caso específico se teve um déficit de energia elétrica, a partir das hipóteses adotadas (seria necessário comprar 2,6 MW da rede)

Em relação ao consumo de energia elétrica as estimativas mostraram um significativo aumento com a inserção do processo de hidrólise enzimática. Dentre estes um dos mais significativos é o consumo de potência para agitação nos reatores de hidrólise, não obstante aprofundar a pesquisa é necessário com a finalidade de aprimorar estes resultados.

### Gargalos tecnológicos

O presente estudo permitiu também a identificação de gargalos tecnológicos, que devem ser superados com a finalidade de viabilizar a produção de etanol por hidrólise enzimática.

#### *Utilização da palha*

Os resultados apresentados neste estudo foram obtidos considerando que a palha era utilizada para fins energéticos no sistema de cogeração, não obstante, pesquisa é necessária com a finalidade de caracterizar e condicionar este resíduo para queima (ou considerar seu aproveitamento na hidrólise).

Em relação às rotas tecnológicas de recuperação da palha existem várias alternativas, não obstante mais estudos devem ser realizados no que se refere a este tema. Por um lado, tem-se o

aspecto dos custos de recuperação e transporte até a usina e, por outro lado, a composição da palha que é entregue na usina, uma vez que o conteúdo de terra e impurezas minerais vai depender da rota de colheita e transporte. Assim, uma estação de beneficiamento e condicionamento da palha na usina seria necessária, isto para sua utilização nas caldeiras e eventualmente no processo de hidrólise.

Outro aspecto que merece menção é a quantidade de palha que pode ser retirada do campo. Maiores pesquisas em relação a este item são necessárias, uma vez que maiores quantidades recuperadas de palha, sendo enviadas para a usina, permitiriam um maior incremento na produção de etanol e/ou eletricidade.

A combustão da palha nas caldeiras também se apresenta como um gargalo tecnológico que deve ser superado. Uma vez que a palha possui um elevado conteúdo de cinzas, problemas de depósitos e formação de escória (*fouling and slagging*) podem acontecer nas caldeiras que originalmente foram projetadas para bagaço de cana. Alguns autores indicam que com a tecnologia atual das caldeiras de bagaço não seria possível a queima da palha sem um tratamento prévio.

Estudos da literatura indicam o uso da palha misturada com bagaço em proporções de até 25%, não obstante, para viabilizar o processo de hidrólise, maiores quantidades de palha devem ser queimadas nas caldeiras.

#### *Hidrólise enzimática*

Pesquisadores não chegaram ainda a um consenso em alguns aspectos ou não se tem dados disponíveis do processo em escala industrial. Por exemplo, alguns autores indicam a necessidade de utilizar um catalisador ácido no pré-tratamento por explosão a vapor para melhorar a conversão de hemicelulose, enquanto outros pesquisadores indicam que seu uso não é necessário devido ao fato das reações serem auto-catalíticas. Neste aspecto, o uso de catalisadores ácidos deve ser realizado cuidadosamente, uma vez que os reatores devem ser construídos com ligas anti-corrosivas as quais são mais caras. Outro aspecto é a necessidade de uma lavagem do bagaço

prévia ao pré-tratamento por explosão a vapor. Esta lavagem prévia removeria impurezas que são carregadas nas operações de colheita e moenda, reduzindo a quantidade de reagentes nas etapas subseqüentes como pré-tratamento e conversão da celulose e reduzindo também o desgaste por abrasão nos equipamentos. Por outro lado, esta lavagem demandaria custos adicionais de capital para aquisição de equipamentos, assim como um consumo adicional de água. Neste caso, um estudo de viabilidade econômica deve ser realizado para uma acertada tomada de decisão.

### *Consumo de água*

Um ponto crítico do processo de hidrólise enzimática é o elevado consumo de água, assim, na rota que foi avaliada neste estudo, os principais consumos de água no processo estão no pré-tratamento por explosão a vapor, na lavagem da polpa pré-tratada para a remoção de xiloses e na adição de água à celulignina, com a finalidade de atingir uma concentração de sólidos apropriada para o processo de hidrólise. Neste estudo não foi considerada a recuperação da água do vapor de pré-tratamento nem do licor de xiloses.

A quantidade de água para a lavagem de xiloses foi assumida em 15 litros/kg de material seco pré-tratado. Uma maior quantidade de água removeria uma maior quantidade de xiloses, mas isto faria o processo mais intensivo no uso de água e, conseqüentemente, menos sustentável, não obstante, a quantidade de água na operação de lavagem das xiloses vai depender do equipamento utilizado e do grau de remoção de impurezas desejado, assim uma maior pesquisa é necessária neste ponto. A quantidade de água para a diluição da polpa pré-tratada também é significativo devido à baixa concentração de sólidos nos reatores de hidrólise (5 a 10%). Concentrações de sólidos menores no processo de hidrólise incrementam a conversão de celulose para glicose, porém com um maior consumo de água. Um cuidadoso estudo sobre o uso e reuso de água no processo de hidrólise integrado à destilaria convencional é essencial neste aspecto.

### *Utilização da torta de lignina*

Neste estudo foi considerado que a lignina, resíduo do processo de hidrólise, era utilizada nas caldeiras, uma vez retirada parte da água que o resíduo contém. Pesquisa experimental deste processo é necessária, caracterizando adequadamente o resíduo obtido.

Também é importante realizar estudos relacionados ao desaguamento da lignina, o impacto dos reagentes (SO<sub>2</sub>) incorporados na lignina e a tecnologia de queima da lignina.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

Várias melhorias no processo convencional de produção de etanol devem ser realizadas com a finalidade de tornar o processo de hidrólise mais competitivo, assim, por exemplo, o processo de fermentação a baixas temperaturas, na faixa de 28°C, a desidratação por peneiras moleculares, ou a concentração do caldo de cana utilizando membranas em substituição aos primeiros estágios da evaporação poderiam ser testadas.

Os resultados deste estudo apresentaram um aumento significativo na produção de vinhaça como consequência da maior quantidade de mosto processado. Neste aspecto é importante a realização de estudos que visem a minimização deste resíduo, o que pode ser obtido com o aumento da concentração de etanol no vinho que vai para o sistema de destilação, o que por sua vez implica no aprimoramento da fermentação.

Pode ser mencionada também a geração de biogás a partir da vinhaça e, eventualmente, dos resíduos que contém xilose (licor de xilose), enquanto não se desenvolve tecnologia comercial para sua fermentação, com análise da integração térmica desta nova fonte no balanço da usina.

O consumo de energia elétrica no processo de hidrólise foi calculado através de uma estimativa dos consumos nas diferentes operações do processo. Uma pesquisa mais aprofundada deve também ser realizada neste tópico, uma vez que foram realizadas várias analogias e o

consumo final de alguns equipamentos dependerá do arranjo geométrico final da planta de hidrólise, assim como da concepção de alguns deles.

Assim, para uma possível continuidade do trabalho realizado nesta tese, algumas propostas para trabalhos futuros podem ser recomendadas, dentre estas:

- Balanço detalhado dos consumos de água considerando os usos, reusos e tratamentos de efluentes no processo de produção de etanol por hidrólise enzimática integrado ao processo convencional;

- Modelagem e simulação do processo convencional de produção de etanol e o processo de produção de etanol via hidrólise enzimática levando em consideração outros tipos de pré-tratamento, que sejam menos intensivos no uso de vapor, visando o incremento na produção de etanol e a sustentabilidade do processo.

- Modelagem do processo convencional de produção de etanol e integração com o processo de hidrólise, avaliando a introdução de possíveis melhorias no processo de fermentação e destilação que visem diminuir o consumo energético e maximizar a produção de etanol (fermentação extrativa a vácuo, destilação múltiplo efeito, desidratação por membranas, peneiras moleculares);

- Modelagem do processo considerando ciclos de vapor com maiores pressões e temperaturas de vapor gerado (90/120 bar e 520/540°C).

- Modelagem e simulação do processo de produção de etanol considerando a hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar

- Continuação dos estudos de integração térmica do processo de hidrólise enzimática na usina produtora de açúcar, etanol e eletricidade

- Modelagem do processo de produção de combustíveis líquidos via gaseificação do bagaço/palha e reações catalizadas (Fischer-Tropsch) do gás de síntese. Comparação dos resultados com a produção de etanol por hidrólise enzimática; e

- Análise exergetica e termoeconômica do processo integrado termicamente considerando estimativas de custo de equipamentos.

- Análise de viabilidade econômica do processo integrado.

-Otimização das extrações de vapor de aquecimento aplicando o método Pinch-Point considerando um modelo próprio para etanol, e assim, se desvincular das extrações tradicionais a 2,5 bar (absolutos) do processo de produção de açúcar.

-Projeto conceitual do reator de pré-tratamento e dos reatores de conversão enzimática, levando em consideração a potência de agitação e os custos de investimento.

## Referências

ADEN, A.; RUTH, M.; IBSEN, K.; JECHURA, J.; NEEVES, K.; SHEEHAN, J.; WALLACE, B.; MONTAGUE, L.; SLAYTON, A.; LUKAS, J. **Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover**. NREL, Technical Report. NREL/TP-510-32438, June 2002

ANP – AGÊNCIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP N° 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011**. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml). Acesso em: 25 de julho de 2011.

AMORIM, H.V. **Fermentação alcoólica, ciência e tecnologia**. Piracicaba: Fermentec, 2005, 448p.

AMORIM, H.V.; OLIVÉRIO, J.L.; BOSCARIOL, F. **ECOFERM – Fermentação com até 16% de teor alcoólico: Reduzindo a vinhaça pela metade**. Apresentação do Simposio Internacional e mostra de tecnologia e energia canavieira - SIMTEC 2010.

Aspen Technology Inc. 2008, **Aspen physical property system**. Disponível em: <http://www.aspentech.com>. Acesso em: 05 de maio de 2009

ATALA, D.I.P. **Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol**, 2004. 152p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AVELLA, R.; E SCODITTI, E. The Italian steam explosion program at ENEA. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 3, p. 289 - 293, 1998.

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2004, 538p.

BASU, P.; KEFA, C.; JESTIN, L. **Boilers and burners – design and theory**. New York: Springer-Verlag, 2000, 563p.

BEN, BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2010 – ANO BASE 2009. Empresa de Pesquisa Energetica, Rio de Janeiro: EPE, 2010, 276 p.

BNDES, CGEE, **Sugarcane-based boethanol: energy for sustainable development**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008, 304p.

BONOMI, A. Workshop hidrólise de material lignocelulósico. In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 4, Cap. 11, p. 679-696.

BRENDA, EC 1.10.3.2 – laccase, Disponível e: [http://www.brenda-enzymes.info/php/result\\_flat.php4?ecno=1.10.3.2&organism=](http://www.brenda-enzymes.info/php/result_flat.php4?ecno=1.10.3.2&organism=). Acesso em: 01 de junho de 2011.

BRITO, R.P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de uma nova configuração**, 1997, 202p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campina, Campinas.

BUBNÍK, Z.; KADLEC, P.; URBAN, D.; BRUHNS, M., **Sugar technologist manual, chemical and physical data for sugar manufacturers and users**, Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens, 1995, 417p.

CALDEMA, **Caldeira modelo Monodrum® (AMD)**. 2010. Disponível em: [http://www.caldema.com.br/Caldeiras\\_modelo\\_AMD\\_1024.html](http://www.caldema.com.br/Caldeiras_modelo_AMD_1024.html). Acesso em: 26 de junho de 2011

CAMARGO, C.A. (Coord.) **Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool, Manual de recomendações**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), 1990.

CARDONA, C.A.; E SÁNCHEZ O.J. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass, **Energy**, n. 31, p. 2447–2459, 2006.

CARRASCO, C.; BAUDEL, H.M.; SENDELIUS, J.; MODIG, T.; ROSLANDER C.; GALBE, M.; HAHN-HÄGERDAL, B.; ZACCHI, G.; LIDÉN, G. SO<sub>2</sub>-catalyzed steam pretreatment and

fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 46, p. 64–73, 2010.

CELLA, N. **A utilização da palha como combustível em caldeiras de biomassa**. Curso Caldeiras, Meio Ambiente e Geração de Energias Renováveis. Ribeirão Preto, 23-24 de junho de 2010.

CHEN, J. **Cane sugar handbook, a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 12<sup>th</sup> ed. New York: J. Wiley, 1993.

CHRISTODOULOU, P. Energy economy optimization in separation processes. Optimizing the separation of sucrose/water and non-sugar. **International Sugar Journal**, v. 98, n. 1172, p. 419-430, 1996.

CHUNNANOND, K.; APHORNATANA, S. An experimental investigation of a steam ejector refrigerator: the analysis of the pressure profile along the ejector. **National Research Council of Thailand**. 2003. Disponível em: <http://www.energy-based.nrct.go.th/>. Acesso em: 29 de Setembro de 2010.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; OLIVARES, E.G. Caracterização da biomassa. In CORTEZ et al. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. cap. 2, p. 31-62.

CTC – Centro de Tecnologia Canavieira, **Boletim técnico do controle mutuo**, 2005.

DCI, DIÁRIO, COMÉRCIO, INDÚSTRIAS E SERVIÇOS, **Dupont e Danisco criam companhia para fabricar etanol a partir da celulose**, 15-05-2008. Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/index.php?noticias/detalhes/11/4874>. Acesso em: 01 de junho de 2011.

DEDINI, **Infraestrutura e Energia**. Disponível em: [http://www.dedini.com.br/web/index.php?option=com\\_content&view=article&id=15%3Acogeracao-de-vapor-e-energia&catid=2&Itemid=24&lang=pt](http://www.dedini.com.br/web/index.php?option=com_content&view=article&id=15%3Acogeracao-de-vapor-e-energia&catid=2&Itemid=24&lang=pt). Acesso em: 26 de junho de 2010.

DE LORENZO, F. Governo projeta aumento de quase 150% na produção de etanol até 2019. **Valor Online** 20/09/2010. Disponível em: <http://www.valoronline.com.br/>. Acesso em: 22 de setembro de 2010.

DIAS, M.O.S.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL C.E.V. Efficient cooling of fermentation vats in ethanol production – Part 1. **Proceedings International Society of Sugar Cane Technologists**, v.26, p. 1210 – 1216, 2007.

DIAS, M.O.S., **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes de bagaço**, 2008. 253p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DIAS, M.O.S.; MATEUS, F.A.D.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W.; ROSSELL, C.E.V. Anhydrous bioethanol for fuels and chemicals - evaluations of alternative distillations and solvents. **In: 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (Escape18)**, Lyon. Amsterdam: Elsevier, 2008

DIAS, M.O.S. Comunicação pessoal. 9 de Outubro de 2009.

DIAS, M.O.S.; ENSINAS, A.V.; MODESTO, M.; NEBRA, S.A.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C.E.V. Energy efficiency in anhydrous bioethanol production from sugarcane Part 1: process simulation and thermal integration. In Proceedings of 22<sup>th</sup> International Conference on Efficiency, Cost, Optimisation, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. **Anais ECOS 2009**, Foz de Iguaçu, Brazil, August 31- September 3, 2009, p. 425-436.

DIAS, M.O.S.; ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A.; MACIEL-FILHO, R.; ROSSELL, C.E.V.; WOLF MACIEL, M.R. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. **Chemical Engineering Research and Design**, v 87, p. 1206-1216, 2009b.

DIAS, M.O.S.; CUNHA, M.P.; MACIEL-FILHO, R.; BONOMI, A.; JESUS, CH.D.F.; ROSSELL, C.E.V. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. **J Ind Microbiol Biotechnol**. 2010a. DOI 10.1007/s10295-010-0867-6.

DIAS, M.O.S.; MODESTO, M.; ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C.E.V. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems, **Energy**, 2010b, doi:10.1016/j.energy.2010.09.024

DICIONÁRIO ONLINE DE PORTUGÊS, **Lacase**, Disponível em: <http://www.dicio.com.br/lacase/>. Acesso em: 01 de junho de 2011.

DOMINGUEZ, J.M.O., **Efectos de los productos de deradación originados en la explosión por vapor de biomassa de chopo verde *Kluyveromyces marxianus***, 2003. 160p. Tese (Doutorado) – Facultad de Ciencias Biologicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (Em espanhol).

DUPONT, **Sala de Imprensa- Press Release 2008**, Disponível em: [http://www2.dupont.com/Media\\_Center/pt\\_BR/news\\_releases/2008/dupont\\_danisco\\_genencor.html](http://www2.dupont.com/Media_Center/pt_BR/news_releases/2008/dupont_danisco_genencor.html). Acesso em: 01 de junho de 2011.

EAMES, I.W.; APHORN RATANA, S.; SUN, D.W. The jet pump cycle – A low cost refrigerator option powered by waste heat. **Heat Recovery Systems and CHP**, v. 5, p. 711-721, 1995.

EISJBERG, R. **The design and economic analysis of a modern bio-ethanol factory located in Brazil**, 2006. 98p. Dissertação (Mestrado) - Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology, Delft, 2006.

EL MUNDO, **Abengoa ensaya en Salamanca su planta de bioetanol para EEUU**. 13/06/2011. Disponível em: <http://www.elmundo.es/elmundo/2011/06/13/castillayleon/1307953309.html>. Acesso em: 27 de junho de 2011

ELIA NETO, A. (Coord.) **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética**. Brasília: Agência Nacional de Águas (ANA), 2009, 288p.

ENGENHO NOVO, **Processo de fermentação contínua Engenho Novo – Fercen**. Disponível em: <http://www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/fer.pdf>. Acesso em: 27 de junho de 2011.

ENNES, J. Petrobras fecha parceria para etanol a partir de bagaço de cana. **Valor Online 25/08/2010**. Disponível em: <http://www.valoronline.com.br/>. Acesso em: 25 de agosto de 2010.

ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A.; LOZANO, M.A.; SERRA, L.M. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 2978–2987, 2007.

