

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Kleber Joao
Mosqueira Salazar E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 23 / 07 / 12
.....
ORIENTADOR

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

Kleber Joao Mosqueira Salazar

**Uso de água e análise exergetica na produção
integrada de etanol de primeira e segunda
geração a partir da cana-de-açúcar**

Campinas, 2012

Klever Joao Mosqueira Salazar

Uso de água e análise exergética na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Orientador: Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez
Co-orientador: Dr. Joaquim Eugênio Abel Seabra

Campinas
2012

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

M855u Mosqueira Salazar, Klever Joao
Uso de água e análise exergetica na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar / Klever Joao Mosqueira Salazar. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Silvia Azucena Nebra de Pérez
Coorientador: Joaquim Eugênio Abel Seabra.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Etanol. 2. Cana-de-açúcar. 3. Hidrólise enzimática. 4. Água - Reutilização. 5. Exergia. I. Nebra, Silvia Azucena, 1943-. II. Seabra, Joaquim Eugênio Abel. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Water use and exergetic analysis in the integrated production of first and second generation ethanol from sugarcane

Palavras-chave em Inglês: Ethanol, Sugarcane, Enzymatic hydrolysis, Water - Reuse, Exergy

Área de concentração: --

Titulação: Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos

Banca examinadora: Carlos Eduardo Vaz Rossell, Waldyr Luiz Ribeiro Gallo

Data da defesa: 23-07-2012

Programa de Pós Graduação: Planejamento de Sistemas Energéticos

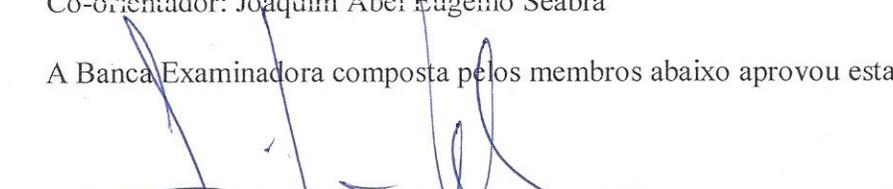
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

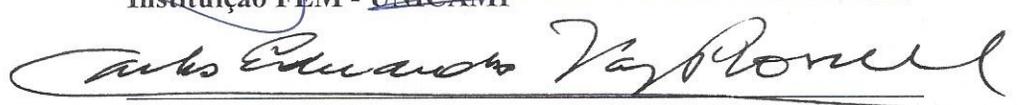
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

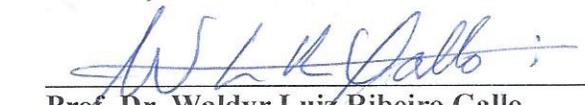
**Uso de água e análise exérgica na produção
integrada de etanol de primeira e segunda
geração a partir da cana-de-açúcar**

Autor: Klever Joao Mosqueira Salazar
Orientador: Silvia Azucena Nebra de Pérez
Co-orientador: Joaquim Abel Eugênio Seabra

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:


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


Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell
Instituição Laboratório Nacional de Tecnologia do Bioetanol – CTBE


Prof. Dr. Waldyr Luiz Ribeiro Gallo
Instituição FEM - UNICAMP

Campinas, 23 de julho de 2012

Dedico este trabalho aos meus pais e a Maribel, minha fiel companheira de batalhas infinitas.

Agradecimentos

A Deus por ficar sempre do meu lado e por me ajudar a vencer os obstáculos que encontrei no caminho.

À Prof^a Silvia Nebra, minha orientadora, quem confiou no meu trabalho desde o início, muito obrigado pela sua amizade, orientação, ensinamento, confiança, preocupação, e pela oportunidade de estudar neste país e, assim, poder cumprir um dos meus objetivos mais importantes na minha vida até hoje.

Aos meus pais, Silvia e Pedro, e a minha família, pelo seu apoio e carinho incondicional.

A minha esposa Maribel, quem sempre esteve ao meu lado, me apoiando, acompanhando e incentivando o meu trabalho com paciência e amor.

Ao Prof. Dr. Joaquim Seabra, meu co-orientador, pelo acompanhamento e orientação.

Aos Professores do curso e das outras unidades da Unicamp pelo aprendizado durante as diferentes disciplinas e pela sua paixão pelo ensino.

Ao Dr. Carlos Rossell e Prof. Dr. Marcelo Modesto, pelas críticas e sugestões que possibilitaram tornar este um trabalho melhor.

Aos Profs. Dr. Miguel Angel Lozano e Dr. Luis M. Serra da Universidade de Zaragoza na Espanha, que me receberam cordialmente no curto período de intercambio em que estive lá, e com os quais pude aprender e desenvolver parte dos conceitos apresentados neste trabalho, sendo ademais exemplos a seguir na minha vida pessoal e profissional.

Ao Prof. Walter Galarza Soto, da Universidade Nacional de Ingeniería, em Lima - Perú, pela sua amizade e motivação para realizar o mestrado, e um especial agradecimento porque sem sua ajuda não houvesse sido possível a minha vinda ao Brasil e ter vivido esta grandiosa experiência.

Aos meus amigos: Reynaldo, Juan, Edwin, Tomás, Paola, Wilmer, Raúl, Vanessa, Harold, Delia, Bruno e Louryval, obrigado pela sua amizade e companheirismo neste tempo.

Ao CNPq e ao Grupo Santander pelo apoio financeiro concedido.

Finalmente a todos, que direta ou indiretamente foram peças fundamentais para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

“Você é aquilo que faz, não aquilo que diz”

Severn Cullis-Suzuki

Resumo

A produção e o consumo de biocombustíveis têm aumentado rapidamente nos últimos anos, no entanto, esse crescimento tem levantado questões a respeito da sua sustentabilidade. Uma nova configuração da produção de biocombustíveis, chamados de segunda geração, a partir principalmente de resíduos agroindustriais como o bagaço de cana-de-açúcar, se apresenta como uma solução frente àquelas questões, ao aumentar a produção com o mesmo volume de recursos. Não obstante, a sua sustentabilidade no que diz respeito ao uso da água ainda precisa ser comprovada, devido a que o consumo de água na fase industrial é considerado um ponto crítico decorrente do seu aumento durante o processo de hidrólise, ao se desenvolver este em soluções com baixas concentrações de sólidos. Assim, este estudo objetiva a avaliação de alguns aspectos da sustentabilidade da produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar para diferentes cenários, comparada ao processo convencional, através do impacto no consumo de água por litro de combustível produzido, e mediante uma análise exergética do processo visando determinar a influência deste processo nos custos exergéticos dos produtos da planta. Foi realizado um inventário dos consumos de água por cada processo durante a produção de etanol, e identificou-se ainda o potencial de reúso dos efluentes visando a redução da captação externa de água. Os resultados revelaram que mesmo com a introdução do novo processo, através de adequadas medidas de reúso como o fechamento de circuitos de água, e o tratamento dos novos efluentes na produção integrada, produzindo inclusive biogás, é possível atingir patamares de captação de água muito próximos aos já existentes no atual setor sucroalcooleiro. Por outro lado, desde a visão da termodinâmica, quando considerados como produtos o etanol anidro e a eletricidade excedente no processo convencional, foi alcançada uma eficiência de segunda lei igual a 28%, enquanto no processo integrado, considerando ademais ao biogás como produto, foram atingidos maiores desempenhos na gestão dos recursos com valores na faixa de 35 a 37% devido ao aumento da produção de etanol e eletricidade excedente. Adicionalmente, foram encontrados aumentos entre 13,5% e 10,2% nos custos exergéticos do etanol anidro durante a produção integrada, decorrente principalmente das maiores irreversibilidades geradas na caldeira com o aumento da produção de vapor.

Palavras Chave: Etanol; cana-de-açúcar, hidrólise enzimática, reúso de água, exergia

Abstract

Production and consumption of biofuels have been growing rapidly in the last few years; however, this rapid growth has raised questions regarding its sustainability. A new configuration of biofuel production, the so called second generation biofuels, mainly produced from agro-industrial residues such as sugarcane bagasse, appears as a solution to those issues, increasing production with the same amount of resources. Nevertheless, its sustainability relative to water use has still to be proven; because of water use in industrial stage is considered critical, due to its increase during the hydrolysis process, which occurs in solutions with low concentrations of solids. Thus, this study aims the assessment of some sustainability topics of the integrated production of first and second generation ethanol from sugarcane compared to the conventional process, through the impact on consumption of water per liter of fuel produced, and by an exergy analysis of the process to determine its influence in the exergetic cost of the main plant's products. It was performed an inventory of water consumption by each process during ethanol production and it was even identified the potential of effluents for recycling in order to reduce water withdrawal. Results showed that considering the introduction of the new process, and through appropriate procedures of reuse, such as closing water circuits and treatments of new effluents from integrated production, producing even biogas, it is possible to achieve water withdrawals close enough to those existing in current ethanol plants. Moreover, from the thermodynamic point of view, considering ethanol and surplus electricity as the major products in the conventional process, it was obtained a second law efficiency equal to 28%, while in the integrated process, when considering biogas also as a product, it was reached a greater performance in resources management with values in the range of 35 to 37% owing to the larger ethanol and surplus electricity production. Additionally, increases between 13,5 and 10,2% in the exergetic costs of anhydrous ethanol in the integrated production were found mainly due to irreversibilities generated in the boiler for steam production.

Keywords: Ethanol, sugarcane, enzymatic hydrolysis, water reuse, exergy

Lista de Figuras

1.1. Disponibilidade e captação de água per capita	3
2.1. Diagrama de fluxo da produção de etanol em uma destilaria autônoma	7
2.2. Esquema dos processos de limpeza, preparo e extração da cana-de-açúcar	9
2.3. Esquema do processo de tratamento do caldo	13
2.4. Esquema do processo de concentração do caldo	16
2.5. Esquema do processo de fermentação	19
2.6. Esquema do processo de destilação e retificação	21
2.7. Esquema do processo de desidratação – via destilação azeotrópica	23
2.8. Esquema do processo de desidratação – via destilação extrativa	24
2.9. Esquema do sistema de cogeração com turbina a contrapressão	26
2.10. Esquema do sistema de resfriamento por lagoas de aspersão e torres de resfriamento	28
2.11. Distribuição das componentes do material lignocelulósico	30
2.12. Diagrama de fluxo da produção de etanol em uma destilaria autônoma integrada ao processo de hidrólise enzimática do bagaço	32
2.13. Esquema do processo de hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar com pré-tratamento a explosão a vapor	35
2.14. Esquema do processo de concentração do licor de glicose diluído através de um sistema de evaporação de múltiplo efeito acompanhado da detoxificação	36
3.1. Mapa do Zoneamento Agroambiental - Resolução SMA/SSA-004 - 2008	42
3.2. Mapa atual do Zoneamento Agroambiental - Resolução SMA/SSA-006 de 2009	44
3.3. Distribuição do número de usinas do estado de São Paulo aderidas ao Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro em base ao seu consumo de água	45
3.4. Água consumida no processo de conversão das matérias primas em combustíveis	46
3.5. Evolução de captação de água na indústria canavieira	47
3.6. Avaliação da eficiência da lavagem do bagaço pré-tratado para diferentes vazões de água	49
3.7. Esquemas de recirculação das correntes do processo de produção de etanol de segunda geração a partir de madeira	51

3.8. Possíveis configurações dos processos e potenciais produtos no tratamento de materiais lignocelulósicos	66
3.9. Sistemas compostos por reatores anaeróbios seguidos por algum processo de pós-tratamento	69
3.10. Fluxograma da instalação proposta de um filtro prensa para desaguamento da torta de lignina	72
3.11. Fluxograma da instalação proposta de uma prensa desaguadora para desaguamento da torta de lignina	73
3.12. Alternativas industriais na minimização do consumo de água	74
3.13. Esquema do método heurístico para gerenciamento dos fluxos de água	77
5.1. Consumo de água na produção de etanol de segunda geração com concentração do licor de glicose via sistema de evaporação de múltiplo efeito considerando circuito aberto	107
5.2. Consumo de água na produção de etanol de segunda geração com concentração do licor de glicose mediante sistema de membranas considerando circuito aberto	108
5.3. Diagrama do processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração considerando o fechamento dos circuitos de resfriamento	110
5.4. Captação de água por processo na produção de etanol de segunda geração com concentração de licor de glicose via sistema de evaporação de múltiplo efeito com o fechamento de circuitos	113
5.5. Captação de água por processo na produção de etanol de segunda geração com concentração de licor de glicose por sistema de membranas com o fechamento de circuitos	114
5.6. Potenciais fluxos de água para reúso na produção de etanol de primeira geração	115
5.7. Distribuição da água dentro dos principais fluxos na produção de etanol de segunda geração	116
5.8. Potenciais fluxos de água para reúso na produção de etanol de segunda geração	117
5.9. Potencial de reúso de água considerando o uso da vinhaça	118
5.10. Captação efetiva total de água para cada cenário avaliado	120
5.11. Captação de água por litro de etanol produzido	121

5.12. Reúso das correntes de água na produção de etanol de primeira geração de acordo ao método heurístico visando o seu gerenciamento em base à qualidade das demandas de água e dos efluentes	122
5.13. Esquema proposto para a minimização de água captada na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração: Estação de Tratamento de Água	123
5.14. Esquema proposto para a minimização de água captada na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração: Tanque de condensados	125
5.15. Esquema proposto para a minimização de água captada na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração: Sistemas de resfriamento	126
5.16. Reúso das correntes de água na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração de acordo ao método heurístico	127
6.1. Definição do sistema a ser avaliado pela análise exergética e do custo exergético	128
6.2. Diagrama de fluxos de exergia utilizado para a análise exergética e de custo exergético - Caso I	131
6.3. Diagrama de fluxos de exergia utilizado para a análise exergética e de custo exergético - Caso II	136
6.4. Diagrama de fluxos de exergia utilizado para a análise exergética e de custo exergético - Caso III	142
6.5. Irreversibilidade gerada por litro de etanol produzido em cada subsistema nos três casos avaliados	146
6.6. Contribuição de cada subsistema no total da irreversibilidade gerada	148
6.7. Formação do custo exergético unitário dos produtos – Caso I	157
6.8. Formação do custo exergético unitário dos produtos – Caso II	159
6.8. Formação do custo exergético unitário dos produtos – Caso III	160

Lista de Tabelas

2.1. Caracterização dos principais parâmetros da moenda e do difusor	12
2.2. Classificação das correntes de acordo ao sistema de resfriamento	29
2.3. Tecnologias mais promissoras no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos	33
3.1. Considerações no uso de água segundo o Zoneamento Agroambiental do Estado de São Paulo	43
3.2. Fluxos de água requeridos na produção de etanol de primeira geração	52
3.3. Principais efluentes na produção de etanol de primeira geração com potencial de reúso dentro da usina	59
3.4. Composição em base mássica do vapor flash do pré-tratamento do bagaço	61
3.5. Composição em base mássica do licor de pentoses	62
3.6. Composição em base mássica da água da prensagem da torta de lignina	62
3.7. Eficiências de remoção típicas dos principais poluentes no tratamento de efluentes domésticos	70
4.1. Composição mássica em base seca das biomassas usadas como insumos	84
4.2. Exergias padrões de componentes químicos	92
4.3. Principais parâmetros de operação na produção de biogás	93
5.1. Parâmetros de operação do processo convencional	101
5.2. Parâmetros de operação na produção de etanol de segunda geração	103
5.3. Usos de água na destilaria autônoma considerando circuito aberto – Caso Base	105
5.4. Perdas de água nos circuitos fechados	109
5.5. Captação de água na destilaria autônoma com o fechamento de circuitos	111
5.6. Captação de água quando considerado o reúso da água total contida na vinhaça	119
6.1. Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso I	132
6.2. Definição dos produtos e insumos para os subsistemas - Caso I	134
6.3. Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso II	135
6.4. Definição dos produtos e insumos para os subsistemas - Caso II	140
6.5. Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso III	141
6.6. Definição dos produtos e insumos para os subsistemas - Caso III	145
6.7. Eficiências exergéticas por subsistema dos casos avaliados	147

6.8. Eficiências exergéticas globais dos casos analisados	149
6.9. Dados para a determinação da eficiência de primeira lei	150
6.10. Eficiências de primeira lei dos casos analisados	150
6.11. Custos exergéticos unitários dos principais fluxos da planta	155
A.1. Consumo de água na planta integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação	184
A.2. Usos de água na planta integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de membranas	185
A.3. Captação de água na usina integrada com o fechamento de circuitos - Caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação	186
A.4. Captação de água na usina integrada com o fechamento de circuitos - Caso de concentração do licor de glicose por sistema de membranas	187
A.5. Potenciais efluentes para reúso na usina integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação	188
A.6. Potenciais efluentes para reúso na usina integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de membranas	189
B.1. Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso I	190
B.2. Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso II	192
B.3. Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso III	195

Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

a	atividade	
b	Exergia específica	[kJ/kg]
B	Exergia	[kW]
B*	Custo exergético	[kW]
Bx	Brix	[%]
cp	Calor específico a pressão constante	[kJ/kg K]
F	Fuel (Insumo)	
FC	Fator de correção de temperatura	
g	Energia livre de Gibbs específica	[kJ/kg]
h	Entalpia específica	[kJ/kg]
I	Taxa de irreversibilidade	[kW]
k	Custo exergético unitário	
Kp	Constante de equilíbrio	
MM	Massa molar	[kg/kmol]
m	Fluxo mássico	[kg/s]
p	Pressão	[bar]
P	Produto	
Pol	Teor de sacarose	[%]
Pz	Pureza	[%]
R	Constante universal dos gases	[kJ/kmol K]
Q	Fluxo de calor	[kW]
s	Entropia específica	[kJ/kg]
T	Temperatura	[°C]
w	Concentração de etanol	[%]
W	Potência	[kW]
x	Fração mássica	
y	Fração molar	

Y	Produção de biogás	[L/g DQO _{removido}]
z	Concentração de sólidos	

.....