ENSINAS, A.V., **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**, 2008. 207p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A. Exergy analysis as a tool for sugar and ethanol process In: PÉLISSIER, G.; CALVET, A. (Org.). **Handbook of exergy, hydrogen energy and hydropower research**, New York: Nova Science Publishers Inc., 2009, p. 125-160.

ENSINAS, A.V.; SOSA-ARNAO, J.H.; NEBRA, S.A. Aumento da eficiência energética em plantas produtoras de açúcar, etanol e energia elétrica. In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 4, Cap. 6, p. 583-600.

FERNANDES, A.C. **Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar**. 2 ed. Piracicaba: STAB: Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 2003.

FINGUERUT, J.; MEIRELLES, A.J.A.; GUIRARDELLO, R.; COSTA, A.C. Fermentação, hidrólise e destilação. In CORTEZ et al. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. cap. 13, p. 434-474.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos. In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 4, Cap. 12, p. 697-716.

GEA Filtration, **Osmose reversa**, Disponível em: [http://www.geafiltration.com/Portuguese/Tecnologia/osmose\\_reversa.htm](http://www.geafiltration.com/Portuguese/Tecnologia/osmose_reversa.htm). Acesso em: 06 de junho de 2011.

GMEHLING, J., ONKEN, U., ARLT, W. **Vapor – liquid equilibrium data collection – organic hydroxy compounds: alcohols**. Frankfurt: DECHEMA, 1982.

GOLDEMBERG, J. A estratégia de São Paulo para o etanol. In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 1, Cap. 3, p. 19-25.

GOMEZ, SP **terá ônibus movido a etanol a partir de maio**, Reuters Brasil 25/11/2010. Disponível em: <http://br.reuters.com/article/businessNews/idBRSPE6A00KO20101125?pageNumber=2&virtualBrandChannel=0>. Acesso em: 30 de novembro de 2010.

GONG, C.S.; CAO, N.J.; DU, J.; TSAO, G.T. Ethanol production from renewable resources. In: SCHEPER T. (Ed). **Biofuels. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology**. Berlin: Springer-Verlag, 1999. p. 207-242.

GUL, S. Comunicação pessoal. 03 de junho de 2011.

GUL, S.; HARASEK, M. Energy savings in sugar manufacturing with the implementation of a new membrane process. In Proceedings of 14<sup>th</sup> Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction. **Anais do PRESS'11**. Florence, Italy, 8-11 de maio de 2011.

GUNDERSEN, T. **A. Process integration primer**. SINTEF Energy Research, Department of Thermal Energy and Hydro Power, Trondheim, 2000.

HAMELINCK, C.N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, n. 28 p. 384–410, 2005.

HAN-HÄGERDAL, B.; KARHUMAA, K.; JEPSSON, M.; GORWA-GRAUSLUND, M.F. Metabolic engineering for pentose utilization in *Saccharomyces cerevisiae*. In: SHEPER, T.; OLSSON, L (Ed.). **Biofuels. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology**. Berlin: Springer – Verlag, 2007. p. 95-120.

HASSUANI, S.J.; LEAL, M.R.L.V.; MACEDO, I.C. **Biomass power generation: Sugarcane bagasse and trash**, Piracicaba, Ed. PNUD and CTC, 2005, 216p.

HASSUANI, S.J. **Limpeza a seco de cana – Tecnologia CTC**. Apresentação Workshop Cana Crua & Limpeza de Cana, Jaboticabal 2010.

HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G.; Pretreatment to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, n. 100, p. 10-18, 2009.

HO, N.W.Y.; TSAO, G.T. **Recombinant yeasts for effective fermentation of glucose and xylose - patent 5789210**, Disponível em: <http://www.docstoc.com/docs/49701488/Recombinant-Yeasts-For-Effective-Fermentation-Of-Glucose-And-Xylose---Patent-5789210>. Acesso em: 06 de junho de 2010.

HOLLAND, F.A.; CHAPMAN, F.S. **Liquid mixing and processing in stirred tanks**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1966, 319p.

HUANG, H.J.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U.W.; RAMARAO, B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 1-21, 2008.

INOVAÇÃO UNICAMP. **No Brasil, interesse por tecnologias para a segunda geração se mantém; fabricante de enzimas faz acordo com Dedini e com CTC**, 23 de agosto de 2010. Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/report/noticias/index.php?cod=781>. Acesso em: 30 de novembro de 2010.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES, T.R.; MILES, T.R. Combustion properties of biomass, **Fuel Processing Technology**, n. 54, p. 17-46, 1998.

JESUS, D.F.; LEITE, M.F.; SILVA, L.F.M.; MODESTA R.D.; MATA, V.M.; CABRAL, L.M.C. Orange (*Citrus sinensis*) juice concentration by reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v.81, p. 287-291, 2007.

JOHN THOMPSON, **Case study nº 14 - bagasse fired boiler conversion**. Disponível em: [http://www.johnthompson.co.za/files/leftpdfs/6\\_Bagasse%20fired%20boiler%20conversion.pdf](http://www.johnthompson.co.za/files/leftpdfs/6_Bagasse%20fired%20boiler%20conversion.pdf), Acesso em: 26 de junho de 2011.

JORGE, L.M.M; RIGHETTO, A.R.; POLLI, P.A.; SANTOS, O.A.A.; MACIEL FILHO, R. Simulation and analysis of a sugarcane juice evaporation system. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p. 351–359, 2010.

JUNQUEIRA, T.L.; DIAS, M.O.S.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL M.R.; ROSSELL, C.E.V.; ATALA, D.I.P. Propositions of alternative configurations of the distillation columns for bioethanol production using vacuum extractive fermentation process. **Chemical Engineering Transactions**, v17, p. 1627 – 1632, 2009.

JUNQUEIRA, T.L. **Simulação de colunas de destilação convencional exrativa, e azeotropica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência**, 2010. 165p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KAMATE, S.C.; GANGAVATI, P.B.. Exergy analysis of cogeneration power plants in sugar industries. **Applied Thermal Engineering**, n. 29, p. 1187–1194, 2009.

KEMP, I.C. **Pinch anaysis and process integration**. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Butterworth-Heinemann/Elsevier, 2007, 396p.

KLING, S.H.; CARVALHO NETO, C.; FERRARA, M.A.; TORRES, J.C.R.; MAGALHAES, D.B.; RYU, D.D.Y. Enhancements of enzymatic hydrolysis of sugar cane bagasse by steam explosion pretreatment. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 29, p. 1035 – 1039, 1987.

KUMAR, R.; SINGH, S.; SINGH, O.V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology** n. 35, p. 377–391, 2008.

KUMAR, S.; PRASAD, R. Effect of diaminomethanal on the vapor-liquid equilibria of the ethanol + water system at atmospheric pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 2581-2585, 2010a.

KUMAR, S.; PRASAD, R. Effect of 2,2',2''-nitrilotrisethanol on the vapor-liquid equilibria of the ethanol + water system at atmospheric pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v 55, p. 3501-3506, 2010b.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, 1830–1844, 2010.

LARKIN, J.A., Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures – I. Excess enthalpy for water + ethanol at 298.15 to 383.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 7, p. 137-148, 1975.

LEAL, Evolução tecnológica do processamento da cana-de-açúcar para etanol e energia elétrica, In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 4, Cap. 4, p. 561-575.

LEITE, R.C.C. (Coord.) **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**, Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009.

LE MAGUER, L.M., Thermodynamics and vapour–liquid equilibria. In: SCHWARTZBERG, H.G. and HARTEL, R.W. (Ed.). **Physical Chemistry of Foods** (IFT Basic Symposium Series 7), New York: Marcel Dekker, 1992. cap. 1, p. 1–45.

LIMA, L.U.; BASSO, L.C.; AMORIN, H.V. Produção de etanol, In: LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDEL W (Cord.). **Biotechnologia industrial** v3, São Paulo: Edgar Blucher Ltda., 2007, cap. 1, p.1-43.

LINNHOFF, B. et al. User guide on process integration for the efficient use of energy, **Inst. Chem. Engrs.**, Rugby, UK, 1982.

LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. The pinch design method for heat exchanger networks, **Chem. Eng. Sci.**, v. 38, n.5, p. 745-763, 1983.

LIZARRAGA J. S., **Cogeneracion-aspectos termodinâmicos tecnológicos e económicos**. Espanha: Serviço Editorial da Universidad do país Vasco, 1994.

LORA, E.E.S.; ZAMPIERI, M. Classificação e balanço térmico das fornalhas para combustão de biomassa. In CORTEZ et al. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. cap. 7, p. 155-178.

LUONG, J.H.T. Kinetic of ethanol inhibition in alcohol fermentation, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, n. 3, p. 280-285, 1985.

MAGAZONI, F.P.; MONTEIRO, J.B.; DEUCHER, R.; COSTA FILHO M.V.A.; CARDEMIL, J.M.; COLLE, S. Cooling of ethanol fermentation process using absorption chillers. In Proceedings of 22<sup>nd</sup> International Conference on Efficiency, Cost, Optimisation, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. **Anais ECOS 2009**, Foz de Iguaçu, Paraná, Brazil, August 20 – September 3, 2009, p. 1465 – 1476.

MAGNUSSON, H. **Process simulation in Aspen Plus of an integrated ethanol and CHP plant**, 2005. 44p. Master thesis in Energy Engineering. Department of Applied Physics and Electronics. Umea University, Sweden.

MANTELATTO, P.E.. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana de açúcar por resfriamento**, 2005. 235p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MAPA, **Produção de etanol – Brasil**, Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/>. Acesso em: 23 de novembro de 2010.

MARI, J.A., Product Engineering & Quality Control Manager, NG Metalúrgica Ltda. Comunicação pessoal, 13 de março de 2009.

MARTÍN, C.; ALMAZÁN, O.; MARCET, M.; JÖNSSON, L.J. A study of three strategies for improving the fermentability of sugarcane bagasse hydrolysates for fuel ethanol production. **International Sugar Journal**, v. 109, p.33-39, 2007.

MARTINS, F.D.Q.G., FONTES, D.C.S.C.E.; GOMES, M.A., 2009. **Process and system for producing alcohol by split-feed distillation**. United States: 20090324796. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/y2009/0324796.html>. Acesso em: 04 de Novembro de 2010.

MATLAB, MathWorks. Disponível em: <http://www.mathworks.com/>. Acesso em: 15 de abril de 2010.

MEIRELLES, A.J.A. **Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica**. In: Workshop “Produção de etanol”. Escola de Engenharia de Lorena, 2006.

MERINO, S.T.; CHERRY, J. Progress and challenges in enzyme development for biomass utilization. In: SHEPER, T.; OLSSSEN, L (Ed.). **Biofuels. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology**. Berlin: Springer – Verlag, 2007. p. 95-120.

MICHELAZZO, M.B. **Análise de sensibilidade de seis sistemas de recolhimento do palhiço de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. 2005, 86 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MOSIER, N.; WYMAN, CH.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LANDISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology**, n. 96, p. 673–686, 2005.

NOLASO-JUNIOR, J. **Desenvolvimento de processo térmico otimizado para mosto de caldo de cana na fermentação alcoólica**, 2005. 181p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NOLASCO, J. **Otimização energética na destilação de álcool: Destilação de álcool com Split-Feed / Desidratação com peneira molecular LSC**. Disponível em: [www.siemens.com.br/templates/get\\_download2.aspx?id=3145&type](http://www.siemens.com.br/templates/get_download2.aspx?id=3145&type). Acesso em: 12 de setembro de 2010.

NREL, **High solids enzymatic hydrolysis reactors**. Disponível em: <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/50150.pdf>. Acesso em: 26 de junho de 2011

O'BRIEN, D.J.; ROTH, L.H.; McALOON, A.J. Ethanol production by continuous fermentation – pervaporation: a preliminary economic analysis. **Journal of Membrane Science**, v. , p. 105–111, 2000.

OLIVARES, E.G.; GOMEZ DE SOUZA, R.T.; ROCHA, G.J.M.; ALMEIDA, E.; CORTEZ, L.A.B. A palha de cana-de-açúcar como matéria-prima para processos de segunda geração. In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 4, Cap. 9, p. 637-659.

OLIVÉRIO, J.L.; TAMASSIA BARREIRA, S.; BOSCARIOL, F.C.; CÉSAR, A.R.P.; KIYOMI YAMAKAWA, C. Alcoholic fermentation with temperature controlled by ecological absorption chiller – EcoChill. **Proceedings International Society of Sugar Cane Technologists**, v.27, p. 1 – 9, 2010a.

OLIVÉRIO, J.L.; GABARDO FILHO, H.; BOSCARIOL, F.C.; CÔTÉ, P. Ethanol dehydration system by Siftek™ polimeric membrane. **Proceedings International Society of Sugar Cane Technologists**, v.27, p. 1 – 11, 2010b.

PALACIOS-BERECHE R.; PEREIRA, P. NEBRA, S.A.; OLIVEIRA, C.E.L; RABI, J.A. Energetic evaluation of cogeneration systems in sugar cane plants in Brazil – case studies. In Proceedings of 22<sup>th</sup> International Conference on Efficiency , Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. **Anais ECOS 2009** Foz de Iguaçu. Brazil. August 31-September 04, 2009.

PALACIOS-BERECHE R.; NEBRA, S.A Thermodynamic modeling of a cogeneration system for a sugarcane mill using ASPEN -PLUS, difficulties and challenges. In Proceedings of 20<sup>th</sup> International Congress of Mechanical Engineering – Engineering for the future. **Anais of COBEM 2009**. Gramado RS, Brazil, November 15-20, 2009.

PATURAU, J.M. **By-products of the cane sugar industry**. Amsterdam: Ed. Elsevier, 1982, 366p.

PELAEZ SAMANIEGO, M.R. **Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto**, 2007, 207p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PEREIRA, L.T.C.; PEREIRA, L.T.C.; TEIXEIRA, R.S.S.T.; BOM, E.P.S.; FREITAS, S.P. Sugarcane bagasse enzymatic hydrolysis: rheological data as criteria for impeller selection, **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, 2010, DOI 10.1007/s10295-010-0857-8

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Chemical engineers handbook**. 5th ed. Tokyo: McGraw-Hill, 1973.

PICATAGGIO, S.K.; ZHANG, M. Biocatalyst development for bioethanol production from hydrolysates. In: WYMANN, Charles (Ed.). **Handbook on bioethanol: product and utilization**. Washington: Taylor & Francis, 1996. cap. 9, p. 163-178.

PIZAIA, W.; NAKAHODO, T.; OLIVEIRA, D.T. **Alternativas para redução do consumo de água no processo**. Piracicaba: Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e álcool do Estado de São Paulo Ltda (Copersucar), 1999.

PHILIPPIDIS, G.P. Celulose bioconversion technology. In: WYMANN, Charles (Ed.). **Handbook on bioethanol: product and utilization**. Washington: Taylor & Francis, 1996. cap. 12, p. 253-285.

PRASAD, S.; ANOOP, S.; JOSHI, H.C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. **Resources, Conservation and Recycling**, n. 50, p. 1–39, 2007.

RABELO, S.C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**, 2010. 414p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAMOS, L.P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RAVAGNANI, M.A.S.S.; REIS, M.H.M, MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M.R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. **Process Safety and Environmental Protection**, n. 88, p. 67–73, 2010.

REIN, P. **Cane sugar engineering**, Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 2007, 768p.

RFA - RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, **Ethanol industry statistics**. Disponível em: <http://www.ethanolrfa.org/pages/statistics>. Acesso em 23 de novembro de 2010.

RIPOLI, M.L.C.; GAMERO, C.A. Palhiço de cana de açúcar: Ensaio padronizado de recolhimento por enfardamento cilíndrico. **Energ. Agric., Botucatu**, v. 22, n.1, p. 75-93, 2007

ROCHA, G.J.M. Comunicação pessoal. 19 de abril de 2011.

ROCHA, G.J.M.; GONÇALVES, A.R.; OLIVEIRA, B.R.; OLIVARES, E.G.; ROSSELL C.E.V. Compositional variability of raw, steam exploded and delignificated sugarcane bagasse. In Anais do 8º Congresso Internacional sobre geração distribuída e energia no meio rural. **Anais do AGRENER 2010**. Campinas SP, Brazil, Dezembro 13-15, 2010.

ROGERS, P.L.; JEON, Y.J.; LEE, K.J.; LAWFORD, H.G. *Zymomonas mobilis* for fuel ethanol and higher value products. In: SHEPER, T.; OLSSSEN, L (Ed.). **Biofuels. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology**. Berlin: Springer – Verlag, 2007. p. 263 - 288.

ROSILLO-CALLE, F. Alimentos versus combustíveis: podemos evitar o conflito?. In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar, P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 1, Cap. 11, p. 101-114.

ROSSELL, C.E.V. **Evolução tecnológica da produção de etanol. expectativas futuras: destilarias otimizadas, etanol da hidrólise de bagaço**. 60ª Reunião Anual Da SBPC, UNICAMP, Campinas – 13 a 18 de Julho de 2008.

ROSSELL, C.E.V. Comunicação pessoal, 21 de julho de 2011.

RUAS, T.C.B.G. **Controle tecnológico na agroindústria sucroalcooleira**. Curso Técnico em Açúcar e Álcool. Centro Estadual de Educação Tecnológica “Paula Souza”, Araras, São Paulo, 2001.

SÁNCHEZ PRIETO, M. G. **Alternativas de cogeração na indústria sucro-alcooleira – Estudo de caso**. 2003. 255 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SANCHEZ, O.J.; CARDONA, C.A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 5270–5295, 2008.

SCANIA, **World's largest ethanol bus fleet grows by 85 new scania buses**, Earth Times 21/06/2010. Disponível em: <http://www.earthtimes.org/articles/press/85-new-scania-buses,1351835.html>. Acesso em: 30 de novembro de 2010

SEABRA, J.E.A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil**. 2008. 274 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SEABRA, J.E.A.; MACEDO, I.C.; LEAL, M.R.L.V. Emissões de gases de efeito estufa relacionadas ao etanol de cana-de-açúcar. In: CORTEZ, L.A.B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar, P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. Parte 2, Cap. 10, p. 291-299.