Letras Gregas

Δ	Varição	
γ	Coeficiente de atividade	
β	Razao beta	
η	Eficiência	[%]
ρ	Densidade	[kg/m ³]

.....

Superescritos

00	Componente padrão
-----------	-------------------

.....

Subscritos

0	Condições de referência
1G	Primeira geração
2G	Segunda geração
af	Afluente
ag	Água
bag	Bagaço
bs	Base seca
C	Carbono
cin	Cinética
e	Entrada
et	Etanol
f	Física
fg	Mudança de fase
H₂	Hidrogênio
i	Inicial
mis	Mistura

N₂	Nitrogênio
O₂	Oxigênio
op	Operação
pal	Palha
pot	Potencial
q	Química
s	Saída
S	Enxofre
sac	Sacarose
sat	Saturado
scoa	Solução compostos orgânicos-água
sea	Solução etanol-água
ssa	Solução sacarose-água
temp	Temperatura
tot	Total
z	Cinzas

.....

Abreviações

AEAC	Álcool Etanol Anidro Carburante
AEHC	Álcool Etanol Hidratado Carburante
APA	Área de proteção ambiental
ATR	Açúcares totais recuperáveis
BEN	Balanço Energético Nacional
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ETA	Estação de tratamento de água
°GL	Graus Gay Lussac
°INPM	Graus INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas)
MEG	Monoetilenoglicol
MP	Material particulado

PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
SHF	Separate Hydrolysis and Fermentation (Hidrólise e fermentação separadas)
SSF	Simultaneous Sacharification and Fermentation (Sacarificação e fermentação simultânea)
SSCF	Simultaneous Saccharification and Combined Fermentation (Simultânea sacarificação e fermentação combinada)
SST	Sólidos solúveis totais
STD	Sólidos totais dissolvidos
TIR	Taxa interna de retorno
UASB	Upflow anaerobic sludget blanket (Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)

.....

Siglas

ANA	Agência Nacional de Águas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CTBE	Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
DAIA	Departamento de Avaliação de Impactos Ambientais
NREL	National Renewable Energy Laboratory
SMA	Secretaria do Meio Ambiente
UDOP	União dos Produtores de Bioenergia
ÚNICA	União de Indústrias de Cana-de-açúcar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objetivo	5
1.2	Estrutura do trabalho	5
2	DESCRIÇÃO DO PROCESSO	7
2.1	Produção de etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar	7
2.1.1.	Recepção e limpeza da cana-de-açúcar	8
2.1.2.	Preparo da cana e extração do caldo	9
2.1.3.	Tratamento do caldo	13
2.1.4.	Concentração do caldo por evaporação	16
2.1.5.	Fermentação	18
2.1.6.	Destilação	20
2.1.7.	Desidratação	22
2.1.8.	Cogeração	25
2.1.9.	Resfriamento dos efluentes	28
2.2	Produção de etanol de segunda geração a partir da cana-de-açúcar	30
2.2.1.	Pré-tratamento	32
2.2.2.	Hidrólise enzimática	34
2.2.3.	Concentração do licor de glicose e detoxificação	36
3	USO DE ÁGUA NA PRODUÇÃO DE ETANOL	38
3.1	Legislação no uso da água	38
3.1.1.	Cobrança pelo uso da água	39
3.1.2.	Legislação no estado de São Paulo para o setor sucroalcooleiro	40
3.1.3.	Protocolo agroambiental do setor sucroalcooleiro	44
3.2	A água na produção de etanol de primeira e segunda geração	46
3.3	Caracterização das demandas de água	52
3.3.1.	Caracterização das demandas na produção de etanol de primeira geração	52
3.3.1.1.	Água para reposição na caldeira	53
3.3.1.2.	Água para diluição do fermento	54
3.3.1.3.	Água para preparo do polímero	55
3.3.1.4.	Água para a lavagem da torta do filtro	55
3.3.1.5.	Água para o preparo do leite de cal	55
3.3.1.6.	Água para embebição	55
3.3.1.7.	Água para reposição nas torres de resfriamento	56
3.3.1.8.	Água para reposição nas lagoas de resfriamento	57
3.3.1.9.	Água para lavagem dos gases CO ₂ da fermentação	57

3.3.1.10.	Água para reposição de lavagem dos gases da caldeira	58
3.3.1.11.	Água para limpezas gerais e usos potáveis	58
3.3.2.	Caracterização das demandas na produção de etanol de segunda geração	58
3.4	Caracterização dos efluentes na produção de etanol	59
3.4.1.	Efluentes na produção de etanol de primeira geração	59
3.4.1.1.	Condensados do vapor vegetal do caldo	59
3.4.1.2.	Purgas da caldeira	60
3.4.1.3.	Efluente da água de limpeza	60
3.4.1.4.	Purgas da água de lavagem dos gases da caldeira	61
3.4.1.5.	Água obtida no processo de desidratação	61
3.4.2	Efluentes na produção de etanol de segunda geração	61
3.4.2.1.	Vapor flash do pré-tratamento	61
3.4.2.2.	Licor de pentoses	61
3.4.2.3.	Água da prensagem da torta de lignina	62
3.4.2.4.	Condensados do vapor vegetal do licor de glicose	62
3.4.2.5.	Permeado do processo de separação por membranas	63
3.5	Tratamento dos efluentes na produção de etanol	63
3.5.1.	Tratamento da água da lavagem dos gases da caldeira	64
3.5.2.	Vinhaça	64
3.5.3.	Tratamento e uso do licor de pentoses	66
3.5.3.1.	Produção de biogás	67
3.5.3.2.	Produção de xilitol	70
3.5.4.	Recuperação do vapor flash do pré-tratamento do bagaço	71
3.5.5.	Tratamento da torta de lignina	72
3.6	Técnicas de otimização para a minimização do uso de água	74
3.6.1.	Método heurístico de reúso	76
4	A EXERGIA NA PRODUÇÃO DE ETANOL	78
4.1	Exergia	78
4.2	Análise exergética	80
4.3	Cálculo da exergia das correntes na produção de etanol de primeira e segunda geração	82
4.3.1.	Exergia do bagaço da cana-de-açúcar	82
4.3.2.	Exergia da solução sacarose-água	84
4.3.3.	Exergia da solução etanol - água	88
4.3.4.	Exergia de soluções compostos orgânicos-água	90
4.3.5.	Exergia do biogás	92

4.4	A Termoeconomia	93
4.4.1.	Teoria do custo exergético	95
4.4.2.	O processo de formação de custos	96
4.5	Revisão de estudos de análise exergética e de custo exergético na produção de etanol de primeira e segunda geração	97
5	AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E DOS EFLUENTES NA PRODUÇÃO DE ETANOL CONSIDERANDO ALTERNATIVAS DE REÚSO	101
5.1	Metodologia	104
5.2	Consumo de água na produção de etanol	104
5.2.1.	Etanol de primeira geração	104
5.2.2.	Etanol de primeira e segunda geração	106
5.3	Economia de água através do fechamento de circuitos	108
5.3.1.	Etanol de primeira geração	111
5.3.2.	Etanol de primeira e segunda geração	112
5.4	Avaliação dos efluentes para reúso	114
5.4.1.	Etanol de primeira geração	114
5.4.2.	Etanol de primeira e segunda geração	115
5.4.3.	O potencial da vinhaça	118
5.5	Mínima captação de água	119
5.6	Oportunidades de reúso	121
5.6.1.	Minimização de água na produção de etanol de primeira geração	122
5.6.2.	Minimização de água na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração	123
6	ANÁLISE EXERGÉTICA E DOS CUSTOS EXERGÉTICOS DOS PRODUTOS DA PRODUÇÃO DE ETANOL	128
6.1	Descrição dos cenários e definição do sistema avaliado	128
6.2	Análise exergética	129
6.2.1.	Análise exergética da produção de etanol de primeira geração	130
6.2.2.	Análise exergética da produção de etanol de primeira e segunda geração	133
6.2.3.	Irreversibilidades e eficiência de segunda lei	145
6.2.4.	Eficiência de primeira lei	150
6.3	Análise do custo exergético	151
6.3.1.	Considerações na produção de etanol de primeira geração	151
6.3.2.	Considerações na produção de etanol de primeira e segunda geração	153
6.3.3.	Custos exergéticos	155

6.4	A formação dos custos dos produtos	156
6.4.1.	Formação dos custos na produção de etanol de primeira geração	156
6.4.2.	Formação dos custos na produção de etanol de primeira e segunda geração	158
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
	Referências	165
	APÊNDICE A	184
	APÊNDICE B	190

1 INTRODUÇÃO

Com preços do petróleo flutuando em uma economia mundial baseada principalmente em combustíveis fósseis, como o petróleo e o gás natural, o transporte tem mostrado as maiores taxas de crescimento de emissões de gases de efeito estufa (GEE) nos últimos dez anos sobre qualquer outro setor, com um aumento previsto de 80% no consumo de energia e nas emissões de carbono em 2030 (IPCC, 2007).

Assim, o interesse por novas alternativas deu origem a um aumento na produção de combustíveis a partir de matérias-primas renováveis como a biomassa, onde o seu uso criou duas importantes correntes ou gerações na produção de biocombustíveis (BRINGEZU et al., 2007). Por um lado, os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de culturas para produção de alimentos, como o milho e a cana-de-açúcar, e constituído principalmente pelo etanol. Enquanto, os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de materiais lignocelulósicos, como o bagaço, a casca do arroz e do trigo, entre outras, que são resíduos ou subprodutos do processamento de determinadas biomassas, sendo a maioria deles disponíveis em abundância e baixo custo. Algumas biomassas cultivadas, como o capim e o sorgo, são também fontes ricas em celulose e hemicelulose, que constituem importantes substratos para a produção de biocombustíveis (NAIK et al., 2010; PINZI e DORADO, 2011).

Em 2011 a Agência Internacional de Energia publicou o relatório *Biofuels Technology Roadmap* (IEA, 2011a), no qual encoraja aos governos a se deslocar para biocombustíveis mais avançados, derivados principalmente de resíduos de biomassa ao invés de combustíveis derivados de culturas alimentares como o milho, a cana de açúcar, entre outros. Porém, enquanto a produção de biocombustíveis de primeira geração está em um estado avançado tanto em relação à produção, e infraestrutura, tecnologias de segunda geração estão principalmente em uma fase piloto ou de demonstração e ainda não estão operando comercialmente, apesar de que grandes esforços em pesquisa e desenvolvimento estão sendo realizados sob diferentes rotas de conversão, sem uma tendência clara mostrando qual tecnologia será a opção futura economicamente mais promissora (IEA, 2010).

Nessa linha de pesquisas, a produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos através do processo de hidrólise enzimática é uma das principais rotas de conversão sendo estudadas em todo o mundo (BALAT, 2011). O bagaço de cana-de-açúcar pode ser também utilizado para a produção de etanol, mas, a introdução do processo de hidrólise do bagaço no sistema atual de produção de etanol é todo um desafio desde um ponto de vista energético e hídrico, uma vez que o bagaço é o combustível do processo atual e matéria-prima para o processo de hidrólise (PALACIOS-BERECHE, 2011).

Do ponto de vista dos recursos hídricos, a produção de biocombustíveis afeta a estes de duas maneiras: diretamente, através das captações de água para a irrigação e para o processo industrial; e indiretamente, aumentando a perda de água através da evapotranspiração, água que em outro caso estaria disponível como corrente de escoamento ou recarga das fontes subterrâneas (BERNDES et al., 2003; PATE, 2012).

Adicionalmente, uma das principais questões dos biocombustíveis é onde e como são cultivadas ou produzidas as biomassas que servem de matéria-prima. Atualmente, existe uma grande polêmica sobre se os biocombustíveis atuais são produzidos de forma sustentável, se fornecem consideráveis reduções de CO₂, ou se podem ter impactos negativos na segurança alimentar e nos mercados agrícolas (ZUURBIER e VAN DE VOOREN, 2008; DALE, 2011). As respostas dependem de cada situação, mas em geral os biocombustíveis hoje em dia não proporcionam significativos benefícios líquidos, a exceção, do etanol a partir da cana-de-açúcar no Brasil, onde, os custos são baixos e as reduções de emissões de CO₂ parecem ser substanciais (IEA, 2011b).

Especificamente, a intensidade do consumo de água no cultivo de biomassas para a produção de biocombustíveis pode variar grandemente dependendo da matéria-prima utilizada. O aumento na pressão sobre o consumo de água pode contribuir em um uso excessivo dela em uma determinada região, isto é, chegar a uma situação em que a captação da água exceda à taxa de renovação natural como mostrado na Figura 1.1., onde é representado o perfil da água captada e a disponibilidade per capita em um modelo sobre o impacto do cultivo de culturas energéticas em países selecionados para o ano 2075 (BERNDES, 2008).

Os círculos sólidos representam a situação inicial em 1995, e as flechas indicam a mudança para dois cenários que incluem o impacto do cultivo de culturas energéticas, tanto em sistemas sem irrigação (círculos abertos), nos quais as perdas por evapotranspiração são maiores levando a uma menor disponibilidade de água; ou com irrigação parcial (quadrados), aumentando a captação de água para compensar parte das perdas do primeiro cenário. Além disso, a escassez de água em um país é definida na figura em base ao limite de estresse hídrico (área rosa) como uma relação entre a captação de água e sua disponibilidade igual ou menor a 25%.

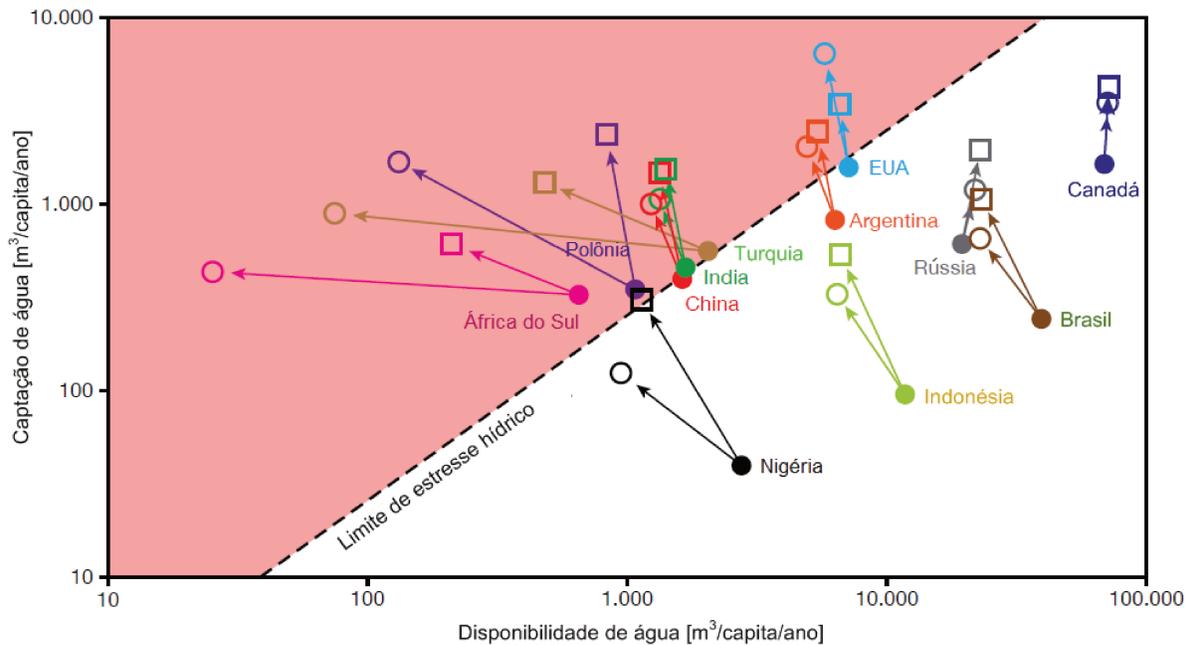


Figura 1.1: Disponibilidade e captação de água per capita. Fonte: Berndes (2008)

De acordo à Figura 1.1 a disponibilidade hídrica não parece apresentar alguma restrição no Brasil a diferença de outros países como a China e a Índia, os que já estão atravessando situações de escassez hídrica. Porém, o modelo não considera casos específicos como aqueles existentes na região nordeste do Brasil onde situações muito próximas ao estresse hídrico são atingidas, com longos períodos de seca em algumas zonas.

Ademais, apesar de que, em forma geral, as principais biomassas para a produção de biocombustíveis precisam de grandes quantidades de água de irrigação na sua produção, a cana-de-açúcar é uma exceção a esta regra (WEF, 2011). Em um caso particular, os canaviais

brasileiros são cultivados na sua maior parte com água de chuva, principalmente na região de produção centro-sul, onde é produzida cerca de 90% da cana-de-açúcar. Além disso, a chuva é complementada com a fertirrigação, uma prática que envolve a aplicação de vinhaça, um resíduo à base de água na produção de etanol, que é rico em nutrientes inorgânicos (DONZELLI, 2005; NEVES et al., 2011).

No entanto, embora o impacto da etapa industrial sobre o consumo de recursos hídricos é substancialmente menor do que o incorrido na fase agrícola para muitas culturas (BERNDES, 2002), a produção de biocombustíveis de segunda geração ainda poderá exigir um aumento do uso dos recursos hídricos nesta fase da conversão, sendo este o indicado como um dos pontos críticos, uma vez que os novos processos acontecem em meios aquosos com baixa concentração de sólidos (2 a 8%), tendo, portanto que ser ainda comprovada a sua sustentabilidade nesse aspecto.

Desse modo, na determinação da sustentabilidade de um processo, o uso de indicadores e ferramentas adequadas fornece aos tomadores de decisão uma avaliação integrada, localizada e global do sistema sociedade-natureza em perspectivas de curto e longo prazo, a fim de ajudar a definir quais ações devem ou não ser tomadas visando tornar o processo sustentável à sociedade (SINGH et al., 2012). Diferentes ferramentas têm sido desenvolvidas e categorizadas de acordo a numerosos fatores e dimensões, incluindo entre elas a análise de ciclo de vida, a pegada ecológica, a pegada hídrica, a análise de insumo-produto, entre muitas outras (NESS et al., 2007).

Outra ferramenta para analisar a eficiência dos processos de produção de biocombustíveis a partir de um ponto de vista integrado é oferecida pela análise exergética, a qual, em base ao conceito de exergia, é uma técnica adequada para promover o uso mais eficiente dos recursos, pois permite a localização, classificação e identificação das magnitudes reais dos resíduos e perdas durante um processo; revelando assim se e possível ou não, e por quanto, projetar sistemas energéticos mais eficientes, reduzindo as ineficiências nos sistemas já existentes (DINCER, 2002; ROSEN et al., 2008).

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo analisar a sustentabilidade da produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar, em comparação com a produção convencional de primeira geração, através de dois indicadores de análise.

Do ponto de vista hídrico, visa-se determinar a mínima captação de água durante a fase industrial por litro de etanol produzido, mediante a avaliação do consumo dela e a identificação do potencial de reúso dos efluentes dentro da planta.

Através de uma análise mais abrangente é avaliado o adequado uso dos recursos da natureza sob o conceito da exergia, determinando o desempenho exergético dos processos bem como os custos exergéticos dos produtos finais.

1.2. Estrutura do trabalho

O capítulo 2 apresenta a descrição dos processos que compõem a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar em uma destilaria convencional e quando considerada a integração da hidrólise enzimática do bagaço, ressaltando em cada um deles o consumo da água e a sua relevância dentro dos mesmos.

No capítulo 3 é realizada uma revisão bibliográfica a respeito do uso de água no setor sucroalcooleiro, bem como um estudo de caracterização das demandas de água e dos efluentes líquidos no processo de produção de etanol de primeira e segunda geração. Uma identificação de alternativas e tratamento desses efluentes visando a redução de água externa a ser fornecida à planta é também descrita.

O capítulo 4 apresenta uma revisão geral dos métodos de análise exergética e de custo exergético a serem utilizados nos estudos de caso avaliados. Além disso, são mostradas as metodologias necessárias para o cálculo das propriedades e exergias dos fluxos envolvidos no processo. Apresenta-se no fim uma revisão bibliográfica sobre a aplicação da análise exergética em processos de produção de etanol de primeira e segunda geração.

O capítulo 5 desenvolve um inventário do consumo de água e identifica oportunidades de reúso dos efluentes dos processos em uma destilaria convencional e na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração visando determinar a mínima captação de água da planta. No último caso são considerados vários cenários com diferentes concentrações de sólidos no reator de hidrólise bem como no sistema de concentração do licor de glicose, através de um sistema de evaporação ou via um sistema de separação por membranas. Finalmente é feita uma proposta de distribuição dos efluentes com o seu reúso direto ou indireto, mediante tratamentos físico-químicos adequados.

Já no capítulo 6 são apresentadas a análise exérgica e de custo exérgico para três dos casos estudados previamente, definindo em primeiro lugar os volumes de controle e as correntes em cada um deles, definindo ademais os produtos e insumos em cada caso. Com as exergias determinadas, são avaliadas as irreversibilidades e eficiências exérgicas de cada componente da planta para finalizar com a análise de custo exérgico, determinando os custos exérgicos unitários dos produtos finais e dos fluxos internos da planta a serem comparados entre os cenários estudados.

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

2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Neste capítulo são descritas as operações que compõem o processo industrial na produção de etanol em destilarias autônomas a partir da cana-de-açúcar, ademais dos processos necessários na conversão dos açúcares contidos no bagaço em etanol via a hidrólise enzimática.

2.1. Produção de etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar

A unidade industrial pode ser dividida nas seguintes seções, que serão descritas a seguir: recepção, limpeza, preparação, extração dos açúcares, tratamento e concentração do caldo, fermentação, destilaria de etanol, sistema de produção de energia elétrica e térmica, e sistema de resfriamento. A Figura 2.1 apresenta aqueles processos, a exceção dos sistemas de resfriamento, indicando, além dos principais fluxos na produção de etanol, os requerimentos de água e efluentes (de cor azul) envolvidos durante a produção do mesmo.

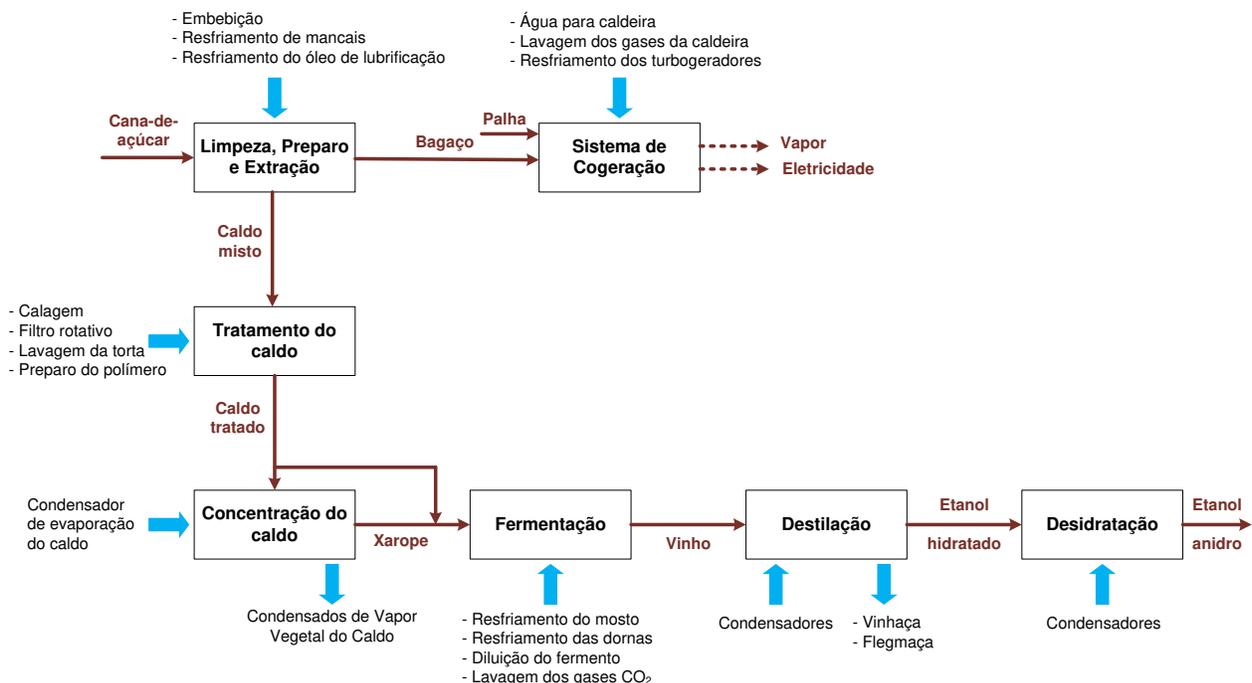


Figura 2.1: Diagrama de fluxo da produção de etanol em uma destilaria autônoma

2.1.1. Recepção e limpeza da cana-de-açúcar

Após a colheita mecanizada ou manual, é obtida cana picada ou inteira, respectivamente, sendo logo transportada o mais cedo possível para a usina, a fim de evitar perdas de açúcares. O sistema de transporte é normalmente baseado em caminhões, a exceção de algumas poucas empresas que utilizam transporte fluvial (BNDES, 2008).

Na usina, os caminhões são pesados antes e após o descarregamento em balanças eletrônicas, visando obter o peso real da cana pela diferença entre as duas medidas. Algumas cargas são selecionadas aleatoriamente para extrair amostras, que são homogeneizadas e analisadas para determinar a qualidade da matéria-prima recebida, em base ao teor de sacarose e ao ATR (açúcar total recuperável), parâmetros que ajudam no controle de moagem e no cálculo do desempenho industrial (ELIA NETO, 2009)

A cana arrasta tanto impurezas minerais como vegetais que precisam ser removidas, devido a que se não forem separadas, podem provocar problemas como a presença de sílica, a qual danifica os equipamentos da extração; o aumento de umidade no bagaço; o aumento significativo do pol do bagaço; a perda de capacidade de moagem; entre outros. Assim, quando a cana é colhida manualmente, esta é lavada com água para diminuir as impurezas na própria mesa de recepção em circuito fechado, recirculando a água, que recebe tratamento; no caso da cana picada, o sistema de limpeza a seco é sugerido, e como foi considerado neste trabalho, pois as perdas de sacarose são muito elevadas quando for usada a limpeza com água particularmente sobre a cana picada (LEITE, 2009).

Portanto, se a cana for lavada com água, é descarregada na mesa alimentadora de 45° e transferida para as esteiras de transporte que a levam para o setor de preparo, ou no outro caso, quando a cana for picada, pode ser descarregada diretamente nas esteiras.

Existem atualmente duas maneiras de limpeza a seco da cana que carrega palhas, pontas e minerais para a usina: limpeza na mesa alimentadora, e limpeza direta na esteira de cana, sendo a primeira a mais comum usada nas usinas (JORNAL CANA, 2010a). Não obstante, a segunda alternativa sendo nova apresenta menores custos de investimento, uma redução considerável de potencia elétrica instalada e um aumento da eficiência de limpeza.

Outro sistema de limpeza a seco é a contrafluxo, com base no uso de ventiladores industriais que sopram ar contra o fluxo da cana, fazendo a remoção das impurezas minerais e vegetais, colhendo estas em uma câmara especial e sendo retornadas para a lavoura (JORNAL CANA, 2011). Por outro lado, existem também sistemas de limpeza a seco baseados em tambores rotativos fabricados com chapas perfuradas. Depois da remoção das impurezas, a cana cai na esteira transportadora para ser enviada para a etapa de preparo e extração do caldo.

2.1.2. Preparo da cana e extração do caldo

Decorrente de a cana-de-açúcar oferecer uma maior ou menor resistência à recuperação dos açúcares contidos, o preparo tem a finalidade de condicioná-la e extrair a maior quantidade de caldo, solução constituída basicamente de água e sacarose, com um mínimo de perda de açúcares. O preparo da cana é importante porque a transforma em um material homogêneo, aumentando a sua densidade, promove a ruptura da estrutura da cana, rompendo as suas células, o que facilita e melhora a posterior extração dos açúcares fermentescíveis.

Na Figura 2.2 se apresenta o diagrama dos processos integrados da limpeza a seco, preparo e extração do caldo da cana, bem como o início do tratamento do caldo com o uso de peneiras rotativas a ser descrita na seção seguinte.