SEABRA, J.E.A.; TAO, L.; CHUM, H.L.; MACEDO, I.C. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering, **Biomass and Bioenergy**, n. 34, p. 1065 – 1078, 2010b.

SILVA F.T. **Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana**. 1995. 106p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SMITH, R. **Chemical process. Design and integration**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2005, 687p.

SMITH, R.; LINNHOFF, B. The Design of separators in the context of overall process. **Chemical Engineering Research and Design**, v.66, p.195-228, 1988.

SOSA-ARNAO, J.H. **Caldeiras aquatubulares de bagaço : estudo do sistema de recuperação de energia**. 2007. 233p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

STARZAK, M.; MATHLOUTHI, M., Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose, **Food Chemistry**, n. 96, p. 346-370, 2006.

STARZAK, M.; PEACOCK, S.D., Boiling point elevation for aqueous solutions of sucrose – A comparison of different prediction methods, **Zuckerindustrie**, v. 123, p. 433–441, 1998.

STEFANO, F. **Do bagaço ao megawatt**. Disponível em: [http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/conteudo\\_290942.shtml](http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/conteudo_290942.shtml). Acesso em: 30 de novembro de 2010

STEENARI, B.M.; LINDQVIST, O. High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite, **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 1, p. 67-76, 1998.

STULZ, S.C.; KITTO, J.B. (Ed.) **Steam: its generation and use**. 40<sup>th</sup> ed. Ohio: The Babcock & Wilcox Company, 1992.

SUN, Y.; CHENG, J.; Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, n. 83, p. 1–11, 2002

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

TEIXEIRA, L.C.; LINDEN, J.C.; SCHROEDER, H.A. Alkaline and peracetic acid pretreatments of biomass for ethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 7, n. 1-3, p. 19-34, 1999.

THERMOFLOW, Inc, 2008. **Thermoflow**. Disponível em: <http://www.thermoflow.com>. Acesso em: 15 de junho de 2009.

TORIJA, M.J.; ROZÈS, N.; POBLET, M.; GUILLAMON, J.M.; MAS, A. Effects of fermentation temperature on the strain population of *Sacharomyces cerevisiae*. **International Journal of Food Microbiology**, v 80, p. 47– 53, 2003.

UDOP-União dos Produtores de Bioenergia, **A lavoura da cana-de-açúcar**. Notícia. Disponível em: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=988>. Acesso em: 04 de Abril de 2011.

ÚNICA, União da Indústria de Cana-De Açúcar, **Dados e cotações – estatísticas**. Disponível em: <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>. Acesso em: 27 de Dezembro de 2010.

UNICAMP, MAUGERI, F.; ATALA, D.I.P. **Processo Fermentativo extrativo a vácuo para produção de etanol**, Int CI<sup>7</sup>., PI0500321-0. 28 de Janeiro de 2005. 19 de Setembro de 2006. Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/processo-fermentativo-extrativo-a-vacu-para-producao-de-etanol-61210a.html>. Acesso em: 29 de Outubro de 2010.

USINA COLOMBO III. Comunicação pessoal. Outubro 2010.

USINA CRESCIUMAL. Comunicação pessoal. Abril 2009.

UTS, 2009, **UTS-Separator**, Disponível em: [www.uts-biogas.com](http://www.uts-biogas.com). Acesso em 02 agosto de 2010.

VAN DER POEL, P.W.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology, beet and cane sugar manufacture**. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1118p

VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. **The handbook of biomass combustion and co-firing**. London: Earthcan, 2008, 442p.

VIEGAS, M.C. **Otimização de sistema de fermentação alcoólica contínua utilizando reatores tipo torre e leveduras com características flocculantes**, 2003. 139p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WALTER, A.; ENSINAS, A.V. Combined production of second – generation biofuels and electricity from sugar-cane residues. **Energy**, n. 35, p. 874-879, 2010.

WESTPHALEN, D.L. **Modelagem, simulação e otimização de sistemas de evaporação**. 1999, 228. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WESTPHALEN, D.L., WOLF MACIEL M.R., Pinch Analysis of evaporation systems, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.17, n.4-7, 2000.

WOOLEY, R.J., PUTSCHE, V., 1996, **Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components**, 12 Nov. 2007, <[www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf](http://www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf)>.

WOLF MACIEL, MR. Advances in ethanol purification: alternatives e perspectives, , São Paulo, 10 de Setembro de 2009. **BIOEN Workshop on process for ethanol production**. São Paulo, 2009.

## ANEXO A – Estudo de sistemas de cogeração

### THERMODYNAMIC MODELING OF A COGENERATION SYSTEM FOR A SUGARCANE MILL USING ASPEN -PLUS, DIFFICULTIES AND CHALLENGES

**Palacios-Bereche R., rpalacios@fem.unicamp.br**

Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Campinas, Brazil

**Nebra S. A., silvia.nebra@pesquisador.cnpq.br**

Interdisciplinary Center of Energy Planning, State University of Campinas, Campinas, Brazil

***Abstract.** The combined production of steam and power has become the norm in the sugar cane industry worldwide. Thus the utilization of cane bagasse as fuel for the cogeneration system allows sugarcane plants to be self sufficient of thermal and electrical energy despite using low efficiency systems. The simulation / analysis of this systems would contribute to its improvement. The aim of this work is to accomplish a thermodynamic modelling of a cogeneration system using ASPEN -PLUS and compare the results of this simulation with results accomplished with THERMOFLEX which is a specialized software for analysis of cogeneration systems. The interest in an accurate modelling of the cogeneration system with ASPEN PLUS become from the fact that this software is rather adequate to modelling the entire plant. As case study , a cogeneration system with a boiler of 67 bar and condensing-extraction steam turbines is presented. This case correspond to a real Brazilian sugarcane mill. In the last part, a comparison of results is accomplished in order to evaluate possible differences between these softwares.*

***Keywords:** cogeneration; efficiency; sugarcane mill; aspen plus; thermoflex*

#### 1. INTRODUCTION

In sugarcane plants, the cogeneration using bagasse as fuel, has become the norm because it provides all plant energy demands (and even surplus electricity). In Brazil almost all sugarcane plants are self-sufficient in thermal, mechanical and electrical energy but generally these cogeneration systems have low efficiency as they are based on steam cycles with live steam at 22 bar and 300°C. (Macedo et al. 2001 cited by Ensinas et al. 2007)

In the last few years, electricity is becoming a new product in sugarcane plants and alcohol distilleries, due to rises in electricity price paid. According Kamate and Gangavati (2009) the sugar industry is moving towards substantially improved cogeneration systems, by adopting high pressure and temperature steam conditions and high efficiency steam turbines, so, it can export surplus power to grid when the prices are attractive, or otherwise can save (fuel) surplus bagasse, which can be utilized for many other productive purposes.

In this context the motivation to simulate the cogeneration plant in ASPEN PLUS is related to the intention of simulate the entire plant of ethanol production, due to ASPEN PLUS is an adequate software to simulate chemical process.

Then it is necessary to construct the cogeneration plant from the unit operations blocks available in ASPEN PLUS as well as to do the necessary considerations in order to obtain results close to real values.

To validate the results obtained with ASPEN PLUS, a comparison was made with the same systems simulated with the software THERMOFLEX. THERMOFLEX is a software specialized in modeling and simulation of thermal cycles that was developed by the company THERMOFLOW Inc (Thermoflow, 2008).

#### 2. COGENERATION SYSTEM – STUDY OF CASE

The case of the cogeneration system studied in this work corresponds to a sugar cane mill in Sao Paulo State in Brazil. This cogeneration system has two condensing-extraction steam turbines and one boiler of 67 bar/510°C with steam production of 55.56 kg/s. In the first turbine, Turbine 1, the extraction is accomplished at 17 bar, to driving mills and other prime movers whilst in the second turbine, Turbine 2, the extraction is accomplished at 2.5 bar

belonging to the conditions of the process. According to the turbine project data, the bleed flow for both turbines is 70% of the total flow. The steam after passing through the turbines continues to the condenser where it is cooled down and condensed to liquid water, which is recirculated.

The liquid water from the condenser joins to the condensed water from the process and goes to the deaerator which runs with steam at 2.5bar. After that the water is pumped to the boiler and desuperheaters. Figure 1 shows the diagram of the cogeneration system studied (sketch of THERMOFLEX™).

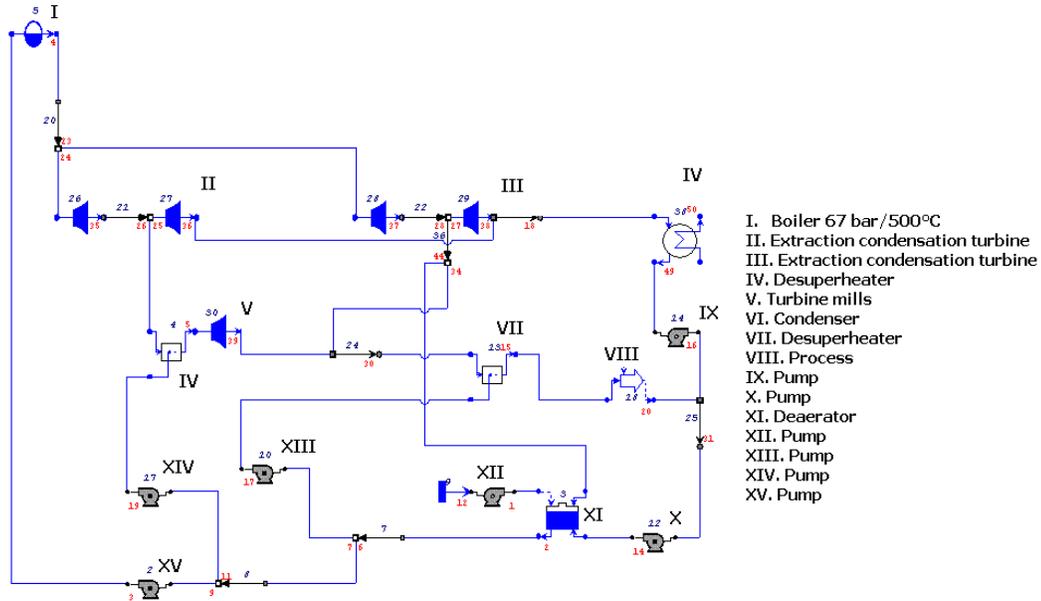


Figure 1. Diagram of the cogeneration system studied – Scheme of THERMOFLEX.

Table 1 shows isentropic efficiencies of the steam turbines. These values were supplied by the turbine manufacturer for the case of the condensing-extraction turbines. The isentropic efficiency of direct drive steam turbines was adopted from Ensinas (2008). It can be observed that direct drive turbines have lower efficiency than turbines for electricity generation due to they are, generally, single stage turbines. On the other hand, turbines for electricity generation are multistage type. For the condensing-extraction steam turbines, the manufacturer informs that the number of stages is 5 for the high pressure part and 3 for the low pressure part in Turbine 1, whilst for the Turbine 2 the number of stages is 5 and 8 respectively (Mari, 2008).

Table 1. Isentropic efficiency of steam turbines

Turbines of mills, shredders, cutters	55.0
Electricity Generation - Condensing-extracting Turbine 1 <sup>a</sup> HP <sup>b</sup>	80.6
Electricity Generation - Condensing-extracting Turbine 1 LP <sup>c</sup>	86.2
Electricity Generation - Condensing-extracting Turbine 2 <sup>d</sup> HP	87.2
Electricity Generation - Condensing-extracting Turbine 2 LP	79.2

<sup>a</sup> Turbine with extraction at 17bar

<sup>b</sup> HP: High pressure part

<sup>c</sup> LP: Low pressure part

<sup>d</sup> Turbine with extraction at 2.5bar

### 3. PROCESS SIMULATION IN ASPEN PLUS

The Aspen Plus is a chemical process simulation modeling software which was originally developed by the Massachusetts Institute of Technology for the U.S. Department of Energy to evaluate synthetic fuel technologies and in this work it is used to carry out the simulation of the cogeneration system of a sugar cane mill.

The Aspen Plus includes a library of standard unit operation blocks (e.g. reactors, mixers, splitters, heaters, pumps), which represent processes taking place in an actual chemical plant. The simulation of the plant is done by specifying configurations of the unit operations, properties and conditions of the material flows as well as heat and work streams. The program has also an extensive components database containing physical properties of a large number of pure components. Within the program there are mathematical routines (convergence algorithms) for solving different equations of material and energy balance (Magnusson, 2005).

#### 3.1 Fuel

The fuel of the cogeneration system is the sugarcane bagasse. It is the fibrous residue of the cane stalk after crushing and extraction of the juice. The bagasse consists of water, fibers and relatively small quantities of soluble solids. Its composition varies according of the variety of cane, its maturity, method of harvesting and finally the efficiency of the milling plant (Paturau, 1982).

By definition, the fiber in bagasse is insoluble in water; it consists mainly of cellulose, hemicellulose and lignin. Table 2 present the average cane fiber composition according to Purchase (1995) appud Rein (2007). For the calculations in this work it is adopted a bagasse moisture of 50% and the cane fiber composition of Tab. 2.

Table 2. Cane fiber composition (in g/100g dry substance)

<b>Component</b>	<b>%</b>
Cellulose	40
Hemicelluloses	33
Lignin	22
Ash/other	5

Rein (2007)

In the simulation, the component ash of the bagasse is considered as  $\text{SiO}_2$ , due to this component is in larger quantity in the ash analysis (Rein, 2007). Other components of the bagasse such as sulfur, sucrose and other soluble solids were neglected.

#### 3.2 Definition of Streams and Components

For the modeling it is necessary to define the nature of the streams that take part in the process. The stream class selected for the simulation is the MIXCISLD stream class, which allows two possible substreams: the CISOLID substream and the MIXED substream. The CISOLID substream (Conventional Inert Solid) is used for conventional components that appear in the solid phase but do not participate in phase equilibrium on the other hand the MIXED substream is used for conventional components that reach phase equilibrium whenever flash calculations are performed.

For specifying components, from the Aspen Plus database, the following components were selected: water ( $\text{H}_2\text{O}$ ), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), oxygen ( $\text{O}_2$ ), nitrogen ( $\text{N}_2$ ) as conventional components and the silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) as a solid component.

Physical property data for the sugarcane bagasse components are not available in the standard Aspen Plus database. Hence, physical properties for the cellulose, hemicelluloses and lignin were taken from the in-house "ASPEN PLUS DATABASE FOR BIOFUELS" developed by the National Renewable Energy Laboratory (NREL) of USA. It considers that cellulose, hemicelluloses and lignin are in solid phase.

### 3.3 Steam boiler

Figure 2 shows the process flow diagram for the steam boiler according Magnusson (2005). The boiler is composed by a reactor (BURNER), and four heat exchangers which represent the superheater (SUPRHEAT), evaporator (EVAPORAT), economizer (ECONO) and the air preheater (PHAIR).

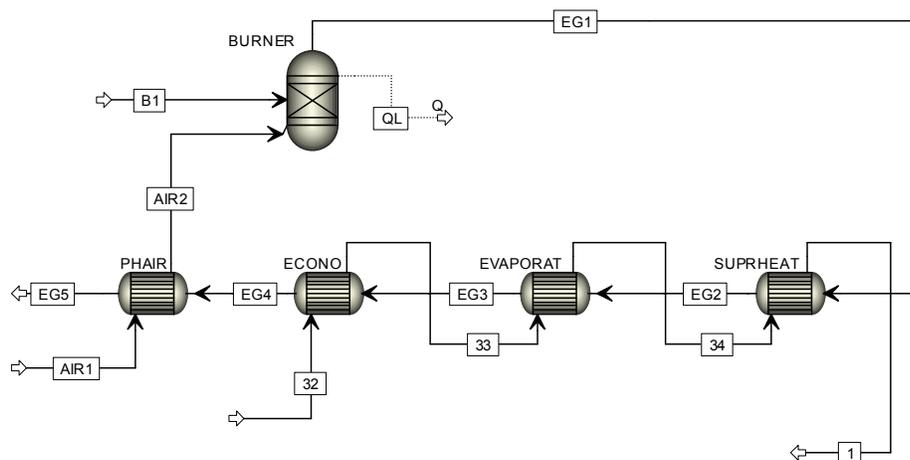


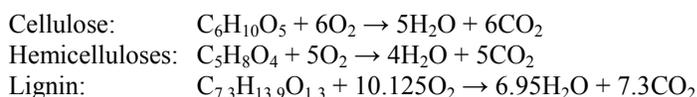
Figure 2. Scheme of the steam boiler in ASPEN PLUS

In Fig. 2 the streams of fuel (B1) and air (AIR2) get into the reactor and the water stream (32) get into the boiler in the economizer. The flue gases produced in the reactor (EG1) are used to preheat the incoming air (AIR1) as well as heating the water to superheating steam. In this modeling the heat exchangers are disposed in a counter-flow configuration.

It is considered that the bagasse is fed directly to the boiler and its temperature is 50°C according Lora and Zampieri (2008) and the temperature at the air preheater inlet is 29°C.

For the simulation the streams of water (1; 32; 33 and 34) and air (21% O<sub>2</sub> and 79% N<sub>2</sub>) are considered of type MIXED on the other hand the stream of fuel B1 has got substreams type CISOLID for the cellulose, hemicelluloses, lignin and SiO<sub>2</sub> and a substream MIXED for the water in the bagasse (moisture).

A stoichiometric reactor is adopted to represent the boiler burner. Due to the ashes is inert material it is considered that only the cellulose, hemicelluloses and lignin react. The combustion reactions are taken from Wooley and Putshe (1996):



In order to consider the losses by incomplete combustion due to mechanical causes it is assumed that the combustion efficiency is 98% for each reactant of the fuel. The excess air recommended for sugarcane bagasse boilers is 30% according Lora and Zampieri (2008). This value is considered for the simulation.

Heat losses due to incomplete chemical combustion are assumed in 2.51% and losses due to radiation and convection to ambient air is considered in 0.5% according Rein (2007). As well as in the standard ASME PTC 4, which considers carbon boilers, Rein (2007) indicates the Gross Heat Value (GHV) as calculation base for these losses.

In this simulation it is considered that the bagasse GHV is 9314 kJ/kg and the mass flow of bagasse fed in the boiler is 25.96kg/s. Thus, from these data, the losses due to incomplete chemical combustion joint to the losses due to

radiation to ambient air represent 7277.9 kW. These losses are represented in the simulation as the heat stream  $Q_L$  in the burner (Fig. 2).

Table 3 shows the specifications for the components of the boiler. In this simulation the heat losses to ambient air in the heat exchangers are neglected due all these losses are considered into the stream  $Q_L$ . About the operation conditions in the heat exchangers, presented in Tab. 3, the temperature at the air preheater outlet is from (Magnusson 2005) whilst the others were obtained from the sugarcane mill.

Table 3. Specifications for the boiler components

Model name	Description	Specifications
BURNER	Combustion chamber	Pressure: 1.0325 bar Heavy duty: 7277.9kW
PHAIR	Air preheater	Cold stream outlet temperature: 250°C
ECONO	Economizer	Cold stream outlet temperature: 168°C
EVAPORAT	Evaporator	Cold stream outlet vapor fraction: 1 Cold side outlet pressure:70 bar
SUPRHEAT	Superheater	Cold stream outlet temperature: 510 °C Cold side outlet pressure: 67 bar

### 3.4 Steam Turbines

For the modeling of steam turbines in ASPEN PLUS it is used the unit operation model *Turbine*, type *Isentropic* which performs the calculations taking into account the isentropic efficiency, discharge pressure and the mechanical efficiency.

At figure 3 the condensing extraction Turbine 1 is represented by two blocks: TH1 and TL1 whilst the condensing extraction Turbine 2 is represented by the blocks TH2 and TL2. Direct driven turbines of mills cutters and shredders are represented by the block TM.

Isentropic efficiencies for each turbine are indicated at Tab.1. Mechanical efficiency of turbines was considered 98.2% ( $\eta_m$ ) whilst the alternator efficiency was considered as 97.55% ( $\eta_a$ ), according Mari (2008). In order to obtain directly the electric power it is informed to the software the product of these efficiencies ( $\eta_m \times \eta_a$ ) as a mechanical efficiency 95.74%.

### 3.5 Other Operations

The other components of the cogeneration system of the sugarcane mill should also be defined. There are the desuperheaters, the deaerator, the process, the condenser and the pumps. Table 4 presents the specifications for these components.

The process and the condenser are modeling using the unit operation model *Heat exchangers* whilst the desuperheaters and the deaerator are modeling using the unit operation model *Mixer* which accomplishes an energy and mass balance. About pumps it is assumed an efficiency of 70% according Magnusson (2005).

Table 4. Specifications for the other unit operations

Model name	Description	Specifications
DES1	Desuperheater	Outlet pressure: 17 bar
DES2	Desuperheater	Outlet pressure: 2.5 bar
P	Process	Outlet pressure: 2.092 bar * Outlet temperature: 102°C *
CONDEN	Condensador	Hot stream outlet vapor fraction: 0
DEAERA	Deaerator	Outlet pressure: 2.246 bar
B1	Water Pump	Discharge pressure: 2.092 bar
B2	Water Pump	Discharge pressure: 2.246 bar
B3	Water Pump	Discharge pressure: 17 bar
B4	Water Pump	Discharge pressure: 2.5 bar
B5	Water Pump	Discharge pressure: 72 bar

(\*) Data from Sanchez (2003)

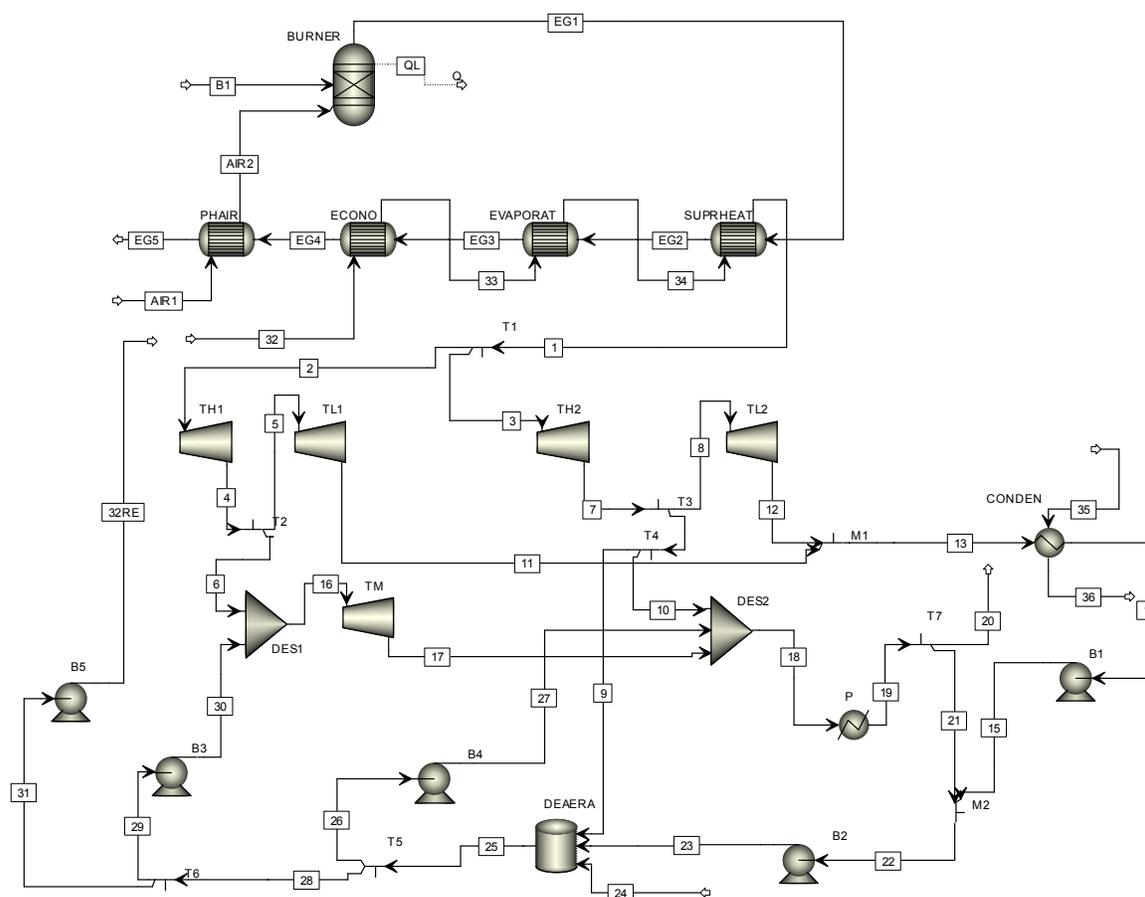


Figure 3. Scheme of the cogeneration system in ASPEN PLUS

Figure 3 shows the complete scheme of the cogeneration system. For the calculations it was specified as initial point the conditions of the stream 32 (water fed to the boiler) which is re-calculated at stream 32RE. Steam losses in the process were represented at stream 22 which are reposed at the deaerator (stream 24).

At flow divisors T4, T5 and T6 the streams 9; 26 and 29 were specified in 1.699kg/s; 1.049kg/s and 0.58kg/s respectively (data from the simulation in THERMOFLEX) in order to reach suitable temperatures at desaerator outlet, inlet of the turbine block TM, and process inlet.

#### 4. RESULTS

Table 5 shows the temperature, pressure and mass flow of the bagasse boiler streams obtained from the simulation in ASPEN PLUS. A complete table with all the streams of the cogeneration system is presented at the annex.

In Tab. 5 it is interesting to note that the temperature of the combustion gases at the boiler exit is 175.3°C (EG5). According Sosa-Arno (2008) the mean boiler manufacturers in Brazil; Equipalcool, Dedini, Caldema and Sermateq, design their boilers with temperatures of combustion gases at the boiler exit in this range of temperatures (155 – 165°C) however several bagasse boilers operate with higher temperatures of the combustion gases exit.

Although THERMOFLEX performs calculations with several models of boilers for this paper it was used the simplest model, called package boiler, which supplies the steam at pressure and temperature specified without taking into account combustion calculations; for this reason comparisons between two programs were not done in this part of the work.

Table 5. Results of the simulation - Bagasse boiler streams

Stream	Nature	Temperature	Pressure	Mass flow
		[°C]	[bar]	[kg/s]
B1	Bagasse	50.0	1.033	25.96
AIR1	Air	29.0	1.033	105.5
AIR2	Air	250.0	1.033	105.5
32	Water	102.2	72	55.56
33	Water	168.0	70	55.56
34	Steam	285.8	70	55.56
1	Steam	510.0	67	55.56
EG1	Exhaust gases	1249.0	1.033	131.46
EG2	Exhaust gases	1058.8	1.033	131.46
EG3	Exhaust gases	421.7	1.033	131.46
EG4	Exhaust gases	326.3	1.033	131.46
EG5	Exhaust gases	175.3	1.033	131.46

Table 6 shows the results of the simulation for the steam turbines. This table presents the mass flow of steam in each turbine block as well as the inlet and outlet conditions of temperature and pressure in each turbine block. The indicated power ( $W_{\text{indicated}}$ ) and the net power ( $W_{\text{net}}$ ) produced in each turbine block also are presented in this table. The results of net power in each turbine obtained with ASPEN PLUS were compared with results obtained from THERMOFLEX considering the same conditions in each turbine and the same considerations of efficiency. The error obtained resulted very low in all cases which indicates that ASPEN PLUS is very suitable for these type of applications (error < 0,3%).

Table 6. Results of the simulation - Operation conditions and power produced in Turbines

	<b>TH1</b> Aspen/Thermoflex	<b>TL1</b> Aspen/Thermoflex	<b>TH2</b> Aspen/Thermoflex	<b>TL2</b> Aspen/Thermoflex	<b>TM</b> Aspen/Thermoflex
$m_{\text{steam}}$ [kg/s]	27.78	8.33	27.78	8.33	20.03
$T_{\text{inlet}}$ [°C]	510	334.8	510	138.2	300
$P_{\text{inlet}}$ [bar]	67	17	67	2.5	17
$T_{\text{outlet}}$ [°C]	334.8	45.83	138.2	45.8	174.6
$P_{\text{outlet}}$ [bar]	17	0.1	2.5	0.1	2.5
$x_{\text{outlet}}$	-	0.896	-	0.903	-
$W_{\text{indicated}}$ [kW]	9085.0 / 9088.2	6471.6 / 6452.9	19409.6 / 19406.7	3215.1 / 3223.0	4359.3 / 4249.42
Losses [kW]	387.0 / 387.2	274.7 / 274.9	826.8 / 826.7	137 / 137	185.7 / 78.42
$W_{\text{net}}$ [kW]	8698.0 / 8701	6173.4 / 6178	18582.7 / 18580.0	3078.1 / 3086.0	4173.6 / 4171
error $W_{\text{net}}$ % (*)	0.04	0.07	0.01	0.26	0.06

(\*) error  $W_{\text{net}}$  % indicates the difference between the value of the  $W_{\text{net}}$  calculated with ASPEN PLUS in relation to the value calculated with THERMOFLEX

About the Mixer blocks which represented the desuperheaters and the deaerator the temperatures obtained at the outlet of these components were: 300.4°C, 127.42 °C and 100.99°C for the desuperheater DES1, the desuperheater DES2 and the deaerator DEAERA respectively. These results presented errors lower than 0.2% in relation to the values calculated with THERMOFLEX.

About water pumps Tab.7 presents the operational conditions and the power required in each pump. Results in pump calculations do not present differences in comparison to the results obtained with THERMOFLEX (errors < 1% in relation to the power pump).

Table 7. Results of the simulation - Operation conditions and power requirements for water pumps

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>
$m_{\text{water}}$ [kg/s]	16.7	54.71	0.58	1.05	55.56
$T_{\text{inlet}}$ [°C]	45.8	85	101	101	101
$P_{\text{inlet}}$ [bar]	0.1	2.092	2.246	2.246	2.246
$T_{\text{outlet}}$ [°C]	45.9	85.0	101.3	101.0	102.2
$P_{\text{outlet}}$ [bar]	2.092	2.246	17	2.5	72
$W_{\text{hid}}$ [kW]	4.791	1.243	1.277	0.04	578.2
$W_{\text{el}}$ [kW]	5.010	1.298	1.334	0.04	604

Table 8 shows the heat exchanger of the system. About the boiler components it can be observed that the evaporator is the component with higher rate of heat exchanged whilst the economizer is the component with lower heat exchanged in the boiler. An important value in this table is the heat exchanged in P (process) due to it is necessary for the calculation of indicators of efficiency of the system.

Table 8. Results of the simulation – Heat exchanged

Component	Description	Q [kW]
PHAIR	Air preheater	23880
ECONO	Economiser	15543
EVAPORAT	Evaporator	114415
SUPRHEAT	Superheater	36934
CONDEN	Condenser	35882
P	Process	88813

## 5. CONCLUSIONS

It was presented a detailed methodology to the modeling of a cogeneration system of a sugarcane mill in ASPEN PLUS.

The accuracy of the ASPEN PLUS results, in comparison with the specialized software THERMOFLEX, indicates that ASPEN PLUS is suitable in a good level to perform this type of calculations.

In order to obtain reliable results it is important to be careful to define the fluid property method in ASPEN PLUS; a wrong choose of the fluid property method could result in large deviations from the right values.

There are also some limitations of the modeling in ASPEN PLUS. For example at the boiler modeling it was used a stoichiometric reactor to simulate the boiler furnace, in terms of energy balance there is not so much difference in relation to other models, as equilibrium model, but this consideration does not work if the focus is an emission evaluation. An equilibrium model was not utilized in the present work due to the combustion of solids materials is a complex process and due to there are not available data of the free Gibbs energy of solid formation for the elements: cellulose, hemicelluloses and lignin of the bagasse. Moreover, the gas exhaust temperatures at the inlet and outlet of each heat exchanger of the boiler are not real and correspond only to energy balance, due to all heat losses for convection and radiation of the boiler were considered previously, at the burner. In fact, this last aspect can be improved in future works, simulating the heat loss for each one of the components.

In general terms it can be affirmed that ASPEN PLUS is good enough to perform simulations of cogeneration systems presenting results with high accuracy and reliability.

## 6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank to Adriano Viana Ensinas, Marina Dias and Tassia Lopes Junqueira, for the valuable information given and discussions, to CNPq (PQ 10 - 307068/2006-4), CAPES for the PhD fellowship and FINEP (Contract FINEP – FUNCAMP Nr. 01/06/004700) for the financial support.

## 7. REFERENCES

- Aspen Technology, Inc. 2008.< <http://www.aspentech.com>>  
 Caldema Industrial Equipments Ltda., 2009.< <http://www.caldema.com.br>>  
 Dedini S/A Base Industry, 2009.< <http://www.dedini.com.br/>>  
 Ensinas et al., 2007. “Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, pp. 2978–2987.  
 Ensinas A. V., 2008. “Thermal Integration and Thermo-economic Optimization applied to a industrial process of sugar and ethanol production from sugarcane”, PhD Thesis, Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 207p.  
 Equipalcool Systems Ltda. 2009.<<http://www.equipalcool.com.br/>>

- Kamate, S.C. and Gangavati, P.B., 2009. "Exergy analysis of cogeneration power plants in sugar industries", Applied Thermal Engineering, Vol. 29, pp. 1187–1194.
- Lora E.E.S., and Zampieri, M. 2008. Classification and Thermal Balance of furnaces for biomass combustion in "Biomassa for Energy", Ed. Unicamp, Campinas, Brazil, 732p.
- Magnusson H. 2005. "Process simulation in Aspen Plus of an integrated ethanol and CHP plant", Master thesis in Energy Engineering. Sweden: Umea University.
- Mari, J.A., 13 March 2009, Private Communication, Product Engineering & Quality Control Manager, NG Metalúrgica Ltda.
- Paturau, J. M., 1982 "By-Products of the Cane Sugar Industry", Ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 366p..
- Rein P., 2007."Cane Sugar Engineering". Ed. Verlag Dr. Albert Bartens K. G., Berlin, Germany, 768 p.
- Sánchez, M.G., 2003, "Alternatives of cogeneration in the sugar and ethanol industry from sugarcane, Study of case", PhD Thesis, Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 255p.
- Sermatec Industry and Assembly, 2009. <<http://www.sermatec.com.br>>
- Sosa-Arno, H. 2007, "Bagasse boilers – Study of the Recovery Energy System", PhD Thesis, Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 233p.
- Thermoflow, Inc, 2008. < <http://www.thermoflow.com>>
- Wooley, R.J., Putsche, V., 1996, "Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components", 12 Nov. 2007, <[www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf](http://www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf)>.

## **8. RESPONSIBILITY NOTICE**

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.

## **ANEXO B – Avaliação de propriedades de soluções sacarose/água, etanol/água e bagaço de cana-de-açúcar**

Propriedades das soluções sacarose/água, etanol/água e do bagaço de cana-de-açúcar são avaliadas com o simulador Aspen Plus ® com a finalidade de comparar a precisão do simulador em relação a equações encontradas na literatura.

Dois casos são avaliados para as soluções água - sacarose. O primeiro considera uma solução binária de sacarose/água enquanto o segundo considera uma solução técnica de sacarose a qual contém sacarose, glicose, compostos minerais e impurezas.

### **B.1 Solução binária de sacarose/água**

Na Figura B.1 podem ser observados valores experimentais da temperatura de ebulição da solução de sacarose pura (BUBNIK et al., 1995) comparados com valores calculados com o simulador Aspen Plus ® utilizando os modelos de coeficiente de atividade NRTL-RK (*Non-Random-Two Liquid – Redlich Kwong*) e UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*).