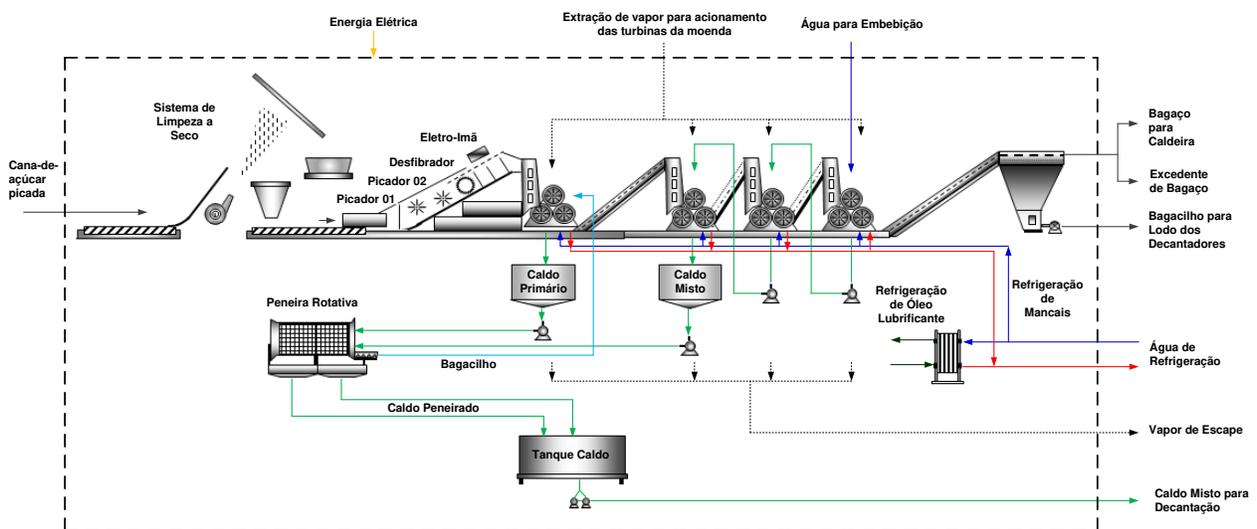


Figura 2.2: Esquema dos processos de limpeza, preparo e extração da cana-de-açúcar. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

Seguido da etapa de limpeza da cana, esta é transportada por esteiras até os equipamentos de preparo compostos por niveladores, picadores e desfibradores. Os niveladores são facas giratórias que rodam no mesmo sentido do movimento da cana na esteira, regulando a camada de cana, enquanto os picadores, que estão compostos por facas oscilantes, picam a cana em pedaços menores facilitando o trabalho dos desfibradores, os quais são martelos giratórios empregados para aumentar a densidade da massa e formar um material mais homogêneo e com fibras longas, para facilitar a etapa seguinte de extração do caldo. Não obstante, previamente a essa etapa, a massa de cana passa por um eletroímã que retira materiais metálicos estranhos, que por ventura não foram separados durante a limpeza ou desprendidos nos picadores e desfibradores (DIAS, 2011; REIN, 2007).

Já preparada, a cana é encaminhada para a etapa da extração do caldo em moendas ou, alternativamente, em difusores. Um segundo objetivo da extração é produzir bagaço, no final do processo, com um grau de umidade que permita sua utilização como combustível nas caldeiras para produzir vapor, usado nos diferentes processos da usina. Além disso, é nesta etapa, onde se apresenta o primeiro grande uso da água: a embebição.

A extração por moagem é um processo estritamente físico, onde a cana passa por um conjunto de três a quatro rolos de esmagamento denominados ternos. Normalmente, as moendas são constituídas de quatro a seis ternos. A liberação do caldo é conseguida através da passagem do colchão de cana desfibrada entre os rolos, submetida a determinadas pressões, e por lavagens constantes (embebição). É de fundamental importância no processo de moagem a extração do caldo no primeiro terno, decorrente de que este é responsável por cerca da extração de 70% de todo caldo contido na cana. Nele, obtém-se o caldo primário, seguindo a massa para o segundo até passar no último terno, do qual o bagaço final segue para as caldeiras.

Durante a moagem ocorre a embebição da massa, que consiste em adicionar água em contracorrente com a direção da moagem, favorecendo a diluição da água com a sacarose contida na massa. A embebição pode ser simples, composta e com recirculação, sendo o tipo composta o mais usado. Neste caso, a água é injetada na camada de cana entre os dois últimos ternos e o caldo de cada terno é injetado antes do terno anterior até o segundo terno, obtendo-se nele o caldo misto.

A taxa de embebição média situa-se na faixa de 250 a 300 litros de água por tonelada de cana moída. A variação refere-se às condições que a usina suporta maior ou menor quantidade de água adicionada ao caldo, uma vez que esta água deverá ser evaporada posteriormente na fábrica (ELIA NETO, 2009).

Por outro lado, na difusão, diferentemente da moenda, não ocorre esmagamento, propiciando-se a extração de caldo da cana a através de duas operações: a difusão (separação por osmose, relativa apenas às células não rompidas da cana) e a lixiviação (arraste pela água da sacarose e das impurezas contidas nas células abertas).

No processo de difusão, a cana desfibrada alimenta um transportador de cana com fundo perfurado para permitir a passagem do caldo extraído. A camada de cana preparada dentro do difusor é de aproximadamente um metro e a água de embebição é aplicada no final do difusor na temperatura de 90 °C. No final do difusor são montados dois ternos de moenda: o desaguador e o secador, com a finalidade de retirar o excesso de água do bagaço.

Outros usos de água durante a extração encontram-se principalmente para o resfriamento dos os mancais das moendas e do óleo para o resfriamento dos equipamentos do preparo e extração.

Um avanço tecnológico importante quanto ao sistema de preparo e de extração da cana é o emprego de motores elétricos para acionamento dos equipamentos, em substituição às turbinas a vapor usadas na maioria das usinas brasileiras. A eletrificação desses sistemas reduz gastos como manutenção e consumo de vapor, além de uma melhor precisão no controle, um processo mais compacto, níveis de ruído reduzidos, facilidade operacional e economia de energia. Alternativamente, algumas usinas têm empregado sistemas de acionamento hidráulico, que representam uma solução intermediária, do ponto de vista da eficiência e da geração de excedentes elétricos, entre o acionamento puramente elétrico e o acionamento puramente mecânico diretamente viabilizado por turbinas a vapor (LEITE, 2009).

Em resumo, a moagem e a difusão são dois processos de extração do caldo, sendo apenas distinto o modo como este processo é realizado, apresentando vantagens e desvantagens uma frente à outra. Na Tabela 2.1 são resumidas as principais características de ambos os processos.

Tabela 2.1: Caracterização dos principais parâmetros da moenda e do difusor. Fonte: Elaborado a partir de Nazato et al. (2011); Lemos (2010); Ensinas et al. (2007); Rocha (2010)

Atributo	Difusor	Moenda
Extração	<p>Por lixiviação</p> <p>Capacidade de extração de 97,5% a 98,5% de caldo</p> <p>POL% variando entre 0,7% a 1%, não excedendo este limite</p>	<p>Por pressão</p> <p>Extração em torno de 96,5% a 97,5%</p> <p>Varição da POL% em torno de 1,6% a 2,3%</p>
Qualidade da matéria-prima	Extração deficiente quando a matéria-prima possui baixo teor de fibra	Não há dificuldades de extração relacionadas à qualidade da matéria-prima
Índice de Preparo da Matéria-Prima	Para eficiência satisfatória é obrigatório um índice de preparo de 90% a 92%	Este índice não precisa ser alto podendo variar entre 80% e 92% para o mesmo grau de eficiência
Caldo	O caldo obtido é mais limpo e parcialmente clarificado, devido às impurezas retidas pelo bagaço.	Há bagacilho contido no caldo. Porém após peneiramento este caldo pode seguir para o setor de fabricação.
Bagaço	O bagaço apresenta uma alta umidade (~80%) e precisa de um desaguador	Bagaço com uma umidade média de 50%
Custo Inicial	Possui custo inicial maior	Há a possibilidade de expansão dos ternos conforme a necessidade
Manutenção	Manutenção fácil e de baixo custo	Manutenção difícil e de alto custo
Flexibilidade Operacional	<p>Processo contínuo e automático, onde interrupções frequentes não são encontradas</p> <p>Não necessita de operadores especializados</p>	<p>Apresenta problemas com interrupções com alta probabilidade de parar a produção</p> <p>Exige funcionários especializados em tal processo</p>
Espaço Físico	Exige maior espaço horizontal, podendo ser instalado ao ar livre	Exige estrutura predial
Mercado Consumidor	Modelo pouco utilizado no Brasil, porém em ascensão	Modelo ainda priorizado nas usinas brasileiras

2.1.3. Tratamento do caldo

O caldo de cana obtido proveniente do processo de extração apresenta impurezas, que precisam ser eliminadas por processos físico-químicos com o fim de obter um caldo de melhor qualidade para os seguintes processos como a fermentação. O tratamento do caldo pode-se descrever como o conjunto das seguintes operações: peneiramento (desenhado na Figura 2.2 anterior), aquecimento, degasagem, calagem, decantação e filtração do lodo (Figura 2.3), cuja rigorosidade é menor àquela observada na produção de açúcar (DIAS, 2011).

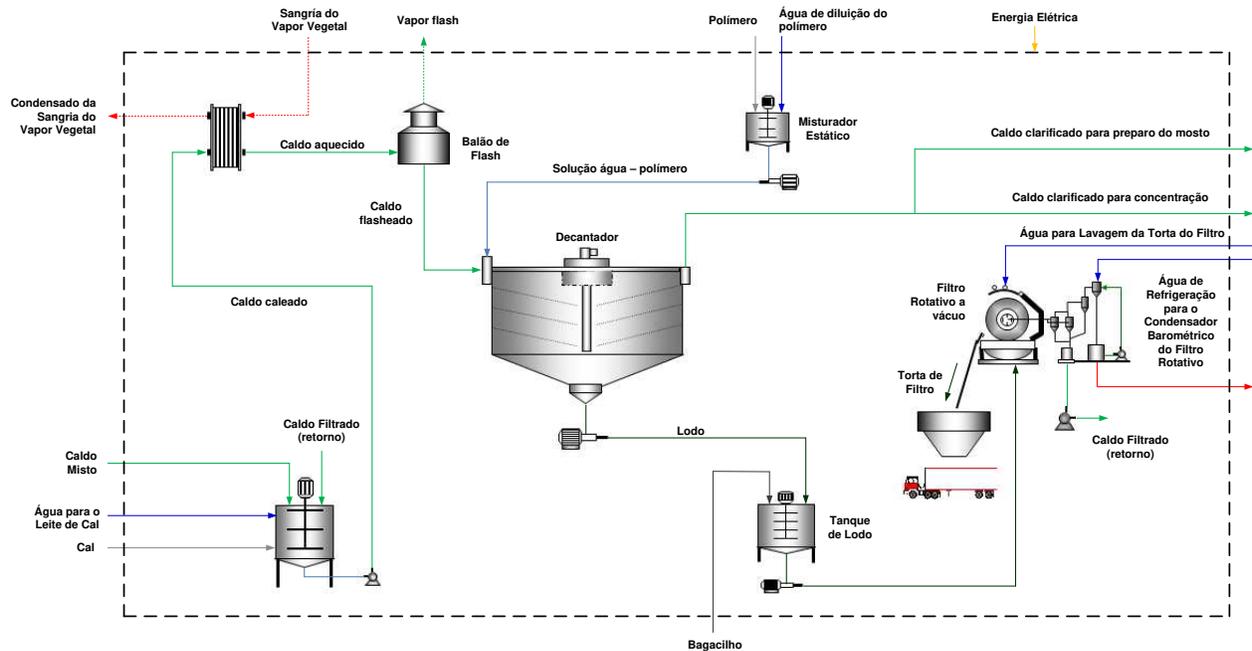


Figura 2.3: Esquema do processo de tratamento do caldo. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

Peneiramento

O caldo começa a ser purificado pela remoção dos materiais em suspensão como o bagacilho cujo teor varia entre 0,1% e 1,0%, e cuja quantidade presente no caldo depende do grau de preparo da cana, da variedade de cana e de outros fatores (COPERSUCAR, 1989). A limpeza do caldo extraído continua através de peneiras rotativas integradas ao conjunto de extração, enquanto um segundo peneiramento ocorre em peneiras hidrodinâmicas, visando a remoção de material fibroso de menor tamanho, assim como parte dos inertes. O uso de hidrociclones tem como fim remover partículas mais pesadas como areia e terra (DIAS, 2011).

Aquecimento e degasagem

Para descontaminar e facilitar a decantação das impurezas do caldo, com a diminuição da sua viscosidade, realiza-se o seu aquecimento usando aquecedores tipo tubo e casco com vapor saturado (de escape ou vegetal) visando elevar a temperatura a 105 °C. O aquecimento do caldo tem como finalidade também acelerar e facilitar a coagulação e floculação de coloides e não açúcares proteicos; diminuir a densidade e viscosidade do caldo; impedir o desenvolvimento de bactérias; emulsificar graxas e ceras, acelerando o processo químico e aumentando a eficiência da decantação; além de possibilitar a degasagem do caldo.

Com o objetivo de evitar a flotação por ar disperso na etapa de decantação, uma operação de degasagem segue ao aquecimento. Ademais, são removidos gases incondensáveis, que prejudicam a decantação, através de um balão de flash para alcançar esse fim.

Calagem

A calagem é o processo de adição do leite de cal (hidróxido de cálcio) ao caldo, elevando o seu pH a valores da ordem de 6,8 a 7,2. O leite de cal é produzido dentro da planta a través da mistura da cal virgem (CaO) com água em tanques apropriados. Esta neutralização visa eliminar corantes do caldo, a neutralização de ácidos orgânicos e a formação de sulfito e fosfato de cálcio, produtos que, ao sedimentarem, arrastam impurezas presentes no líquido (ELIA NETO, 2009). Rein (2007) estima uma proporção do consumo de água para o preparo igual a 15,6 litros por kg de CaO para 7°Be, enquanto Pizaia et al. (1999), estima um valor de 21,54 litros por kg de CaO para 5°Be para o seu preparo. Ensinas (2008) cita que água dos condensados de vapor vegetal pode ser usada para esse fim.

O pH do caldo submetido à calagem deve se manter em um valor pouco menor daquele usado na fabricação de açúcar (7 a 7,2), decorrente de que a cal pode promover uma impermeabilização na parede celular, prejudicando a fermentação e também induzindo a floculação e favorecendo a formação de incrustações nas colunas de destilação (DIAS, 2011).

Decantação

No decantador é adicionado polímero floculante, cujo fim é promover a formação de flocos, a base de impurezas, de maior tamanho e densidade visando a sua precipitação para logo serem eliminados. Na decantação devem ocluir nos flocos, o maior número de microrganismos originalmente presentes no caldo. O processamento deve ser realizado a temperaturas que controlem a propagação dos microrganismos (LEITE, 2009).

Nesta etapa, utiliza-se um decantador ou clarificador contínuo, seguindo o caldo clarificado para as outras etapas do processo. As impurezas sedimentadas na etapa anterior se constituem no lodo, que é enviado para o setor de filtração com o objetivo de recuperar açúcar.

Filtração do lodo

O tanque de lodo tem como finalidade receber o lodo do decantador onde é misturado com o bagacilho, resíduo da etapa da extração, por meio de um agitador. O bagacilho tem a finalidade de aumentar a retenção dos flocos e, conseqüentemente, a separação de sólidos na etapa de filtração. A temperatura do lodo não deve ser menor que 80°C, porque diminui a viscosidade e impede a solidificação de gomas e ceras.

A filtração do lodo é realizada com o auxílio de equipamentos rotativos a vácuo para a extração do caldo, recebendo água para aumentar a remoção de açúcares. O sistema de vácuo trata-se de um condensador barométrico, requerendo água quente, com temperatura superior a 80°C, assim, segundo Ensinas (2008), os condensados de vapor vegetal podem ser usados para esse fim. O objetivo da filtração é processar todo o lodo, obtendo uma torta com pol menor que 1% sendo esse o parâmetro utilizado para avaliação do desempenho da extração de filtração.

O caldo filtrado é reciclado ao processo, sendo misturado ao caldo antes da adição de leite de cal. Aproximadamente, entre 30 e 40 kg de torta de filtro são produzidos para cada tonelada de cana moída (DIAS, 2011), a qual apresenta uma grande umidade de aproximadamente 70% (CAMARGO et al., 1990).

2.1.4. Concentração do caldo por evaporação

Visando alcançar concentrações adequadas do caldo (Brix na faixa de 18 a 19) para atingir uma fermentação com alto grau alcoólico do vinho final a destilar, a melhor opção energética é que somente uma fração do caldo tratado, com um Brix de 15, seja concentrada através de um sistema de evaporação para logo ser misturada com a parcela restante até atingir os patamares desejados e formar o mosto.

Uma prática comum em destilarias autônomas é 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 cinco estágios (Figura 2.4), até uma concentração de 65 Brix, assim, o mosto destinado à fabricação de etanol é preparado com caldo tratado, xarope concentrado, e melaço proveniente do processo de fabricação de açúcar (PALACIOS-BERECHE, 2011)

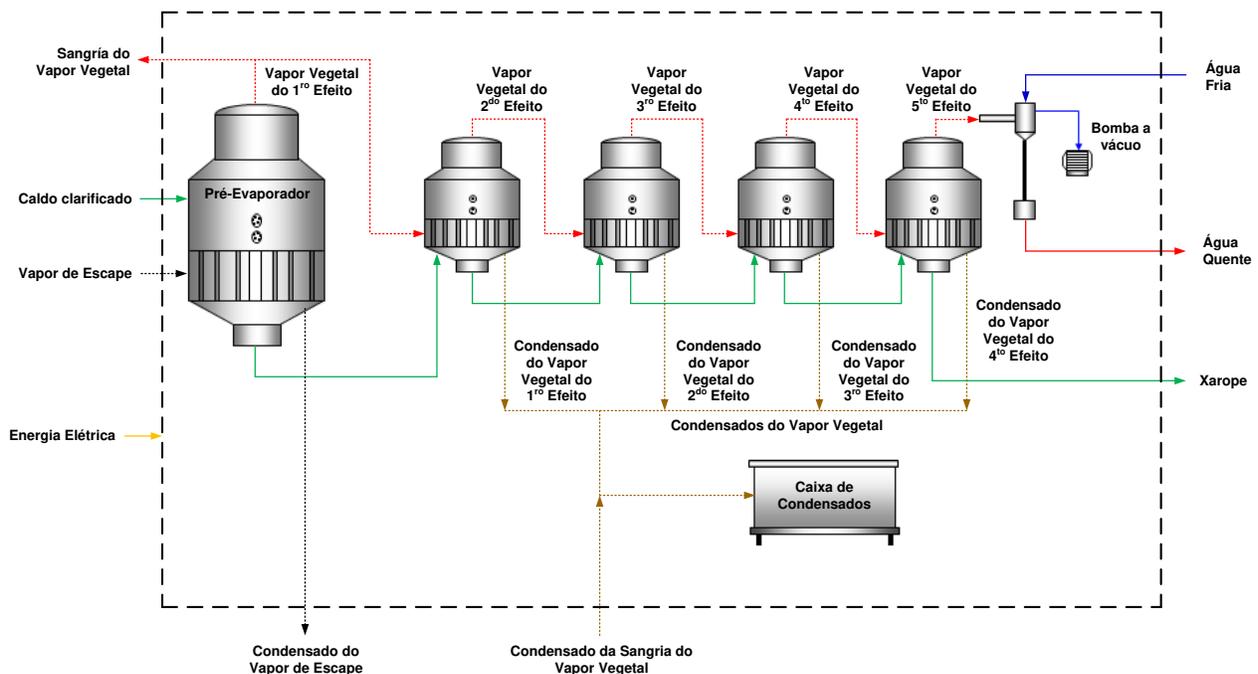


Figura 2.4: Esquema do processo de concentração do caldo. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

No caso do evaporador de múltiplo efeito ele está formado por seções, ligadas em série, de maneira que o caldo sofre uma concentração progressiva da primeira à última. No primeiro efeito

(ou pré-evaporador) é injetado vapor de escape, formando vapor vegetal que é utilizado no segundo efeito e assim, sucessivamente, até o último efeito, onde o vapor final é condensado em um condensador barométrico sob vácuo.

O pré-evaporador auxilia na evaporação da água contida no caldo e gera a maior quantidade possível de vapor vegetal, resultando um caldo clarificado na primeira caixa de evaporação mais concentrado. A temperatura do caldo clarificado tem uma relação direta com a superfície de troca térmica necessária neste primeiro efeito (REIN, 2007).

Normalmente a temperatura do caldo clarificado que entra no pré-evaporador é de aproximadamente de 115 °C (após pré-aquecimento) que entrará em ebulição dentro do corpo. Se a temperatura de alimentação for inferior a 115 °C parte da superfície disponível no pré-evaporador será destinada, exclusivamente a aquecer o caldo até 115 °C e posteriormente evaporar.

A função dos evaporadores é retirar água presente no caldo para promover a concentração do mesmo e possibilitar o processo de formação do cristal, aproveitando os vapores gerados. Entre os fatores que influenciam na eficiência dos pré-evaporadores e evaporadores estão as incrustações, métodos de limpeza, retirada de gases incondensáveis, entre outros.

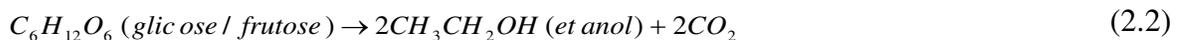
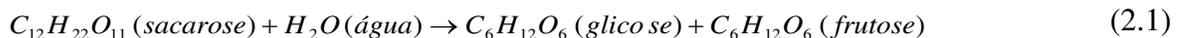
Em qualquer equipamento que utiliza vapor como fonte de calor, após a sua condensação é necessária uma continua retirada de incondensáveis, pois ocupam espaço e impedem a entrada de vapor naquela região, reduzindo significativamente o processo de transferência de calor. Se estes gases não forem retirados continuamente eles irão se acumular e num caso extremo, tomam toda a calandra interrompendo rapidamente a evaporação. Além de problemas relacionados com a diminuição da transferência de calor, normalmente estes são os principais causadores de corrosão.

A coleta dos condensados dos vapores vegetais do primeiro ao quarto efeito é realizada em um único tanque que recebe todos os fluxos e que podem ser distribuídos para as demandas de água com temperatura acima da ambiente como água de embebição, lavagem de filtro, e preparo do leite de cal (ENSINAS, 2008).

2.1.5. Fermentação

Após o preparo do mosto, este é esterilizado promovendo a inativação térmica dos contaminantes bacterianos, os quais têm um efeito negativo na fermentação alcoólica, assim se apresenta como uma estratégia preventiva no controle da fermentação em oposição às estratégias corretivas baseadas no uso de antibióticos (PALACIOS-BERECHE, 2011). Logo, tem-se o resfriamento do mosto para ser conduzido às dornas de fermentação.

O mosto, sendo uma solução açucarada, sofre um processo de fermentação alcoólica com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*), que convertem os açúcares em etanol, emitindo dióxido de carbono em uma reação exotérmica, seguindo as seguintes reações:



O processo de transformação dos açúcares em etanol ocorre em tanques, denominados dornas de fermentação, onde há a mistura do mosto e do leite de levedura, ao terminar a fermentação, a mistura recebe o nome de vinho (Figura 2.5). Os parâmetros característicos da fermentação, atualmente, são (LEITE, 2009):

- Rendimento de conversão de açúcar acima de 90%
- Teor de etanol em volume no vinho entre 8 - 12 °GL
- Tempos de fermentação de 6 a 11 horas
- Concentração de fermento no vinho final típica de 13% v/v
- Volume final de vinhoto após destilação 12-15 litros/litro de etanol

O processo recomendado é uma fermentação com vinho final de graduação elevada (10°GL). Isso requer uma fermentação estável com fermento ativo, livre de inibição, infecção e floculação. Para atingir essas condições e alta eficiência de conversão de açúcares em etanol, deve ser instalado um sistema de resfriamento eficiente, devido à necessidade da temperatura ser mantida abaixo de 34 °C, assim, é preciso realizar o resfriamento das dornas com água e com o auxílio de trocadores de calor a placas, apresentando este um adequado desempenho no controle de temperatura.

Elia Neto (2009) estima um consumo de 60 a 80 litros de água para o resfriamento das dornas de fermentação por litro de etanol produzido em circuito fechado e com o uso de torres de resfriamento.

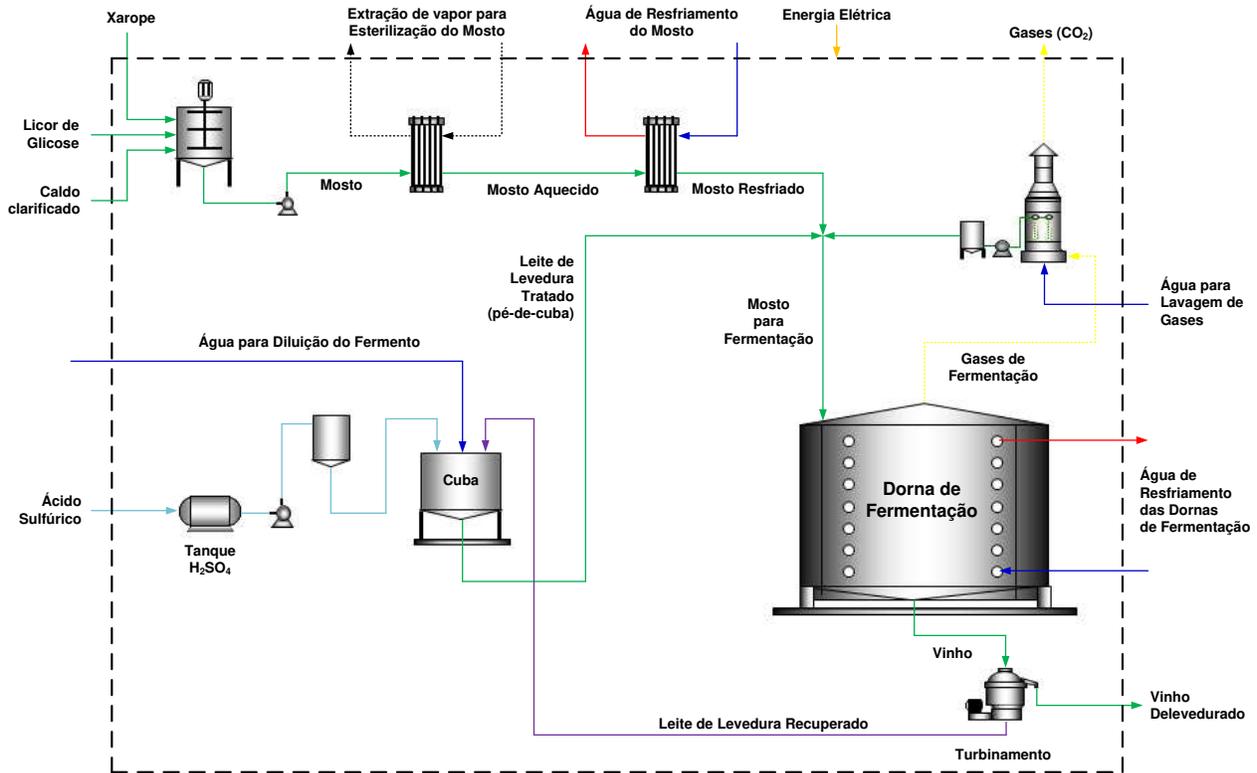


Figura 2.5: Esquema do processo de fermentação. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

O processo de fermentação utilizado nas destilarias do Brasil é o Melle-Boinot, cuja característica principal é a recuperação de leveduras a través da centrifugação do vinho. Assim, a recuperação de fermento se faz com centrífugas de alta eficiência capazes de concentrar o leite até 65% em volume, estando prevista a centrifugação sequencial em duas etapas com diluição intermediária do fermento com água (LEITE, 2009).

Uma centrifugação bem operada ajuda no controle microbiológico da fermentação, através da eliminação de bactérias no momento da centrifugação. Dentro dos fatores que comprometem a eficiência das centrífugas se têm o vinho sujo, fermento infeccionado, etc. (ZOCCA, 2011).

Decorrente das reações químicas da fermentação ocorre a produção de gás carbônico CO_2 proveniente das dornas, o qual contém etanol em forma de vapor. Um sistema de lavagem de gases em torres de absorção permite canalizar o gás e recuperar a solução alcoólica, a qual é encaminhada para o preparo do mosto. O dióxido de carbono recuperado na forma liquefeita em algumas usinas pode ser encaminhado a outros mercados, já que o CO_2 é usado em larga escala em tratamento de efluentes industriais, como corretor de pH em efluentes alcalinos. O dióxido de carbono também é utilizado como gás inerte para armazenamento de carvão mineral, carvão vegetal, pó de carvão, combustíveis, etc.

Esta levedura recuperada, antes de retornar ao processo fermentativo, recebe um tratamento, que consiste em diluição com água numa proporção de 2 a 1 vezes, e adição de ácido sulfúrico até o pH de 2,5, eliminando-se bactérias indesejáveis e formando o assim chamado pé-de-cuba, que é retornado à dorna de fermentação.

2.1.6. Destilação

A destilação e a retificação são operações unitárias que permitem a separação de misturas de líquidos, em componentes mais simples próximos à sua pureza. Assim, o vinho, procedente da fermentação, com um teor de etanol entre 7 e 10% em massa, é concentrado nestas etapas visando a sua separação da água, sendo o principal produto o etanol hidratado (AEHC), que possui 92,6 e 93,8 % de etanol em massa (92,6 - 93,8° INPM). O diagrama simplificado desses processos é mostrado na Figura 2.6.

O processo de obtenção de etanol hidratado desenvolve-se através de duas etapas. A primeira se realiza nas colunas de esgotamento, epuração e de concentração de cabeça, comumente chamadas colunas A, A1 e D, as quais, no seu conjunto conformam a coluna de destilação. Já a segunda etapa, realiza-se no conjunto de retificação, composta esta pelas colunas de retificação (coluna B) e de esgotamento (coluna B1).