Modelos NRTL e UNIQUAC foram usados nas avaliações uma vez que a solução água-sacarose é não ideal e equações de estado são limitadas para estes casos e modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade, como NRTL e UNIQUAC, são mais apropriados.

Na Figura B.1 os valores de temperatura de ebulição das curvas NRTL-RK (a) e UNIQUAC (a) foram calculados com os parâmetros de interação binária para o par sacarose/água considerados por “default” no simulador Aspen Plus.

Para os valores da curva UNIQUAC (b) foram inseridos no simulador os parâmetros de interação binária segundo LeMaguer (1992), enquanto para a curva UNIQUAC (c) foram inseridos os parâmetros de interação binária segundo Starzak e Mathlouthi (2006).

Da Figura B.1 pode ser observado que o modelo NRTL-RK (a) calcula valores de temperatura de ebulição consoantes com a literatura até concentrações de sacarose de 40%. Para maiores concentrações de sacarose os resultados fornecidos pelo modelo NRTL-RK (a) não são compatíveis com os dados experimentais da literatura. Resultados do modelo UNIQUAC (a) não são apropriados uma vez que eles são muito baixos em comparação com dados da literatura. Valores obtidos pelos modelos UNIQUAC (b) e UNIQUAC (c) apresentam-se apropriados, uma vez que apresentam um erro relativo pequeno em comparação aos dados experimentais da literatura, sendo o UNIQUAC (c) o mais recomendável.

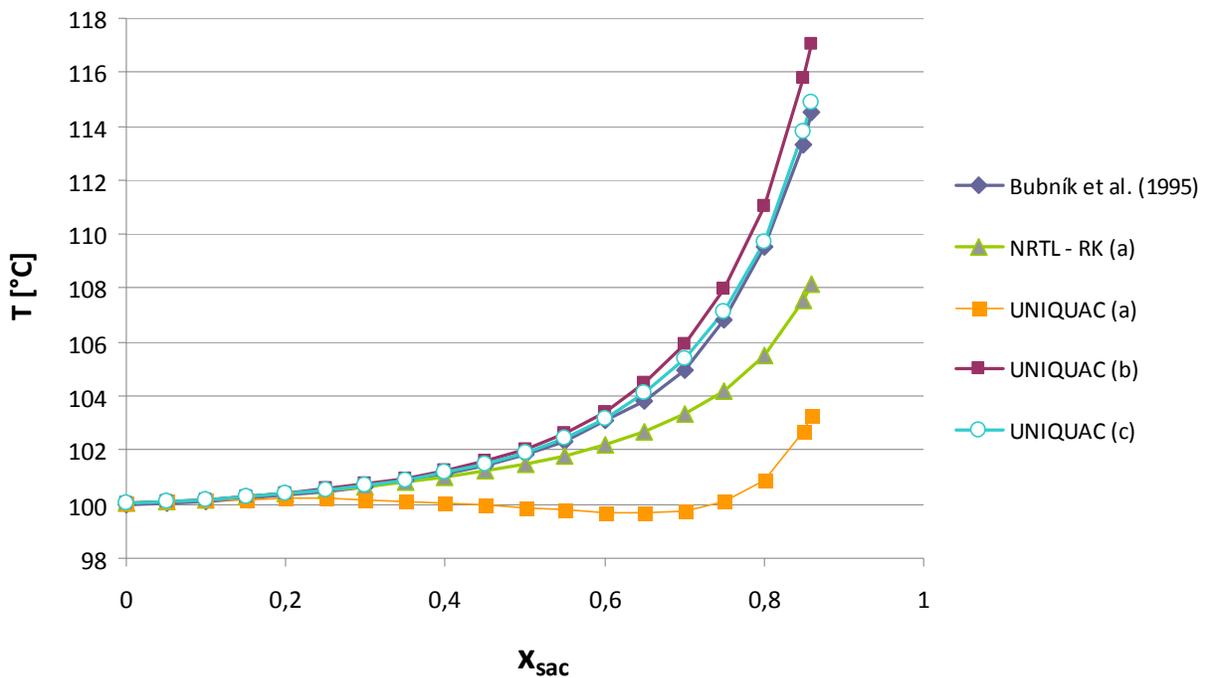


Figura B.1: Temperatura de ebulição para soluções de sacarose pura (a 1atm). (a) valores por “default” do simulador Aspen Plus ®; (b) Le Maguer (1992); (c) Starzak e Mathlouthi (2006)

As Tabelas B.1 e B.2 apresentam os parâmetros de interação binária utilizados para o modelo UNIQUAC.

Tabela B.1: Parâmetros para o modelo UNIQUAC segundo LeMaguer (1992)

Parâmetros moleculares de Van der Walls	Parâmetros de interação binária
$r = (r_j)_{j \leq 2} = [0,730 \quad 9,686]$ $q = (q_j)_{j \leq 2} = [1,190 \quad 9,809]$	$a = (a_{ij})_{i \leq 2, j \leq 2} = \begin{bmatrix} 0 & 121,52 \\ -111,68 & 0 \end{bmatrix}$

Água ( $i, j = 1$ ) – sacarose ( $i, j = 2$ )

Tabela B.2 Parâmetros para o modelo UNIQUAC segundo Starzak e Mathlouthi (2006)

Parâmetros moleculares de Vander Walls		Parâmetros de interação binária	
$r_A$	0,9200	$a_{12,0}$	227,30
$q_A$	1,4000	$a_{12,1}$	-8,3359
$r_B$	14,550	$a_{12,2}$	1,2520
$q_B$	14,310	$a_{12,3}$	$-5,0513 \times 10^{-4}$
		$a_{21,0}$	-224,72
		$a_{21,1}$	12,554
		$a_{21,2}$	-1,8257
		$a_{21,3}$	$-4,4100 \times 10^{-4}$

A Figura B.2 apresenta o erro relativo entre a temperatura de ebulição calculada com os modelos e os dados da literatura. Pode ser observado que o erro relativo aumenta com a concentração de sacarose. O modelo UNIQUAC (c) com os parâmetros de interação binária de Starzak e Mathlouthi (2006) apresenta o menor erro em comparação com os outros casos. Assim, para este modelo o erro relativo para 85% de concentração de sacarose resultou 0,414%.

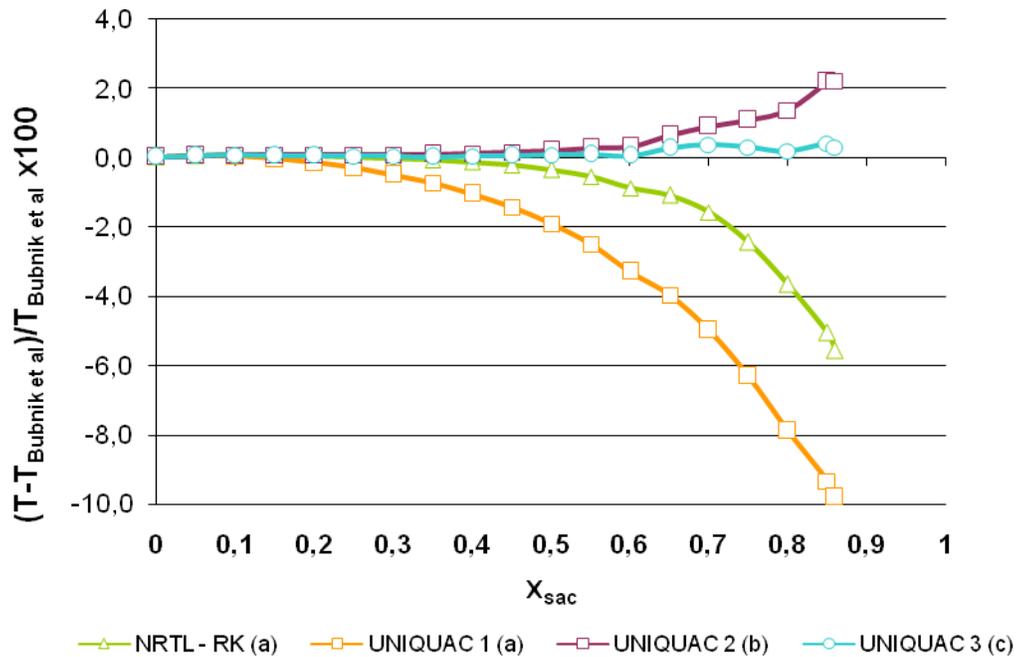


Figura B.2: Comparação da temperatura de ebulição para a solução água-sacarose calculada com os modelos NRTL e UNIQUAC e dados experimentais da literatura

No intuito de comparar a exatidão dos modelos UNIQUAC para outras pressões diferentes à atmosférica foi realizada outra avaliação à pressão de 0,1993 bar. A Figura B.3 mostra a temperatura de ebulição para a solução água-sacarose calculada com os modelos NRTL-RK e UNIQUAC comparados como os dados experimentais apresentados por Bubník et al. (1995). A Figura B.4 mostra o erro relativo entre os valores calculados com o simulador e os dados da literatura. Outra vez, o modelo UNIQUAC (c) apresentou os melhores resultados.

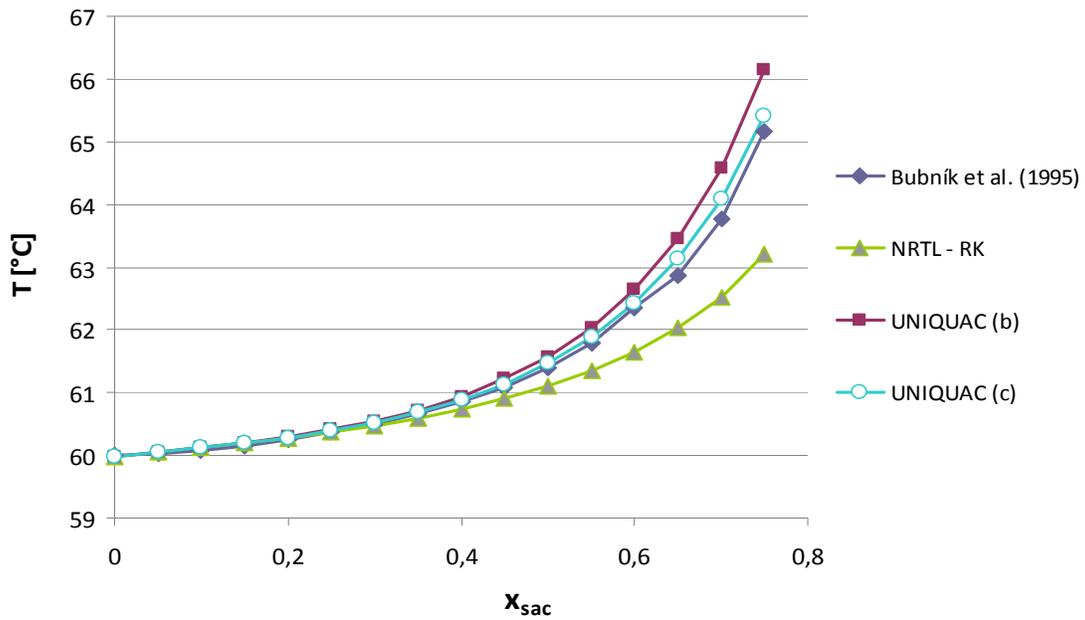


Figura B.3: Temperatura de ebulição da solução água-sacarose pura (a 0,1993bar) (b) LeMaguer (1992); (c) Starzak e Mathlouthi (2006).

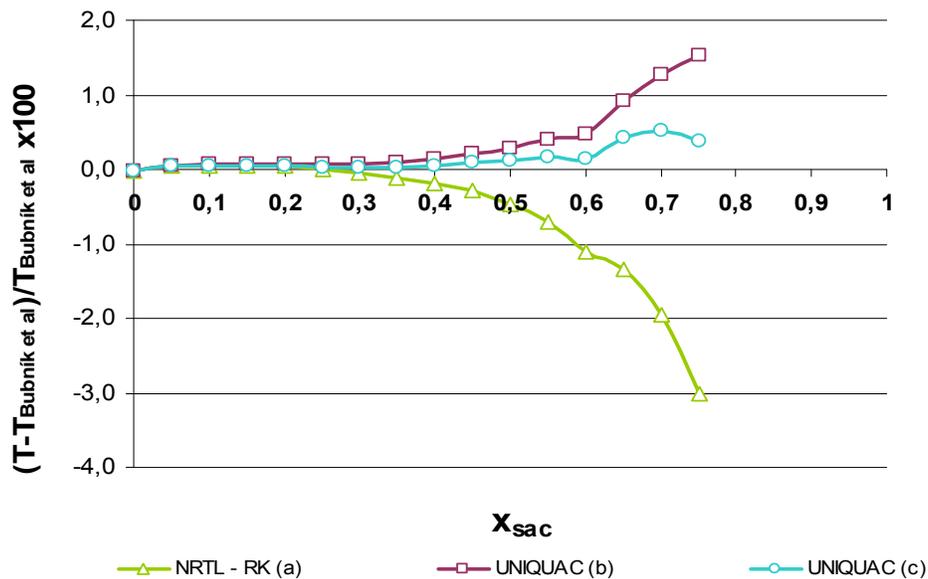


Figura B.4: Comparação da temperatura de ebulição calculada com os modelos NRTL-RK e UNIQUAC com dados da literatura.

## B.2 Solução técnica de sacarose – Caldo de cana-de-açúcar

Uma solução técnica de sacarose contém açúcares e não açúcares dissolvidos. Segundo Bubník et al. (1995), os parâmetros da solução técnica de sacarose freqüentemente se desviam levemente dos parâmetros da solução de sacarose pura.

O caldo de cana-de-açúcar é uma solução aquosa que contém uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Segundo van der Poel et al. (1998), o conteúdo de sólidos solúveis no caldo de cana-de-açúcar varia de 10 a 18%. A Tabela B.3 apresenta a composição média da substância sólida solúvel do caldo de cana-de-açúcar.

Tabela B.3: Composição dos sólidos solúveis do caldo de cana-de-açúcar

Constituinte do caldo de cana-de-açúcar	g/100g de sólidos solúveis
Açúcares	75,0 – 94,0
Sacarose	70,0-90,0
Glicose	2,0-4,0
Frutose	2,0-4,0
Oligossacarídeos	0,001-0,05
Sais	3,0-4,5
de ácidos inorgânicos	1,5-4,5
de ácidos orgânicos	1,0-3,0
Ácidos orgânicos	1,5-5,5
Ácidos carboxílicos	1,1-3,0
Aminoácidos	0,5-2,5
Outros orgânicos não açúcares	
Proteínas	0,5-0,6
Amidos	0,001-0,18
Polissacarídeos solúveis	0,03-0,50
Ceras, gorduras e fosfolípidos	0,04-0,15

Fonte: van der Poel et al. (1998)

Na Tabela B.3 pode ser observado que dentre os sacarídeos a sacarose é a mais abundante (75-94%) em termos da matéria sólida solúvel.

A pureza *Pz* de uma solução técnica é definida como a proporção da fração mássica de sacarose e o conteúdo de matéria seca presente na solução expressada em %. Rein (2007) indica valores médios da pureza do caldo misto, após o processo de extração, em usinas de África do Sul que variam de 83,9 até 86,3 %.

A solução técnica de sacarose adotada neste estudo tem uma pureza de 86%. Para a avaliação no simulador Aspen Plus, os componentes sacarídeos considerados foram sacarose e glicose enquanto os componentes não sacarídeos foram minerais e impurezas.

Os minerais no caldo de cana-de-açúcar foram considerados como óxido de potássio ( $K_2O$ ) uma vez que, dentre os minerais presentes no caldo, o  $K_2O$  encontra-se em maior quantidade (CHEN, 1993).

Segundo van der Poel (1998), dentre os ácidos orgânicos, o predominante é o ácido trans-aconítico (aproximadamente 30% dos ácidos carboxílicos).

Por outro lado, estimativas dos constituintes inorgânicos no caldo indicam que o potássio e o cloro são os elementos presentes em maior proporção (VAN DER POEL, et al. 1998; MANTELATTO, 2005)

Assim, para representar as impurezas no caldo de cana-de-açúcar foram adotados o componente cloreto de potássio (KCl) para representar as sais e o componente ácido trans-aconítico ( $C_6H_6O_6$ ) para representar todos os ácidos orgânicos, segundo a abordagem de Dias (2008).

Tabela B.4: Sólidos solúveis adotados na solução técnica de sacarose

<b>Sólidos solúveis</b>	<b>% base massa</b>
Sacarose	86,0
Glicose	3,7
Minerais ( $K_2O$ )	1,0
Sais de potássio (KCl)	6,1
Acido aconítico ( $C_6H_6O_6$ )	3,2

Elaboração própria a partir de dados de Dias (2008)

A Tabela B.4 apresenta a composição dos sólidos solúveis em base mássica da solução técnica de sacarose adotada para a avaliação de propriedades no simulador Aspen Plus. Para o cálculo dos percentuais da tabela foi realizada uma normalização a partir dos percentuais de sacarose, glicose, minerais, sais e ácidos orgânicos, desprezando o conteúdo de oligossacarídeos, proteínas, amidos, ceras, gorduras e outros.