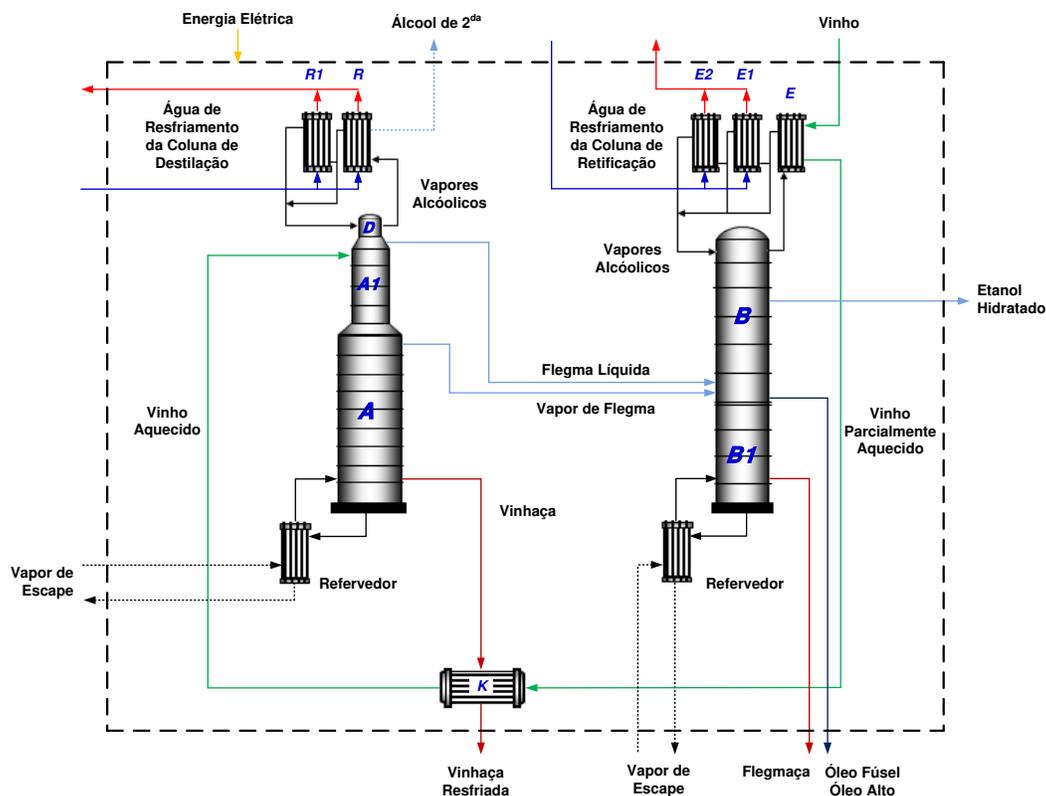


Figura 2.6: Esquema do processo de destilação e retificação. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

O vinho é aquecido previamente no condensador E da coluna de retificação, passando, em seguida, pelo trocador de calor de vinhaça K da coluna de destilação, visando atingir a temperatura ideal de operação na coluna de destilação. Quando o vinho é submetido ao processo de destilação resulta em três componentes: a flegma, uma mistura de vapores hidroalcoólicos de 45° a 50° GL; o etanol de cabeça ou de segunda, onde se concentram os componentes mais voláteis e nocivos; e a vinhaça, resíduo da destilaria a uma taxa média de produção de 11 a 13 litros por litro de etanol produzido, com uma riqueza alcoólica quase nula (entre 0,02-0,56° GL), e acumulando nela todas as substâncias fixas do vinho, bem como traços de voláteis.

A flegma produzida é direcionada à coluna de retificação B onde é concentrada e purificada. Ao igual que na coluna de destilação se apresentam três saídas: o etanol hidratado (AEHC); flegmaça, resíduo da retificação da flegma, também com uma riqueza alcoólica irrelevante; e o óleo fúsel, uma mistura concentrada de alcoóis superiores, etanol, água e outros componentes.

As duas colunas, de destilação e retificação, são operadas à pressão ambiente, empregando como fonte de calor, vapor de escape de baixa pressão (2,5 bar), nos trocadores de calor de contato indireto (refervedores) no fundo das colunas, a uma taxa média de 3 a 3,5 kg vapor por litro de etanol produzido (LEITE, 2009).

A respeito dos condensadores, eles são trocadores de calor que tem como principal função resfriar os vapores alcoólicos provenientes das colunas, e cujas necessidades de água dependem do tipo de etanol produzido. Apresentando taxas de água de resfriamento de 50 a 70 litros de água por litro de etanol hidratado, ou de 80 a 100 litros para o caso do etanol anidro (ELIA NETO, 2009).

Novas opções de melhora estão sendo implantadas na indústria, destacando-se a otimização do número de pratos das colunas, utilização de vinhos de maiores teores alcoólicos, estudos de internos de torres e de configurações de duplo e múltiplo efeito, otimização da posição da alimentação, e da razão de refluxo das colunas. O processo por destilação e retificação em múltiplos efeitos permite uma redução do consumo de vapor de processo e da demanda de água de resfriamento (DIAS, 2011).

2.1.7. Desidratação

Após a retificação, o etanol é recuperado inicialmente na forma hidratada, com aproximadamente 96° GL (porcentagem em volume), correspondentes a cerca de 6% de água em peso. Nesse ponto, as temperaturas de ebulição do etanol e da água se tornam iguais e não é possível mais a sua separação por destilação convencional. Portanto, a partir desse ponto, para concentrar o etanol a níveis próximos a sua pureza (99,3°INPM) se adiciona uma terceira substância (solvente) ao sistema que altera o ponto de ebulição da solução etanol-água, permitindo novamente sua separação por meio da destilação, obtendo o etanol anidro (AEAC).

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. Nos dois primeiros métodos, duas colunas são usadas: a coluna de desidratação C, onde se realiza a separação do etanol a partir da nova mistura; e a coluna P para a recuperação do solvente.

Destilação azeotrópica

Nesta operação, o solvente normalmente utilizado é o cicloexano (antigamente era usado o benzeno, mas pelas suas características cancerígenas foi proibido seu uso). Esse solvente, durante a destilação, tem a capacidade de formar uma nova mistura com a água (azeótropo), que é retirada no topo da coluna em forma de vapor. Já o etanol próximo a sua pureza é obtido no fundo da coluna. O novo azeótropo é condensado e resfriado, para logo ser encaminhado ao decantador alocado no topo da coluna C (Figura 2.7).

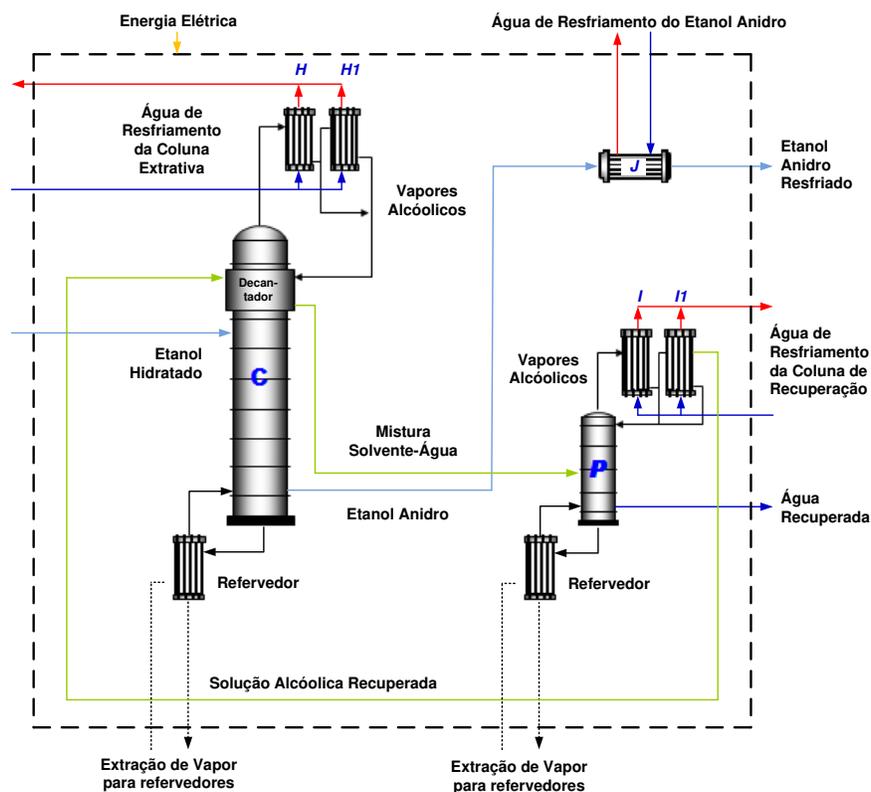


Figura 2.7: Esquema do processo de desidratação – via destilação azeotrópica. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

O decantador é um equipamento circular que envolve o topo da coluna C, onde a água do condensado dos vapores alcoólicos é separada por decantação. Na camada superior tem-se uma fase rica em solvente, que retorna internamente para a coluna C como refluxo, enquanto na parte inferior forma-se uma camada rica em água, mas com traços de solvente e álcool, que é enviada para a coluna de recuperação P.

A coluna de recuperação fornece água como produto de fundo, enquanto que no topo saem os vapores alcoólicos, ricos em solvente, que ao serem condensados, uma parte deles é retornada à coluna C.

Destilação extrativa

O solvente, mormente usado neste método, é o monoetilenoglicol (MEG), o qual é adicionado no topo da coluna C arrastando a água contida no etanol hidratado que é introduzido no fundo. Nessa coluna se obtêm o etanol anidro no topo, enquanto no fundo uma mistura de solvente e água, que é encaminhada à coluna de recuperação P, na qual água é recuperada no topo e o solvente no fundo. Já o solvente recuperado é resfriado e bombeado novamente até a coluna extrativa (Figura 2.8).

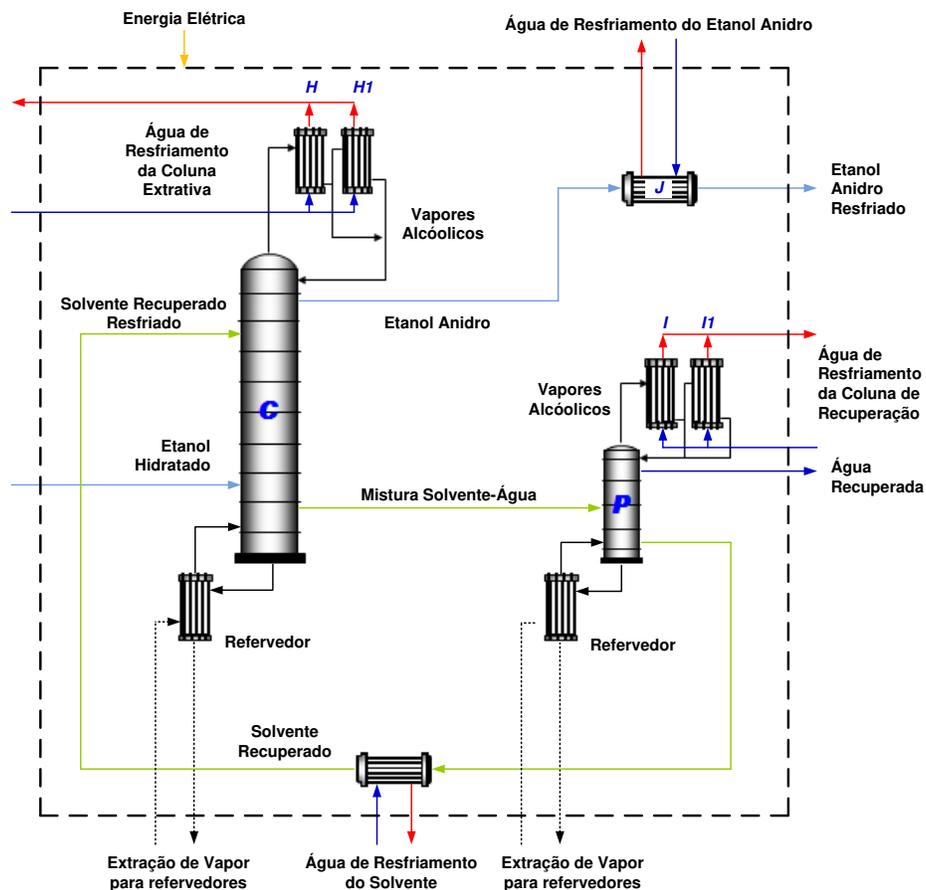


Figura 2.8: Esquema do processo de desidratação – via destilação extrativa. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

Em ambos os métodos, as colunas C e P são aquecidas indiretamente nos refeedores com vapor de escape de 6 a 10 bar, e com consumos na faixa de 1,5 a 1,6 kg vapor por litro de etanol produzido para o caso da destilação azeotrópica, e de 0,6 a 0,7 kg vapor para o caso de destilação extrativa com MEG (MEIRELLES, 2006).

Processos de separação por peneiras moleculares

O inconveniente dos métodos clássicos é que frequentemente são utilizadas substâncias que possuem características de toxidez, criando situações de risco aos operadores das destilarias, além de consumirem mais vapor. O sistema de separação por peneiras moleculares dispensa o uso de colunas desidratadoras, utilizando no seu lugar vasos com materiais filtrantes que tem a propriedade de reter algumas moléculas em detrimento de outras. Nesse sistema, as moléculas de água ficam retidas no material filtrante e posteriormente são retiradas por um processo de regeneração a vácuo, dando início a um novo ciclo.

Outros processos estão sendo desenvolvidas e testadas, tais como a pervaporação, processos termicamente integrados, novos solventes e novas configurações de colunas visando a redução do consumo energético (WOLF MACIEL, 2009).

2.1.8. Cogeração

O sistema de cogeração fornece vapor e eletricidade para suprir as necessidades térmicas e elétricas na produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar, baseado no ciclo termodinâmico de Rankine, composto fundamentalmente por uma caldeira, turbina a vapor de contrapressão e geradores elétricos.

Do total de bagaço produzido nas usinas, uma parcela é destinada como reserva técnica para partidas do sistema, enquanto a parte restante é queimada em caldeiras no próprio ambiente onde é produzida, para a geração de vapor (CONAB, 2011). Considerando valores representativos das usinas brasileiras na atualidade, no processamento de uma tonelada de cana, a disponibilidade de bagaço (com 50% de umidade) é da ordem de 250 kg, que permite produzir entre 500 kg e 600 kg de vapor, da mesma ordem do consumo no processo, entre 400 kg e 600 kg de vapor (BNDES, 2008).

A tradição brasileira definiu um padrão de caldeira com geração de vapor na pressão de 22 bar, a uma temperatura de 300 °C. Nessas condições, ele é expandido em turbinas de contrapressão até 2,5 bar, turbinas estas que acionam os principais equipamentos mecânicos da usina como picadores, desfibradores, moendas, exaustores e bombas de água de alimentação das caldeiras, bem como os geradores de energia elétrica, que é fornecida para os vários setores da indústria (Figura 2.9). O vapor a 2,5 bar, denominado de vapor de escape, é ajustado para a condição de saturação e enviado para o processo, que atua como condensador do ciclo Rankine e fornecendo toda a energia térmica necessária na produção de açúcar e etanol.

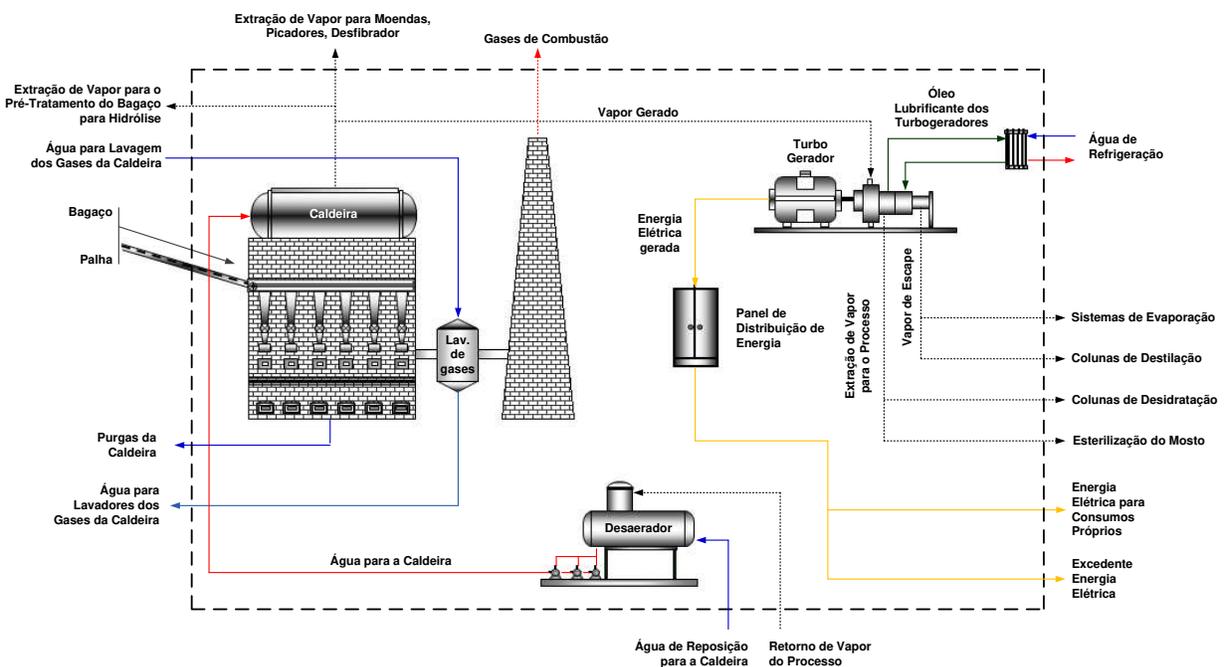


Figura 2.9: Esquema do sistema de cogeração com turbina a contrapressão. Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

A grande demanda por excedentes de energia elétrica tem levado as usinas a optarem pela geração de vapor em alta pressão, em torno de 65 bar, e temperatura entre 480 e 515°C, sendo esses valores o padrão hoje no Brasil (LEAL, 2010). Usinas com caldeiras operando a maiores pressões e temperaturas já existem no mercado na faixa de 90/100 bar e 520/530 °C.