### B.2.1 Elevação do ponto de ebulição

Peacock (1995) apresenta uma equação (Eq. A.1) para o cálculo da elevação do ponto de ebulição ( $\Delta t_{epe}$ ) da solução técnica de sacarose considerando a temperatura de ebulição da água pura ( $t_w$ ) e a concentração de sólidos solúveis na solução ( $x_{ssa}$ ).

$$\Delta t_{epe,ssa} = 6,064 \times 10^{-5} \left[ \frac{(273 + t_w)^2 x_{ssa}^2}{(374 - t_w)^{0,38}} \right] \left[ 5,84 \times 10^{-7} (x_{ssa} - 40)^2 + 0,00072 \right] \quad (\text{B.1})$$

Bubník et al. (1995) apresentam uma equação mais complexa para o cálculo da elevação do ponto de ebulição (Eq. 3.2).

$$\Delta t_{epe,ssa} = a \cdot x_{ssa}^2 \frac{(273 + t)^2}{(374,3 - t)^{0,38}} \left[ b \cdot (x_{ssa} - k)^2 + c \right] \quad (\text{B.2})$$

Onde:

$$a = a_0 + a_1 \cdot Pz + a_2 \cdot Pz^2 \quad (\text{B.3})$$

$$b = b_0 + b_1 \cdot Pz + b_2 \cdot Pz^2 \quad (\text{B.4})$$

$$c = c_0 + c_1 \cdot Pz + c_2 \cdot Pz^2 \quad (\text{B.5})$$

Tabela B.5: Constantes para Eq. (B.3), (B.4) e (B.5)

$k$	$x_{ssa}$ de 0 to 60%	$x_{ssa}$ de 60 to 90%
	40	60
$a_0$	$1,59515 \cdot 10^{-4}$	$1,67525 \cdot 10^{-4}$
$a_1$	$-2,00092 \cdot 10^{-6}$	$-1,85299 \cdot 10^{-6}$
$a_2$	$8,01933 \cdot 10^{-9}$	$7,92284 \cdot 10^{-9}$
$b_0$	$1,8440 \cdot 10^{-6}$	$2,87764 \cdot 10^{-6}$
$b_1$	$-3,04380 \cdot 10^{-8}$	$-2,77263 \cdot 10^{-8}$
$b_2$	$1,72958 \cdot 10^{-10}$	$1,44306 \cdot 10^{-10}$
$c_0$	$1,08062 \cdot 10^{-3}$	$1,06668 \cdot 10^{-3}$
$c_1$	$2,89645 \cdot 10^{-6}$	$2,10304 \cdot 10^{-6}$
$c_2$	$-3,01416 \cdot 10^{-8}$	$-4,28374 \cdot 10^{-8}$

A Figura B.5 apresenta a temperatura de ebulição para a solução técnica de sacarose para diferentes conteúdos de sólidos dissolvidos (Brix) calculada pelo modelo UNIQUAC (usando o simulador Aspen Plus), a partir da equação de Peacock (1995) e a partir das equações fornecidas por Bubník et al.(1995).

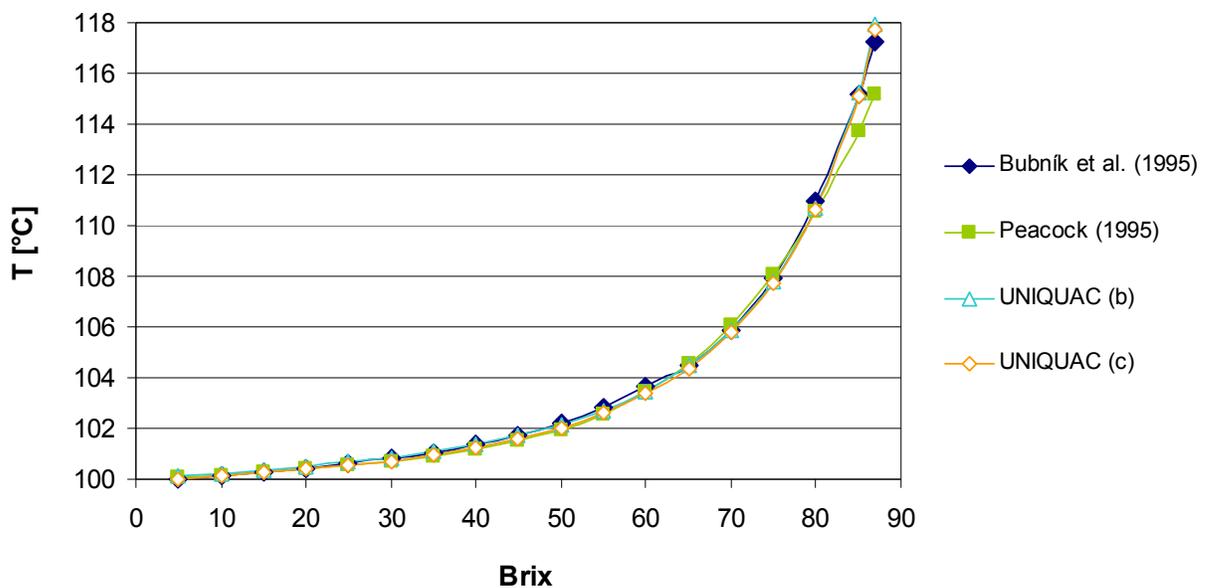


Figura B.5: Temperatura de ebulição da solução técnica de sacarose (a 1atm)

Segundo a Figura B.5, os resultados do modelo UNIQUAC tanto com os parâmetros de interação binária de LeMaguer (b) quanto com os de Starzak e Mathlouthi (c) são consoantes com os valores obtidos com equações da literatura (PEACOCK, 1995; BUBNÍK et al., 1995). A Figura B.6 mostra o erro relativo nos valores da temperatura de ebulição para a solução técnica em consideração, em relação à equação informada por Bubník et al. (1995). O erro para os valores de UNIQUAC (b) e UNIQUAC (c) é menor a 0,5% para toda a faixa de Brix.

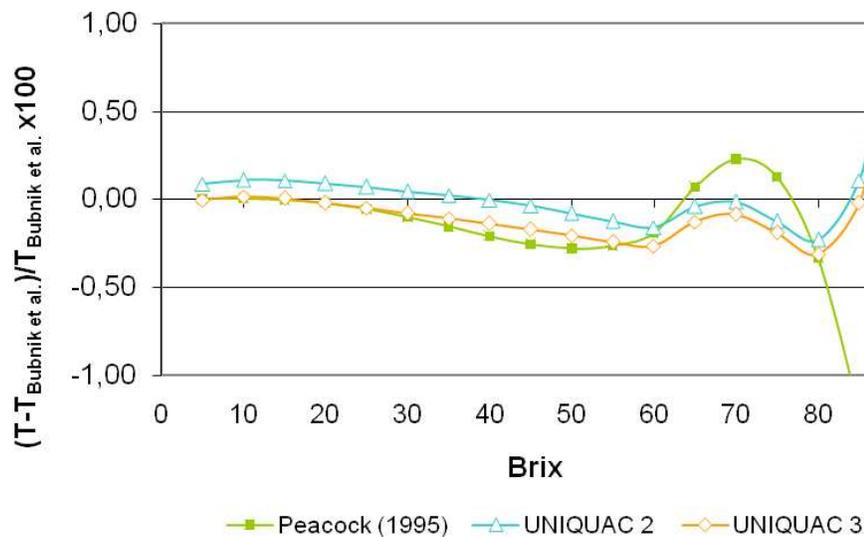


Figura B.6: Comparação da temperatura de ebulição obtida pela Eq. de Peacock e pelo modelo UNIQUAC em relação a Eq. de Bubník et al. (1995).

### B.2.2 Entalpia específica

A entalpia específica é avaliada com o simulador Aspen Plus uma vez que esta propriedade é importante para os balanços de energia. Para a avaliação da entalpia específica é considerada a mesma composição da solução técnica de sacarose apresentada na Tabela A.4.

No simulador Aspen Plus é considerado o modelo UNIQUAC com parâmetros de interação binária adotados de Starzak e Mathlouthi (2006). Os resultados do simulador são comparados com resultados obtidos da correlação proposta por Kadlec et al. (1981).

Segundo o estudo de Kadlec et al. (1981), a diferença de entalpia em relação ao estado de referência ( $T_0, p_0$ ) para concentrações abaixo do ponto de solubilidade pode ser calculada pela Eq. (B.6), onde  $x_{ssa}$  é a concentração de sólidos solúveis na solução técnica,  $Pz_{ssa}$  é a pureza e  $t_{ssa}$  é a temperatura da solução. A temperatura de referência é  $T_0=0^\circ\text{C}$ .

$$\Delta h_{ssa} = (4,1868 - 0,0297x_{ssa} + 4,6 \times 10^{-5} x_{ssa} Pz_{ssa})(T_{ssa} - T_0) + 3,75 \times 10^{-5} x_{ssa} (T_{ssa}^2 - T_0^2) \quad (\text{B.6})$$

Acima do ponto de solubilidade, a Eq. (B.7) é utilizada, considerando o valor médio  $z_{ssa}$  calculado pela Eq. (B.8). Este parâmetro leva em consideração a concentração de sólidos solúveis  $x_{ssa}$  na solução e a concentração no estado de saturação  $x_{ssa,sat}$  (ENSINAS; NEBRA, 2009).

$$\Delta h_{ssa} = z_{ssa} \Delta h_{ssa,sat} + (1 - z_{ssa}) \Delta h_{sac} \quad (\text{B.7})$$

$$z_{ssa} = \frac{100 - x_{ssa}}{100 - x_{ssa,sat}} \quad (\text{B.8})$$

Com a finalidade de comparar os resultados de entalpia das Eq. (B.6) e (B.7) com os resultados obtidos utilizando o simulador Aspen Plus, a diferença de entalpia entre um ponto genérico  $h(T,p)$  e o estado de referência  $h(T_0,p_0)$  foi calculada. O estado de referência adotado no simulador Aspen Plus foi  $T_0=0^\circ\text{C}$  e  $p_0=1,013$  bar.

A Figura B.7 mostra os resultados da entalpia específica calculados com o simulador Aspen Plus usando o modelo UNIQUAC e calculados com a Eq. (B.6). Pode ser observado que a diferença entre os valores do simulador e da Eq. (B.6) aumenta conforme aumenta a temperatura e a concentração (Brix) da solução, e.g. para a temperatura de  $125^\circ\text{C}$  e conteúdo de Brix de 60%, a diferença é de -12,24% em relação à Eq. (B.6).

Pode se concluir que o cálculo de entalpia para a solução técnica de água sacarose realizada pelo simulador Aspen Plus a partir do modelo de coeficiente de atividade não é apropriada. A determinação da entalpia deve ser baseada em correlações obtidas a partir de medições de tipo térmico, como é o caso da determinação do calor específico  $C_p$ .

Portanto, para a realização do presente trabalho foi necessário implementar e integrar ao simulador Aspen Plus <sup>®</sup> uma sub-rotina em Fortran para cálculo da entalpia específica para o caldo de cana.

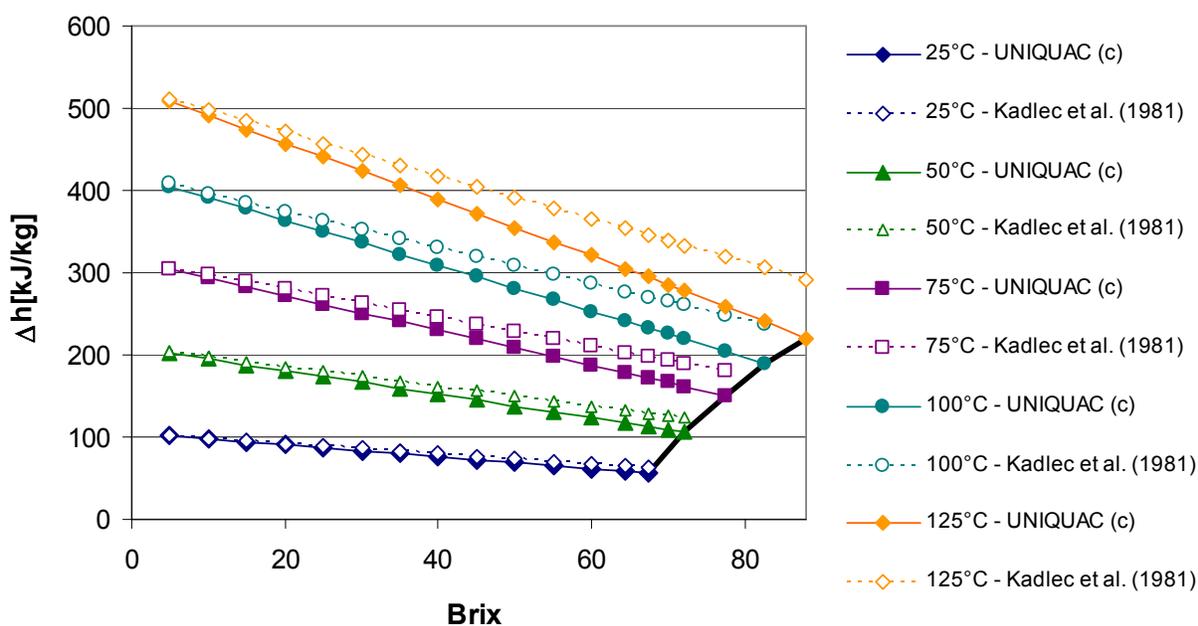


Figura B.7: Comparação da entalpia específica calculada com o simulador Aspen Plus usando o modelo UNIQUAC e calculado segundo a proposta de Kadlec et al. (1981)

### B.3 Soluções etanol/água

#### B.3.1 Equilíbrio de fases

Com a finalidade de representar apropriadamente as propriedades termodinâmicas do sistema etanol/água, os modelos termodinâmicos empregados devem ser consistentes com dados

experimentais de equilíbrio de fases. Nesta parte do trabalho um estudo do equilíbrio de fases foi realizado usando os dados calculados pelo simulador Aspen Plus ® e dados experimentais disponíveis na literatura (GMEHLING et al., 1982). Os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida foram utilizados.

A Figura B.8 mostra o diagrama de equilíbrio x-y para o sistema etanol água. Pode ser observado que os valores calculados pelo simulador Aspen Plus tanto com o modelo NRTL quanto com o modelo UNIQUAC representam apropriadamente o comportamento do sistema.

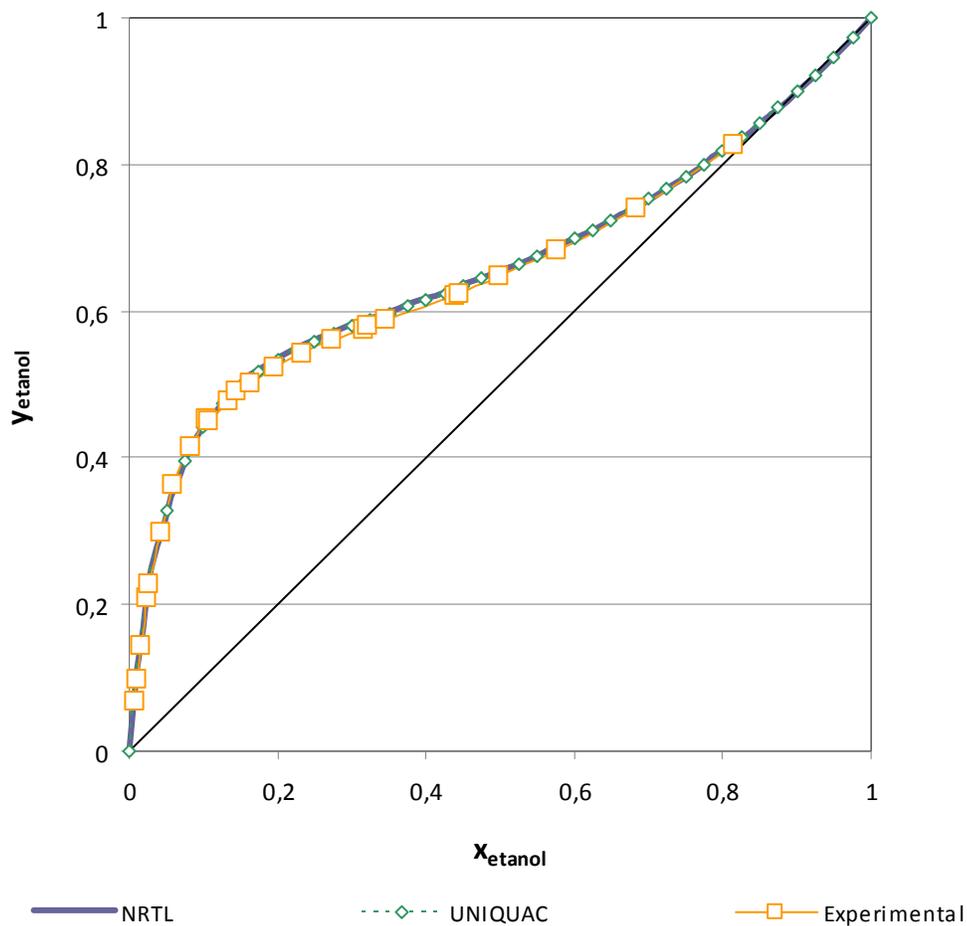


Figura B.8 Diagrama de equilíbrio x-y para o sistema etanol – água a 760mmHg: Comparação entre dados experimentais (GMEHLING et al., 1982) e resultados obtidos no simulador Aspen Plus ®

### B.3.2 Entalpia

A entalpia da solução etanol-água foi calculada com o simulador Aspen Plus e comparada com dados da literatura.

Larkin (1975) realizou um estudo experimental no qual foram feitas medições em calorímetro para a determinação da diferenças de entalpias devidas ao processo de mistura da solução etanol/água. Os experimentos foram realizados para temperaturas da solução na faixa de 298,15 K a 383,15 K. A partir dos dados experimentais de Larkin (1975) obteve-se correlações na forma:

$$H^E = x(x-1) \sum_{i=0}^m a_i x^i \quad (\text{B.9})$$

Onde  $H^E$  é a diferença de entalpia devida ao processo de mistura em J/mol,  $x$  é a fração molar de etanol na mistura e  $i = 0; 0,5; 1,5; 2,5$  e  $4,5$ . A Tabela B.6 apresenta as constantes para a Eq. (B.9).

Tabela B.6 Coeficientes da Eq. (B.9). Os coeficientes  $a_i$  são calculados com a seguinte relação:

$$a_i = b_i + c_i(T) + d_i(T)^2$$

	$b_i / 10^5$	$c_i / 10^5$	$d_i$
$a_0$	-3,63868	+1,83829	-2,32763
$a_{0,5}$	+9,25982	-4,83586	+6,37228
$a_{1,5}$	-14,04894	+7,51661	-10,11280
$a_{2,5}$	+10,91318	-5,89498	+7,98868
$a_{4,5}$	-2,79986	+1,50557	-2,03127

A Figura B.9 apresenta a diferença de entalpia devida ao processo de mistura determinada por Larkin, (1975) enquanto a Figura B.10 apresenta a diferença de entalpia calculada pelo simulador Aspen Plus usando o modelo UNIQUAC.

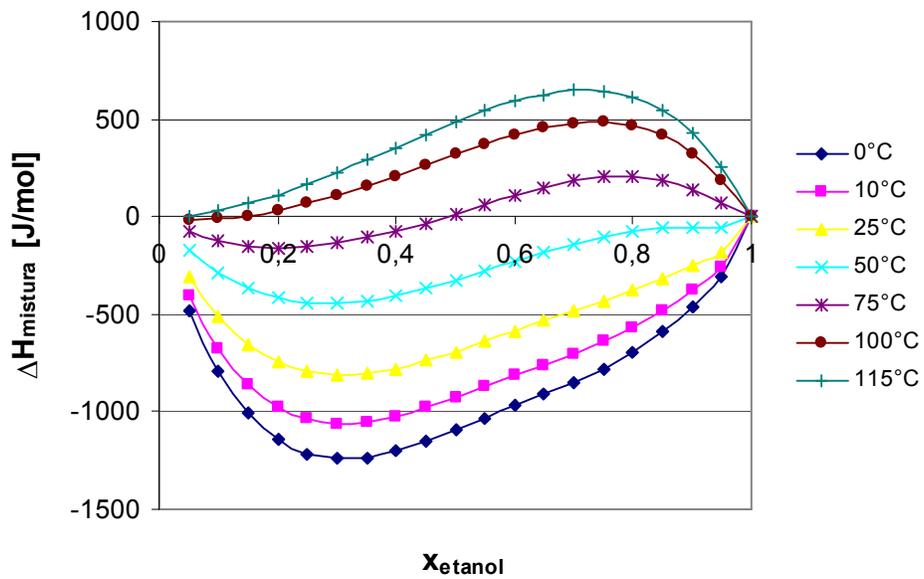


Figura B.9: Entalpia de mistura da solução etanol-água determinada por Larkin (1975)

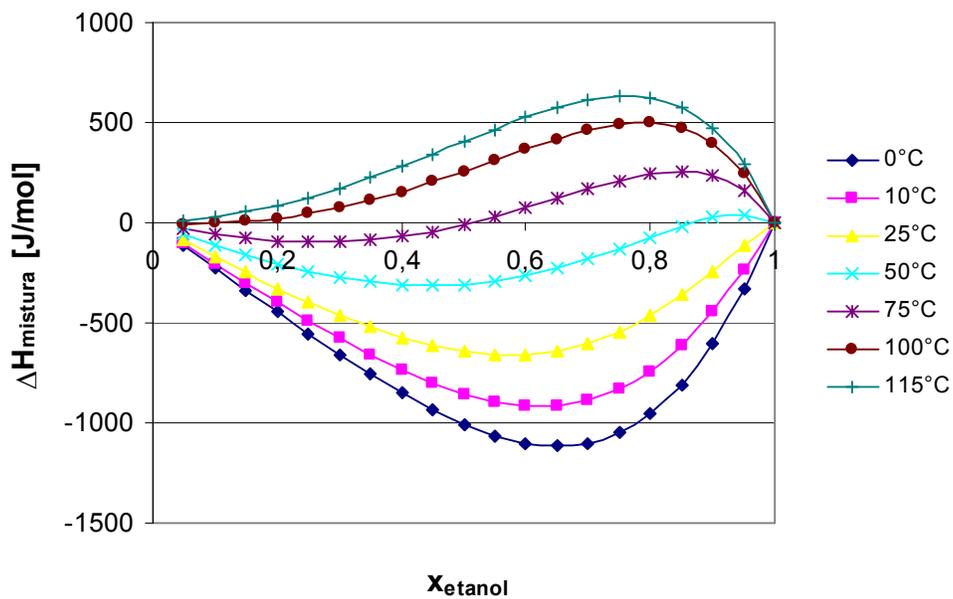


Figura B.10: Entalpia de mistura para a solução etanol – água calculada com o simulador Aspen Plus usando o modelo UNIQUAC

Das figuras anteriores pode ser observado que existem diferenças significativas nos valores da entalpia calculados pelo simulador em comparação aos dados da literatura. Estas diferenças são maiores para temperaturas menores que 50°C. Isto novamente indica que modelos de coeficiente de atividade não são apropriados para o cálculo da entalpia da solução. É necessário um estudo mais aprofundado das propriedades térmicas da solução etanol-água com o intuito de realizar os balanços térmicos de uma maneira apropriada.

No processo de produção de etanol, a partir da cana-de-açúcar, as correntes nos processos de fermentação e destilação possuem outros componentes além de etanol e água como alcoóis superiores, ácidos, aldeídos e outros contaminantes. Estudos de calorimetria são necessários com a finalidade de modelar e calcular em base a correlações as propriedades do que seria uma solução técnica de etanol.

#### **B.4 Bagaço de cana-de-açúcar**

O bagaço de cana-de-açúcar é o resíduo fibroso dos colmos da cana obtido depois do processo de extração do caldo. O bagaço é composto por água, fibras, uma pequena quantidade de sólidos solúveis, assim como impurezas minerais. A composição do bagaço varia de acordo com a variedade da cana-de-açúcar, sua maturidade, o método de colheita e pela eficiência do sistema de extração de caldo (PATURAU, 1982).

As fibras no bagaço são insolúveis em água e consistem principalmente de celulose, hemicelulose e lignina.

Foi avaliado o poder calorífico superior PCS do bagaço para vários casos. Para o caso base é adotado um conteúdo de umidade no bagaço de 50% (b.u.) e uma composição da fibra de acordo com a Tabela B.2. O Brix do bagaço é adotado em 3,1 enquanto o conteúdo de sacarose é adotado em 2,1% segundo dados da usina da Serra.

A umidade do bagaço é variada de 43 a 53% com a finalidade de realizar uma análise de sensibilidade. Para a simulação em Aspen Plus o componente cinza do bagaço é considerado

como SiO<sub>2</sub> uma vez que este componente esta presente em maior proporção segundo análise de cinzas (REIN, 2007).

A Tabela B.7 apresenta a composição do bagaço adotada como caso base (umidade 50% b.u.) na avaliação do PCS com o simulador Aspen Plus.

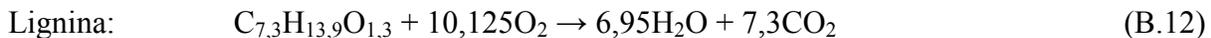
Tabela B.7: Composição do bagaço para o caso base

<b>Componente</b>	<b>b.u %</b>	<b>b.s %</b>
Celulose	18,76	37,52
Hemicelulose	15,48	30,95
Lignina	10,32	20,64
Sacarose	2,10	4,20
Glicose	1,00	2,00
Água	50,00	--
Cinzas	2,35	4,69
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

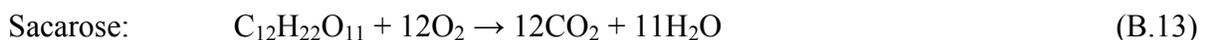
b.u: base úmida

b.s: base seca

A Figura B.11 mostra o diagrama das operações unitárias no simulador Aspen Plus para o cálculo do PCS. Assim, a corrente do bagaço BAG0 é formada pelas correntes: FIBRA, SSO (sólidos solúveis) e AGUA. No aquecedor HE1 o bagaço é aquecido até 25°C sendo depois enviado para o bloco REATOR-B que é um reator estequiométrico onde as reações de combustão acontecem. As reações de combustão assim como as propriedades dos compostos celulose, hemicelulose e lignina foram encontradas no estudo de Wooley e Putshe (1996).



Também é considerado que a sacarose e a glicose reagem no reator de combustão segundo as seguintes reações:



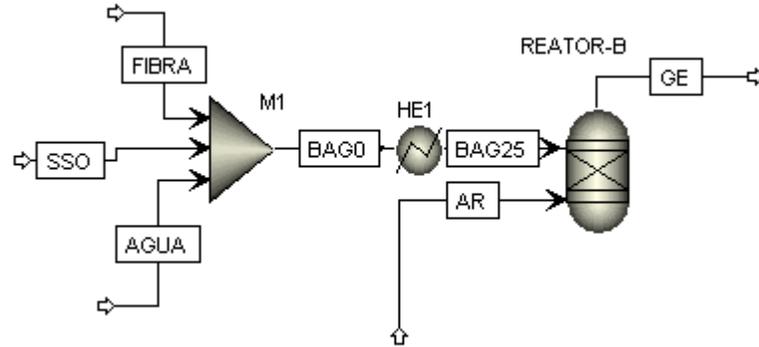


Figura B.11: Esquema em Aspen Plus das operações para a avaliação do PCS do bagaço

O método para o cálculo das propriedades termodinâmicas, selecionado no simulador Aspen Plus, foi RKS-BM o qual utiliza a equação de estado cúbica Redlich-Kwong-Soave (RKS) com a função alfa Boston-Mathias. Este método é recomendado para cálculos de combustão, segundo Aspen Technologies (2008). As condições no reator de combustão foram  $T=25^{\circ}C$  e  $p=1,01325$  bar. Foram consideradas as fases vapor e líquida com o intuito de calcular o PCS.

Os resultados obtidos na simulação em Aspen Plus foram comparados com resultados obtidos a partir de equações da literatura (REIN, 2007; HUGOT, 1972).

Assim o PCS pode ser calculado de acordo com a Eq. (B.15) segundo Rein (2007)

$$PCS = 196,05 \cdot (100 - w_w - w_A) - 31,14 \cdot w_{RDS} \quad (B.15)$$

Onde  $w_w$  é a umidade,  $w_A$  é o conteúdo de cinzas e  $w_{RDS}$  é o Brix do bagaço. Segundo Hugot (1972), o PCS do bagaço pode ser calculado com a Eq. (B.16)

$$PCS = 19037 - 42w_{RDS} - 190,4 \cdot w_w \quad (B.16)$$

Pode ser observado que Hugot (1972) não considera a presença das cinzas no cálculo do PCS. A Tabela B.8 apresenta os resultados do PCS para o caso base. A Figura B.13 por sua vez

mostra a variação do PCS em função da umidade do bagaço. Pode-se concluir que o simulador Aspen Plus calcula apropriadamente e com bastante exatidão o PCS para o bagaço de cana.

Tabela B.8: Resultados do PCS do bagaço (ww = 50% b.u.)

ASPEN PLUS	Rein (2007)	Hugot (1972)
<b>kJ/kg</b>	<b>kJ/kg</b>	<b>kJ/kg</b>
9297.5	9246.2	9386.8

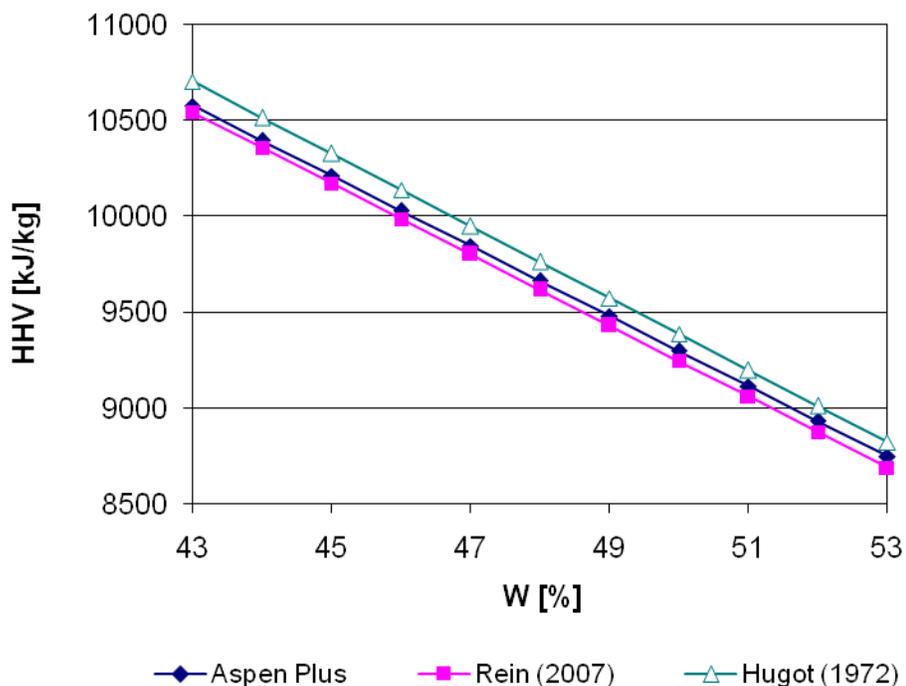


Figura B.13: Comparação do PCS do bagaço de cana calculado com o simulador Aspen Plus e pelas equações indicadas por Rein (2007) e Hugot (1972) para diferentes umidades

## **ANEXO C – Especificações para a simulação do processo de produção e etanol e eletricidade no simulador Aspen Plus ®**

Neste anexo são apresentadas as especificações realizadas no simulador Aspen Plus para a modelagem e simulação do processo utilizando as ferramentas *Design Spec* e *Calculator* do simulador.

### **C.1 Sistema de cogeração**

*Título na saída do desaerador – Design Spec: COGE 1*

Variáveis definidas: Título do corrente 17, saída de desaerador (X17)

Meta: 0,0001

Variável manipulada: Fração do Split T2 (vapor para o desaerador)

*Título do vapor de processo a 2,5 bar – Design Spec: COGE 2*

Variáveis definidas: Título do vapor de processo, saída do desuperaquecedor (X10)

Meta: 0,999

Variável manipulada: Fração do Split T4 (fluxo de água para desuperaquecedor)

*Temperatura do vapor para turbinas de acionamento mecânico: COGE 3*

Variáveis definidas: Temperatura vapor na saída desuperaquecedor T6

Meta: 300°C

Variável manipulada: Fração do Split T5 (fluxo de água para desuperaquecedor)

*Título do vapor de processo a 6 bar – Design Spec: COGE 4*

Variáveis definidas: Título do vapor de processo, saída do desuperaquecedor (X6BAR)

Meta: 0,999

Variável manipulada: Fração do Split T4 (fluxo de água para desuperaquecedor)

*Fluxo mássico de vapor de processo a 6 bar – Design Spec: COGE 5*

Variáveis definidas: Fluxo mássico de vapor para processo a 6 bar (M6PRO), fluxo mássico de retorno de condensado a 6 bar antes das perdas (RET6)

Meta:  $M6PRO - RET6 = 0$

Variável manipulada: Fração do Split T11 (sangria de vapor da turbina a 6 bar)

*Potência da turbina de acionamento mecânico – Design Spec: COGE 6*

Variáveis definidas: Fluxo mássico de cana MCANA, potência das turbinas de acionamento mecânico WTMA

Meta:  $WTMA = -16 * MCANA / 1000$

Variável manipulada: Fração do Split T1 (vapor para turbinas de acionamento mecânico)

*Fluxo mássico de água de reposição – Design Spec: COGE 7*

Variáveis definidas: Perda de vapor a 2,5 bar (M25L), perda de vapor a 6 bar (M6L), fluxo de vapor de pré-tratamento (MEV), Água de reposição (M15)

Meta:  $M15 = M25L + M6L + MEV$

Variável manipulada: Fluxo mássico de água de reposição M15 (kg/h)

## **C.2 Processo de produção de etanol**

*Umidade do bagaço – Design Spec: DS1*

Variáveis definidas: Umidade do bagaço (U), Massa de água no bagaço (WB), Massa de bagaço (MB)

Meta:  $U = 0,5$

Variável manipulada: Fração da corrente água no bloco separador MOENDA

*Conteúdo de minerais no caldo – Design Spec: DS2*

Variáveis definidas: Fluxos mássicos de K<sub>2</sub>O, KCL, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, SiO<sub>2</sub> no caldo cru

Bloco Fortran:  $MINE = K2O / (K2O + KCL + C6H6O6 + SiO2)$

Meta: 0,084

Variável manipulada: Fração da corrente K2O no bloco separador MOENDA

*Pureza do caldo cru – Design Spec-DS3*

Variáveis definidas: Fluxos mássico de sacarose no caldo cru (MSAC), Fluxo mássico da sub-corrente MIXED de caldo cru (MFMIX), Fluxo mássico de água no caldo cru (MAG3)

Bloco Fortran:  $PUC3 = MSAC / (MFMIX - MAG3)$

Meta: 0,85

Variável manipulada: Fração da corrente KCL no bloco separador MOENDA

*Umidade do lodo do decantador – Design Spec – DS4*

Variáveis definidas: Fluxos mássico de água no lodo (MAGLO), Fluxo mássico de lodo (MLODO)

Bloco Fortran:  $ULODO = MAGLO / MLODO$

Meta: 0,83

Variável manipulada: Fração de água no bloco separador DECANTA

*Umidade da torta de filtro – Design Spec – DS5*

Variáveis definidas: Fluxos mássico de água na torta (MAGTO), Fluxo mássico de lodo (MTORTA)

Bloco Fortran:  $UTORTA = MAGTO / MTORTA$

Meta: 0,7

Variável manipulada: Fração de água no bloco separador FILTRO-R

*Conteúdo de sacarose na torta de filtro – Design Spec- DS6*

Variáveis definidas: Fluxos mássico de sacarose na torta (MSACTO), Fluxo mássico de lodo (MTORTA)

Bloco Fortran:  $SACTO = MSACTO / MTORTA$

Meta: 0,02

Variável manipulada: Fração da corrente de sacarose no bloco separador FILTRO-R

*Brix do mosto para fermentação – Design Spec – DS7*

Variáveis definidas: Fluxos mássico de mosto (M30), Fluxo mássico de água no mosto (MW30)