As caldeiras usadas no setor sucroalcooleiro são aquatubulares, com queima em suspensão, e suas fornalhas possuem na parte inferior um sistema de grelhas onde ocorre a queima da parcela

de combustível que não queimou em suspensão. As grelhas podem ser do tipo rotativo, onde a retirada de cinzas é constante, feita pela injeção de vapor, ou do tipo basculante, onde o acionamento do sistema hidráulico é feito manualmente.

O uso das caldeiras aquatubulares desde há mais de quarenta anos, decorre de um maior rendimento e pressão em comparação com as caldeiras fogotubulares. Nas primeiras, o fluxo de água passa pelo interior dos tubos da caldeira, ficando os gases de combustão do lado exterior, aumentando assim a superfície de contato, possibilitando uma maior produção de vapor e uma pressão de operação maior (ALTAFINI, 2002).

A água de alimentação da caldeira deve ser tratada para remover gases dissolvidos, especialmente dióxido de carbono e oxigênio, os quais atacariam as tubulações nas altas temperaturas envolvidas. Assim, a água é passada a través de um desaerador sendo logo é tratada com um adequado reagente como o sulfito de sódio ativado para trabalhar mais rapidamente (HUGOT, 1986).

A prática das purgas da caldeira é usualmente um procedimento realizado para remover sólidos suspensos que decantam e formam uma capa grossa. As purgas superficiais removem sólidos dissolvidos que se concentram perto da superfície do líquido, sendo este tipo de purga mais frequente (CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, 2010).

Os gases de combustão das caldeiras a bagaço são caracterizados por poluentes tais como o NO_x, o SO₂ e material particulado (MP). Para conter a emissão desses poluentes são utilizados os lavadores de gases, os quais demandam razoável quantidade de água e geram igual volume de água residual, sendo usados em circuitos semifechados (TORQUATO et al., 2004).

As turbinas podem ser de extração-condensação ou de contrapressão. Denomina-se turbina de contrapressão quando a pressão de vapor de escape da turbina é superior à pressão atmosférica, e isto só se justifica quando se deseja utilizar este vapor como fonte de energia térmica. Quando se deseja produzir apenas energia elétrica, o vapor de escape é condensado e retorna para a caldeira e, neste caso, a pressão de escape é inferior à pressão atmosférica (entre 0,06 e 0,15 bar), sendo a turbina denominada de condensação.

O aproveitamento da palha da cana para geração de energia é uma alternativa promissora visando o aproveitamento integral dos resíduos da produção da cana-de-açúcar, já sendo testada esta tecnologia em usinas piloto visando a sua factibilidade (OLIVARES et al., 2010)

2.1.9. Resfriamento dos efluentes

Efluentes quentes dos sistemas de resfriamento são normalmente tratados em circuitos fechados para a remoção da carga térmica e ser novamente reutilizados dentro da usina. Na indústria sucroalcooleira, dois sistemas são encontrados comumente: lagoas de aspersão ou torres de resfriamento (Figura 2.10).

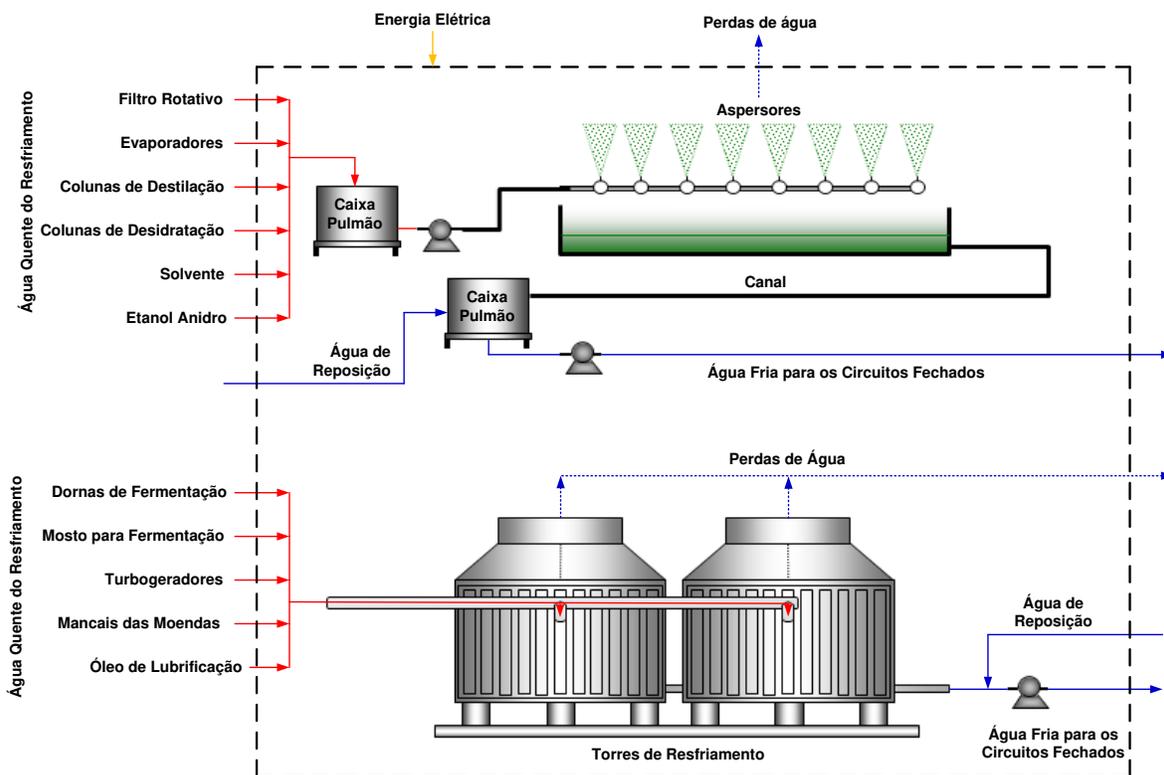


Figura 2.10: Esquema do sistema de resfriamento por lagoas de aspersão e torres de resfriamento.

Fonte: Adaptação de UDOP (2012)

As lagoas de aspersão (“spray-pond”) estão dimensionadas para ter um colchão de neblina que permita ao ar circular internamente, promovendo a evaporação da água quente que é pulverizada através de uma série de bicos, sendo retirado o calor latente do sistema, e, por conseguinte, resfriando a água do sistema que é recirculada ao processo.

No caso das torres de resfriamento úmidas, a água quente do processo é distribuída no topo da torre (por vertedores de gravidade ou bicos sob pressão), descendo em contra corrente (ou em corrente cruzada) com ar frio. Este é aspirado ou insuflado por ventiladores, forçando o ar através do enchimento interno, aumentando-se assim o contato ar-água. A água fria é recolhida na bacia da torre, sendo daí recalçada para o reuso. Na torre de resfriamento, ocorre evaporação por parte da água, transferência de massa da fase líquida (água) para a fase gasosa (ar), causando o abaixamento da temperatura da água que circula na torre (ELIA NETO, 2009).

Uma alternativa à torre úmida é a torre de resfriamento do tipo seco ou fechado. Neste sistema, como acontece no radiador do carro, não existe perda de água. O ar circula através das serpentinas de resfriamento por meios naturais ou mecânicos apresentando assim possibilidades de uso em processos que requeiram menores taxas de resfriamento como para o resfriamento dos mancais. Contudo, o custo financeiro de uma torre seca é aproximadamente quatro vezes maior por kilowatt que o de uma torre úmida natural (HINRICHS e KLEINBACH, 2001).

Segundo Ensinas (2008), as torres de resfriamento são usadas para o resfriamento de efluentes a 30°C, saindo a uma temperatura de 25°C, sendo a mínima temperatura aquela definida pela temperatura do bulbo úmido. Enquanto as lagoas de resfriamento são utilizadas em correntes com maior carga térmica, diminuindo a temperatura de 50°C para 30°C. As correntes utilizadas para cada tipo de resfriamento são descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classificação das correntes de acordo ao sistema de resfriamento

Torres de Resfriamento	Aspersores
Dornas de fermentação Mosto para fermentação Turbogeradores Mancais das moendas Óleo de lubrificação das moendas	Sistemas de vácuo: - Filtragem da torta - Evaporadores - Condensadores das colunas de: - Destilação - Retificação - Extração - Recuperação Solvente Etanol anidro

2.2. Produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar

As matérias-primas, de natureza lignocelulósica, remanescentes após o corte, colheita e processamento da cana, para a obtenção de açúcar e etanol, apresentam um grande potencial de emprego na obtenção de etanol de segunda geração através do processo de pré-tratamento e hidrólise enzimática. Convertendo a celulose e hemicelulose, principais componentes do material lignocelulósico, a uma mistura de açúcares redutores para uma posterior fermentação e recuperação do etanol por destilação.

A composição do material lignocelulósico consiste, em base seca, principalmente por: celulose, entre 30-60%; hemicelulose, entre 20-40%; e lignina, entre 15-25% (BALAT, 2011). Os dois primeiros componentes são polissacarídeos, sendo a celulose um polímero linear, rígido e difícil de ser quebrado, e cuja hidrólise gera glicose, um açúcar de seis carbonos, com a possibilidade de ser fermentado através da *Saccharomyces cerevisiae*. A hemicelulose, por seu lado, está constituída por uma cadeia principal de xiloses, outro açúcar de cinco carbonos, com varias ramificações de manose, arabinose, galactose, etc., e apesar de ser muito más fácil de ser hidrolisada do que a celulose, a sua fermentação ainda não é tão desenvolvida quanto aos processos envolvendo a glicose. Já a lignina é um composto químico complexo que responde pela resistência mecânica das plantas e que mantém as células unidas (Figura 2.11). Além disso, devido a que não está relacionada aos açúcares, pode ser usada como fonte de energia para o processo (BNDES, 2008).

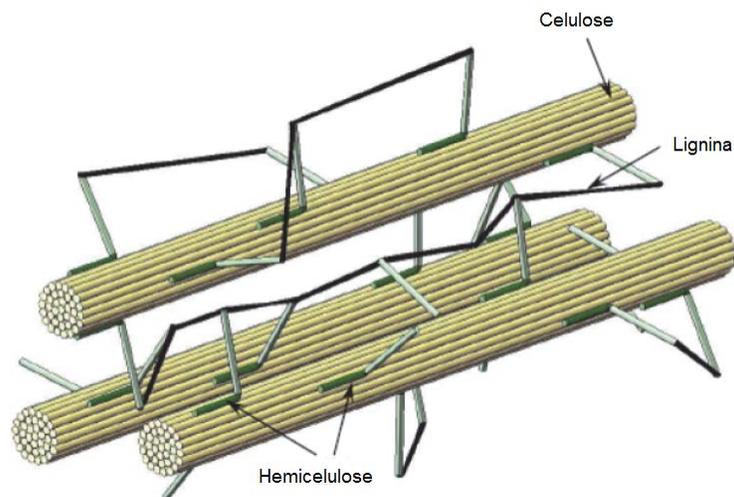


Figura 2.11: Distribuição das componentes do material lignocelulósico. Fonte: Tabil et al. (2011)

O uso do bagaço como matéria-prima no processo de hidrólise enzimática se apresenta como uma promissória alternativa visando o aumento da oferta de etanol, decorrente do aumento de excedentes deste.

A procura pela produção de etanol de segunda geração geralmente é avaliada independentemente da produção de etanol de primeira geração, não obstante, no caso do Brasil, devido a que o bagaço já se encontra disponível na planta de produção convencional, a integração de ambos os processos se apresenta como uma oportunidade de grande potencial, podendo atingir uma redução nos custos de produção do etanol (DIAS, 2011). Desse modo, as duas rotas podem compartilhar operações tais como a concentração, fermentação e destilação, o que promove uma diminuição nos custos de equipamentos, assim como um menor impacto dos eventuais compostos inibidores formados durante o pré-tratamento.

Neste trabalho é considerada a integração dos dois processos como apresentada na Figura 2.12, onde é mostrado ademais os fluxos adicionais de água requeridos para a produção de etanol. Uma fração do bagaço produzido durante a extração da cana-de-açúcar é pré-tratado com o fim de melhorar a eficiência da hidrólise enzimática produzindo um licor de glicose diluído, o qual é concentrado para ser misturado com o mosto formado na produção convencional de etanol.

Nas seções 2.2.1 a 2.2.3 são apresentadas maiores informações sobre os processos envolvidos na produção de etanol via hidrólise enzimática.

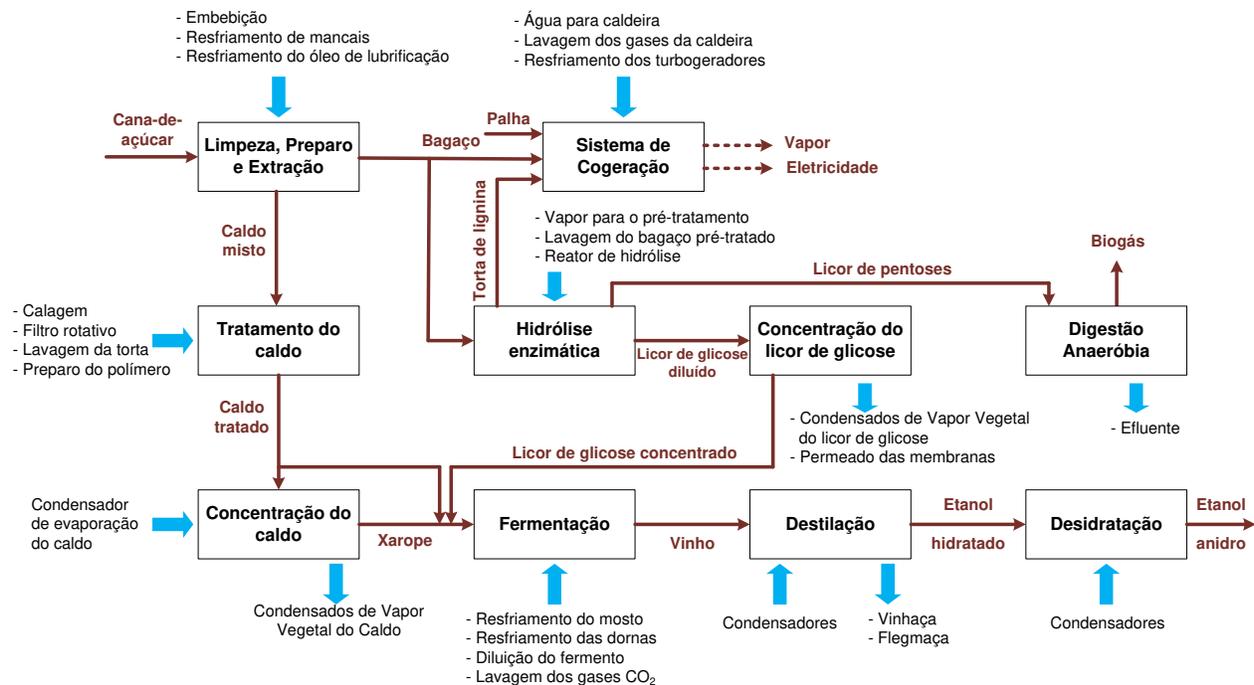


Figura 2.12: Diagrama de fluxo da produção de etanol em uma destilaria autônoma integrada ao processo de hidrólise enzimática do bagaço

2.2.1. Pré-tratamento

Os principais objetivos do pré-tratamento são: reduzir o grau de cristalinidade da celulose, dissociar o complexo lignina-celulose, aumentar a área superficial da biomassa para torná-la mais acessível aos tratamentos físico, químicos ou biológicos posteriores, preservar as pentoses maximizando os rendimentos em açúcares, e evitar ou minimizar a formação de compostos inibidores do processo tanto na etapa de hidrólise quanto na etapa de fermentação.