Bloco Fortran:  $BRIX30 = (M30 - MW30) / M30 * 100$

Meta: 19

Variável manipulada: Fração do Split T9 (Fluxo mássico de caldo para concentração)

*Brix do caldo concentrado na saída do sistema de evaporação – DS8*

Variáveis definidas: Fluxos mássico de xarope concentrado (M29), Fluxo mássico de água no xarope concentrado (MW29)

Bloco Fortran:  $BRIX29 = (M29 - MW29) / M29 * 100$

Meta: 65

Variável manipulada: Fluxo mássico de vapor de aquecimento a 2,5 bar (no primeiro estágio do sistema de evaporação)

*Concentração de células de levedura (base seca) na corrente VI2 – DS9*

Variáveis definidas:

MCVI2 Fluxo mássico de subcorrente sólida na corrente VI2

MMVI2 Fluxo mássico de subcorrente tipo mixed na corrente VI2

DMVI1: Densidade da fase mixed da corrente VI1

DSVI1: Densidade da fase solida da corrente VI1

Bloco Fortran:  $CCVI2 = 100 * DMVI1 * MCVI2 / (DMVI1 * MCVI2 + DSVI1 * MMVI2)$

Meta:  $CCVI2 = 11,55$

Variável manipulada: Fração da subcorrente mixed no bloco separador CENTRIF1

*Concentração de células de levedura (base seca) no creme de levedura – DS10*

Variáveis definidas:

MCCREA: Fluxo mássico da subcorrente sólida da corrente creme de levedura

MMCREA: Fluxo mássico da subcorrente tipo mixed da corrente de creme de levedura

DSVI3: Densidade da fase sólida da corrente VI3

DMVI3: Densidade da fase mixed da corrente VI3

Bloco Fortran:  $CCCREA = DMVI3 * MCCREA / (DMVI3 * MCCREA + DSVI3 * MMCREA)$

Meta:  $CCCREA = 0,231$

Variável manipulada: Fração da subcorrente mixed no bloco separador CENTRIF2

#### *Fluxo mássico de nutrientes – DS11*

Variáveis definidas: Fluxo mássico do componente NH3 (MNH3) na corrente VI0

Meta:  $MNH3 = 0$

Variável manipulada: Fluxo mássico da corrente de nutrientes NUTR

#### *Concentração de células de levedura no pé de cuba – DS12*

Variáveis definidas:

MMLEV1: Fluxo mássico da fase mixed na corrente LEV1

MCLEV1: Fluxo mássico na fase sólida na corrente LEV1

DMLEV1: Densidade de fase mixed da corrente LEV1

DSLEV1: Densidade da fase sólida da corrente LEV1

Bloco Fortran:  $CCLEV1 = DMLEV1 * MCLEV1 / (DMLEV1 * MCLEV1 + DSLEV1 * MMLEV1)$

Meta:  $CCLEV1 = 0,099$

Variável manipulada: Fluxo mássico de água para tratamento da levedura WTREAT

#### *Concentração de pé de cuba no meio reacional – DS13*

Variáveis definidas:

MMLEV1: Fluxo mássico da fase mixed na corrente LEV1

MCLEV1: Fluxo mássico da fase sólida na corrente LEV1

MMM4: Fluxo mássico da fase mixed no mosto M4

DMM4: Densidade do mosto M4

DMLEV1: Densidade da fase mixed da corrente LEV1

DSLEV: Densidade da fase sólida da corrente RETLEV

Bloco Fortran:

$VLEV1 = MMLEV1 / DMLEV + MCLEV1 / DSLEV$

$VMM4 = MMM4 / DMM4$

$CVLEV = VLEV1 / (VLEV1 + VMM4)$

Meta:  $CVLEV = 0,25$

Variável manipulada: Fração do Split T13 (Fluxo de purga OUT)

*Concentração de etanol na vinhaça – DS14*

Variáveis definidas:

FETV: Fração mássica de etanol na vinhaça

Meta: 0,0002

Variável manipulada: Razão de refluxo da coluna A

## ANEXO D – Estimativas de consumo elétrico em algumas operações do processo de produção de etanol

### D.1 Potência de transportadores

Segundo Rein (2007), a potência requerida para o transportador de correia (para bagaço, açúcar ou carvão em aplicações típicas) está composta pela soma de vários termos que consideram diversas necessidades como:

- Mover a correia sem carga
- Mover a carga horizontalmente
- Superar a resistência de elementos auxiliares como raspadores
- Elevar o produto, se o transportador é inclinado (potência negativa se o transportador desce o produto).
- Levantar em consideração perdas e ineficiências na transmissão

Os cálculos exatos de potência são complexos, mas para a maioria das aplicações na indústria sucroalcooleira o seguinte método apresentado é suficientemente preciso:

***Para mover a carga horizontalmente:***

$$F = g \cdot \mu \cdot (l + 60) \cdot (m_{\text{correia}} + \dot{m}/u) / 1000$$

$$P_1 = F \cdot u$$

Onde:

$P_1$  Potência em kW

$F$  Força de acionamento efetiva da correia (tensão no lado motriz – tensão do lado não motriz no rolo), em kN

$u$  Velocidade da corrente em m/s

$\mu$  Fator de fricção de 0,022 para a maioria de transportadores na indústria sucroalcooleira)

$l$  Comprimento do transportador

“60” Comprimento equivalente de fricção fixa (rolo motriz, rolo de cola, rolos de apoio, zonas de carga)

$\dot{m}$  Máximo fluxo mássico do produto a transportar em kg/s.

$m_{correia}$  Massa da correia do transportador em kg por m linear.

A Tabela D.1 apresenta valores de  $m_{correia}$  em kg/m de transportador para aplicações típicas na indústria sucroalcooleira.

Tabela D.1 Valores de  $m_{correia}$  para diferentes largos de correia

Largura da correia em mm	600	750	900	1200	1500	1800
$m_{correia}$ [kg/m]	32	42	57	90	128	182

Por outro lado, a Tabela D.2 apresenta a capacidade horizontal para transportadores de correia de bagaço.

Tabela D.2 Capacidade horizontal dos transportadores de bagaço

Largura da correia em mm	450	500	600	750	900	1050	1200	1350	1500	1800	2100	2400
Capacidade [t/h]	12,9	16,7	25,1	41,3	61,4	85,4	113	145	180	264	363	477
Capacidade [kg/s]	3,6	4,6	7,0	11,5	17,0	23,7	31,4	40,3	50,0	73,3	100,8	132,5

### ***Para superar a resistência e elementos auxiliares***

Sem mais informação detalhada, Rein (2007) indica que a potência para superar a resistência de elementos auxiliares (em kW) pode ser calculada como 0,003 vezes a largura da corrente (em mm), isto por cada dispositivo auxiliar considerado.

### ***Para elevar o produto;***

Se o transportador esta inclinado será necessária mais potência para elevar o produto.

$$P_2 = g \cdot \dot{m} \cdot h / 1000$$

Onde  $h$  é a elevação em  $m$  (negativa se o transportador esta descendo o produto)

***Para levar em conta as perdas e ineficiências na transmissão.***

Isto dependerá do tipo de acionamento. Segundo Rein (2007) para caixa redutora usualmente pode ser considerado 85% para redutores de engrenagens helicoidais e 50% para redutores de roda dentada e parafuso sem-fim.

Para o dimensionamento final pode ser considerado um fator de segurança de  $\pm 20\%$  sobre o valor calculado, com a finalidade considerar cargas de partida e outros.

Para o cálculo da potência dos transportadores de bagaço e lignina foi assumido um ângulo de elevação de  $23^\circ$ , uma elevação de 15m e uma velocidade da faixa de 1,5 m/s. A largura e a massa da correia foram obtidas das Tabelas D.1 e D.2 em função do fluxo mássico do produto que deve ser transportado.

## **D.2 Potência de agitação nos reatores de hidrólise**

Para o cálculo da potência de agitação foi realizado um procedimento de scale-up (ampliação), considerando como modelo os dados apresentados no estudo de Pereira et al. (2010). Foi realizada a análise de semelhança considerando constante o grau de agitação ( $TS$ ) definido pela seguinte equação (HOLLAND; CHAPMAN, 1966):

$$TS = \pi D_a N_{rpm}$$

Foi adotada também semelhança geométrica, mantendo constante a relação do diâmetro do agitador ao diâmetro do tanque ( $Da/Dt = 0,33$ ) e a relação de altura do tanque ao diâmetro do tanque ( $Hl/Dt = 1$ ) A velocidade de rotação para o caso ampliado pode ser calculado em função

do diâmetro do modelo  $Da1$  (0,21m), a velocidade de rotação do modelo  $N1$  (600rpm) e o diâmetro final  $Da2$  (2,84 m). Assim, a velocidade de rotação final resultou  $N2 = 44,38$  rpm.

O número de Reynolds foi calculado com a seguinte expressão:

$$Re = \frac{\rho N Da^2}{\mu}$$

Os dados da viscosidade em função do tempo para o meio reacional da hidrólise foram obtidos para 10% de concentração de sólidos do estudo de Pereira et al. (2010). Os resultados do número de Reynolds mostraram que o sistema encontra-se no regime turbulento. O número adimensional de potência  $Np$  foi obtido do gráfico de Holland e Chapman (1966) para o agitador tipo *pitched blade 45°*. Para a faixa de Reynolds obtida, e segundo o gráfico do agitador da Figura D.1, pode ser adotado um valor constante do número de potência ( $Np$ ) de 2. Finalmente, a potência do agitador pode ser calculada com a seguinte equação:

$$P = Np \rho N^3 Da^5$$

A potência para cada reator de  $500m^3$  resultou 150,79 kW (0,30 kW/ $m^3$ )

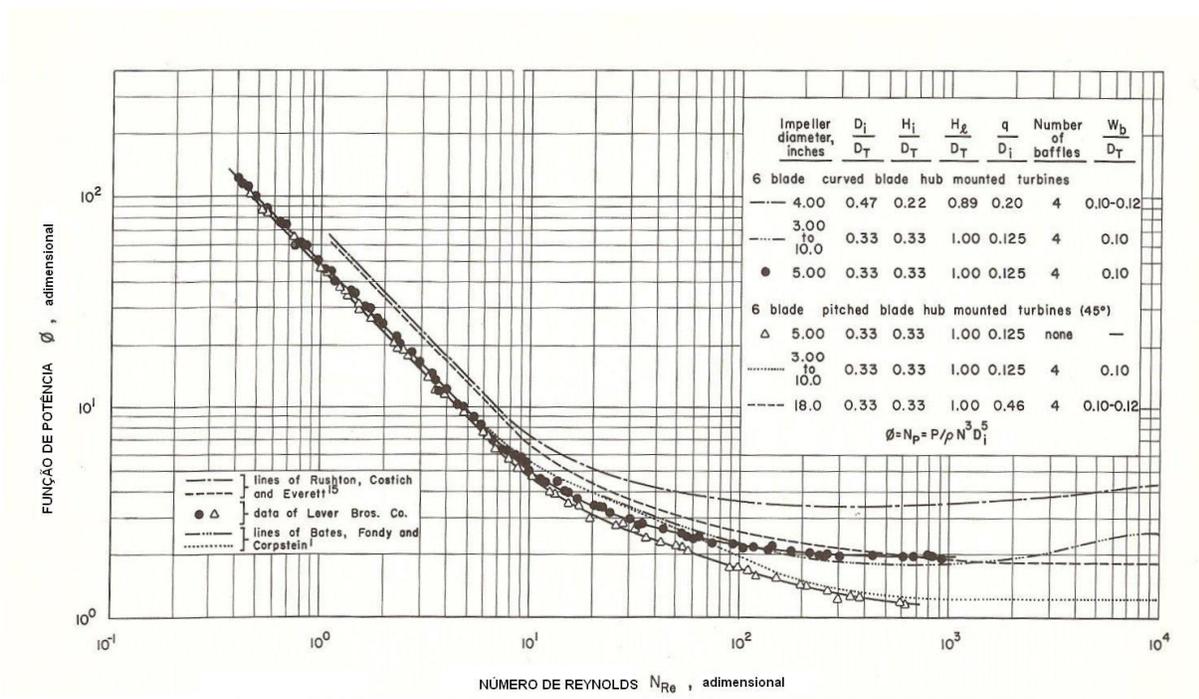


Figura D.1 Curvas de potência para agitador de lâmina curvada (curved blade) e agitador tipo pitched blade. Fonte: Holland e Chapman (1966)

A Figura D.2 apresenta o agitador tipo pitched blade 45°.

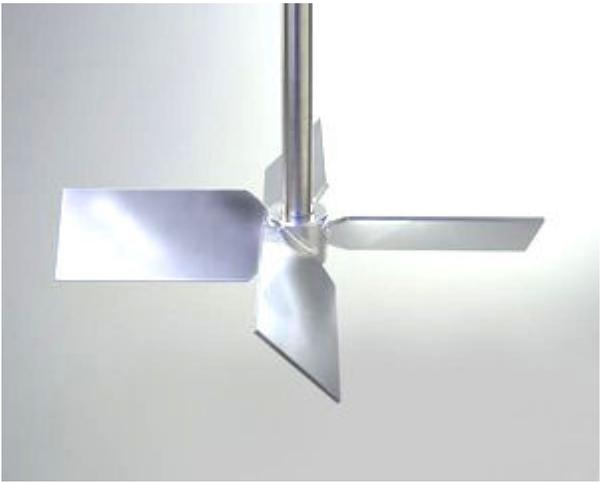


Figura D.2 Agitador tipo pitched blade 45° Fonte: General Lab Supply (2011)

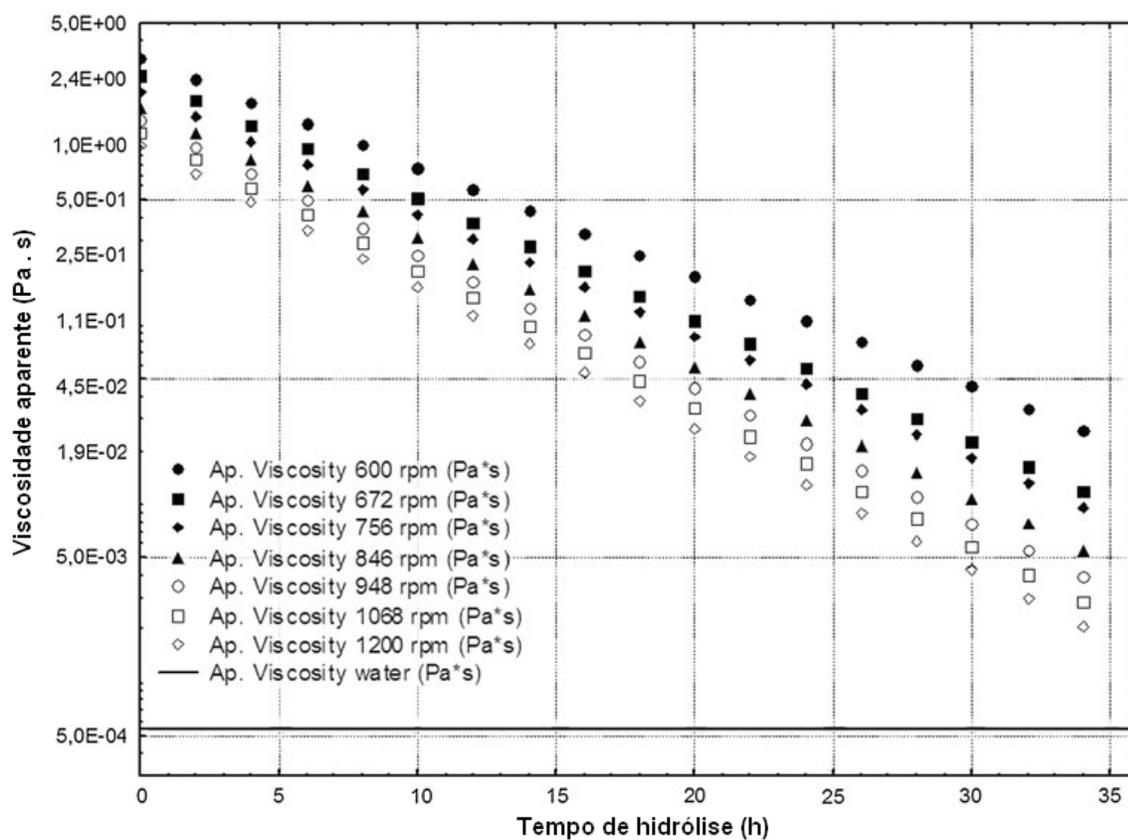


Figura D.3 Viscosidade aparente em função do tempo de hidrólise. Fonte: Pereira et al. (2010)

### D.3 Potência da bomba de licor concentrado

Para o cálculo da potência da bomba de licor concentrado foi utilizada a seguinte expressão:

$$P_{bomba} = \frac{\gamma \cdot \dot{Q} \cdot H_B}{\eta}$$

Onde  $\gamma$  é o peso específico,  $\dot{Q}$  é o fluxo volumétrico,  $H_B$  é a altura da bomba e  $\eta$  é a eficiência. Para as estimativas da altura da bomba ( $H_B$ ) foi considerada uma diferença de pressão, expressa em metros, de 20 m e uma perda de carga  $hf$  segundo a equação de Darcy-Weisbach:

$$hf = f \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{V^2}{2g}$$

Onde  $L$  é o comprimento da tubulação,  $D$  o diâmetro interno do tubo,  $V$  a velocidade do líquido no interior do tubo,  $f$  o fator de atrito de Darcy-Weisbach e  $g$  a aceleração da gravidade. Foi adotado para este cálculo um comprimento de 20 m, uma velocidade interna do líquido de 2,2 m/s e uma rugosidade de 0,09 mm. A determinação do fator  $f$  é realizada em função do número de Reynolds e da rugosidade relativa.