Convencionalmente, os métodos de pré-tratamento caem em uma das três seguintes categorias: físicos, químicos ou biológicos, mas estudos recentes, muitas vezes se concentram em métodos híbridos que incorporam as vantagens de cada abordagem (TAKARA e KHANAL, 2012).

Na Tabela 2.3 são apresentadas algumas das principais características dos sistemas de pré-tratamento atuais mais utilizados.

Tabela 2.3: Tecnologias mais promissoras no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos. Fonte: Menon e Rao (2012)

Método do pré-tratamento	Produção de açúcares	Formação de inibidores	Geração de subproduto	Reuso de químicos	Aplicação a diferentes biomassas	Custo de equipamentos	Sucesso em escala piloto	Vantagens	Limitações e desvantagens
Mecânico	B	~0	Não	Não	Sim	A	Sim	Reduz a cristalinidade da celulose	Alto consumo de energia comparado à energia inerente da biomassa
Ácido	A	A	A	Sim	Sim	A	Sim	Hidrólise da celulose e hemicelulose. Altera a estrutura da lignina	Perigoso, tóxico e corrosivo
Alcalino	A	B	A	Sim	Sim	-	Sim	Remoção de lignina e hemicelulose. Aumenta a área de superfície acessível	Tempo de residência longo, formação de sais irreversíveis
Água quente	A	A	B	Não	Não	-	Sim	Remoção de hemicelulose fazendo enzimas acessíveis à celulose	Tempo de residência longo, pouca remoção de lignina
Organosolv	A	A	A	Sim	Sim	A	Sim	Hidrolisa a lignina e a hemicelulose	Solventes precisam ser drenados, evaporados, condensados e reutilizados
Oxidativo	A/B	~0	B	Não	Não	A	-	Remoção da lignina, dissolve a hemicelulose e provoca a decristalização da celulose	-
Ozonólise	A	B	A	Não	Não	A	Não	Reduz o teor de lignina sem resíduos tóxicos	Grandes quantidades de ozônio necessárias
Explosão com CO ₂	A	B	B	Não	Não	A	-	Remoção de hemicelulose, decristalização da celulose	Não modifica a lignina
Explosão a vapor	A	A	B	-	Sim	A	Sim	Remoção de hemicelulose e alteração na estrutura da lignina	Destruição incompleta do complexo lignina-carboidrato
AFEX	A	B	-	Sim	Não	A	-	Remoção de lignina e hemicelulose	Não é eficiente para biomassas com alto teor de lignina
Líquido iônico	A/B	B	-	Sim	Não	-	-	Dissolução da celulose, aumento da receptividade à celulose	Ainda em estágios iniciais

A Alto, B Baixo

O pré-tratamento por explosão é um processo que usa vapor de alta pressão, com uma temperatura na faixa de 160 a 240 °C (correspondente a uma pressão entre 6 e 34 bar), que é mantida entre 2 a 10 minutos, seguido de uma descompressão explosiva da biomassa. Como resultado, a água contida na biomassa se vaporiza e expande rapidamente, causando uma grande redução no tamanho da partícula do substrato (TABIL et al., 2011). Em alguns casos, é preferível o uso de catalisadores como H₂SO₄, CO₂ ou gás SO₂, para facilitar o ataque enzimático, sendo o último mais eficiente para atacar as fibras (DI NICOLA et al., 2011).

Na questão da proporção de vapor – bagaço a ser utilizado, Kling et al. (1987) estima uma 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%.

Trabalhos considerando o bagaço da cana-de-açúcar como insumo para esse pré-tratamento podem ser encontrados na literatura desde a década de 1980 (MORJANOFF e GRAY, 1987; KLING et al., 1987; KAAR et al., 1998; MARTIN et al.; 2002; CARRASCO et al.; 2010).

Esta tecnologia tem sido avaliada em plantas piloto, como na planta do NREL em Golden, CO (USA); na planta piloto de SEKAB em Ornskoldsvik (Suiça) e na planta a escala demonstrativa da Iogen in Ottawa na Canadá (GALBE e ZACCHI, 2007). Por outro lado, na Itália está sendo desenvolvido este tipo de pré-tratamento a escala comercial graças ao investimento do grupo italiano Mossi & Ghisolfi (DE CANIO et al., 2011). Esta usina entrará em operação no último trimestre desse ano com uma capacidade inicial de 15 milhões de galões por ano, tendo como principais insumos os resíduos da produção do arroz, trigo e milho, e usando a lignina, como combustível, para a produção de vapor e eletricidade, visando suprir as necessidades energéticas da planta (ETHANOL PRODUCER, 2012).

2.2.2. Hidrólise enzimática

Durante a hidrólise enzimática, a celulose é quebrada pela ação das enzimas celulasas, e decorrente das condições mais suaves aplicadas durante o processo, em comparação com a hidrólise ácida, uma menor quantidade de subprodutos é liberada, resultando em um alto rendimento de açúcares fermentescíveis (DIAS, 2008). Porém, são necessárias altas concentrações da enzima, o que aumenta o custo de produção (RABELO, 2010).

A hidrólise propriamente dita está regida pela seguinte reação:



Uma etapa após o pré-tratamento é a lavagem com água do material pré-tratado com o fim de remover xiloses e outros compostos inibitórios (PALACIOS-BERECHE, 2011), apresentando um efluente (licor de pentoses) com um alto conteúdo de água que é recuperado através da produção de biogás em um reator de digestão anaeróbia. A seguir é necessário atingir uma concentração de sólidos insolúveis adequada no reator de hidrólise necessária para o processo de hidrólise enzimática mediante a adição de água. No mesmo equipamento são acrescentadas as enzimas celulases para catalisar as respectivas reações. Assim, dependendo do potencial catalítico das celulases e da concentração de sólidos, um menor ou maior volume de água será requerido nesta etapa.

O licor resultante da hidrólise é submetido a um processo de separação de lignina, obtendo uma massa denominada de torta de lignina, a qual, após a sua prensagem para remoção da água contida nela, pode ser utilizada como combustível e queimada nas caldeiras para satisfazer os requerimentos de vapor e energia elétrica dos processos.

A Figura 2.13 apresenta o diagrama completo das fases de pré-tratamento com explosão a vapor do bagaço acoplado à hidrólise enzimática.

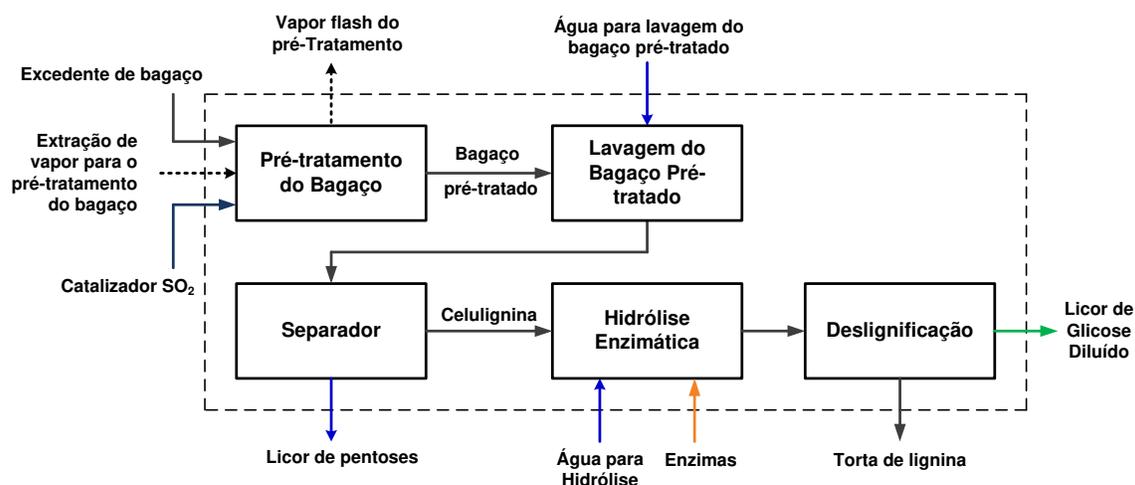


Figura 2.13: Esquema do processo de hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar com pré-tratamento a explosão a vapor

2.2.3. Concentração do licor de glicose e detoxificação

De acordo às propriedades do licor de glicose diluído obtido na hidrólise, este pode ser misturado tanto no caldo da cana-de-açúcar como no mosto formado do caldo e do xarope, diminuindo desta forma o impacto de inibidores da fermentação eventualmente formados na etapa de hidrólise, tais como furfural e seus derivados (DIAS, 2011).

Não obstante, este pode precisar de uma etapa prévia visando a sua concentração e posterior fermentação como mostrado na Figura 2.14, a qual apresenta um sistema de concentração similar àquele usado na concentração do caldo, se diferenciando de não ter sangria de vapor vegetal no pré-evaporador, mas um pré-aquecimento do licor de glicose com o vapor flash da etapa do pré-tratamento do bagaço. Outra alternativa de concentração do licor de glicose diluído é através do uso de membranas que apresenta a capacidade de remover água de soluções aquosas sem a necessidade de mudança de fase (PALACIOS-BERECHE, 2011). Essa última alternativa já tem sido testada experimentalmente para a concentração do licor de glicose a partir da palha do trigo através de um processo em série de ultrafiltração e nanofiltração (QI et al., 2012).

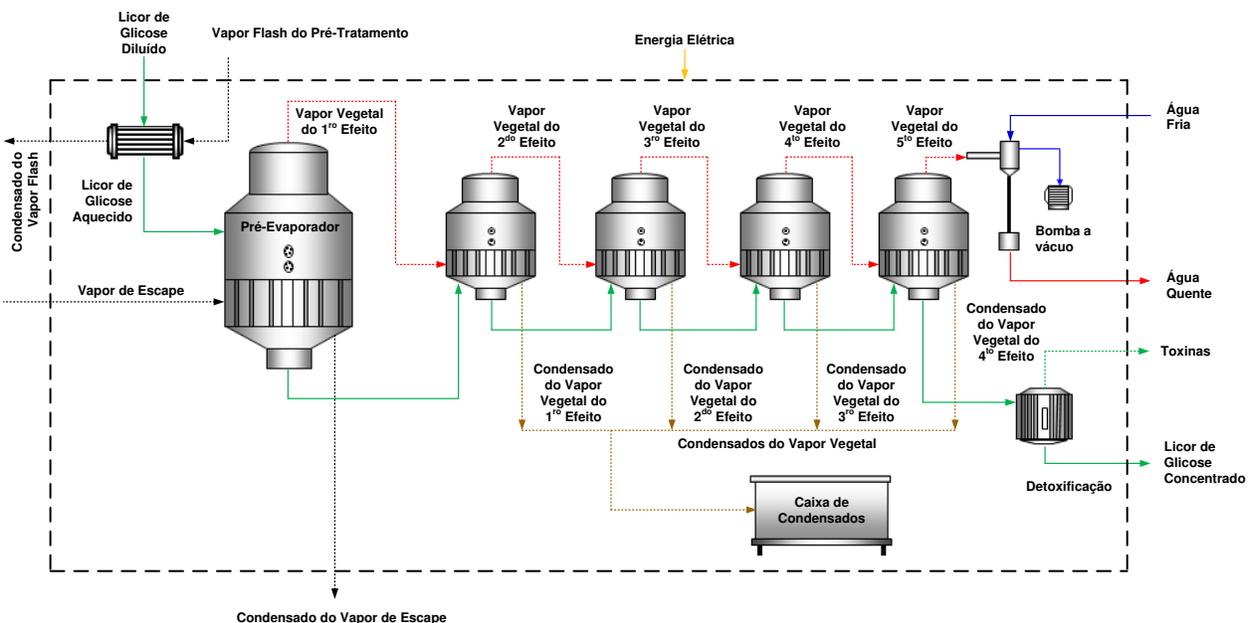


Figura 2.14: Esquema do processo de concentração do licor de glicose diluído através de um sistema de evaporação de múltiplo efeito acompanhado da detoxificação

Por fim, a etapa de detoxificação, em que a maioria dos compostos inibitórios formados na fase de pré-tratamento são removidos, é importante para a seguinte fase de fermentação. Este processo pode ser realizado por meios físicos, químicos ou biológicos (PALMQVIST e HAHN-HÄGERDAL, 2000). Entre os métodos físicos, a evaporação remove compostos voláteis, tais como ácido acético, furfural e vanilina; enquanto o uso de membranas ajuda na redução do tempo de separação. Já os métodos químicos incluem estratégias diferentes, como neutralização, supercalagem com hidróxido de cálcio, utilização de resinas de troca iônica, carvão ativado e extração com acetato de etila (CHANDEL et al., 2011).

3 USO DE ÁGUA NA PRODUÇÃO DE ETANOL

A necessidade de conservação e preservação dos mananciais hídricos do país, a partir de uma eficiente gestão de recursos hídricos, com redução de desperdícios, incentivos ao tratamento e reúso de água, programas de P&D, entre outras iniciativas; motivou a criação de uma série de diretrizes e políticas visando a regulamentação do setor industrial, e especificamente do sucroenergético.

Por outro lado, a maximização do aproveitamento dos efluentes gerados para reúso na produção de etanol sustenta-se na boa identificação e análise das propriedades físico-químicas dos efluentes, bem como daquelas características mínimas requeridas pelas correntes nos processos internos da usina.

Desse modo, neste capítulo é realizada uma revisão bibliográfica a respeito da legislação associada ao uso da água no Brasil, e focada no setor sucroalcooleiro. É realizada também uma caracterização das demandas de água e dos efluentes da planta com o fim de propor uma estrutura física que alcance a minimização da captação global de água na usina. Para isto, alternativas de reúso dos efluentes, já em forma direta ou com tratamento, são descritas, sendo apresentadas ademais as respectivas tecnologias existentes para o tratamento dos mesmos.

3.1. Legislação no uso da água

O ano de 1997 marcou o início de uma nova era no gerenciamento dos recursos hídricos no Brasil. Em 8 de janeiro desse ano, foi implementada a Lei 9.433/97, conhecida como a Lei das Águas, e que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), criando ademais o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Singreh), com o fim de disciplinar os principais instrumentos de gestão como o plano de bacia, o enquadramento dos corpos de água, a outorga e a cobrança pelo uso das águas.

Essa lei assenta-se no tratamento jurídico dado à água na Constituição de 1988, onde é considerado que as águas dos rios e lagoas internacionais, ou que banhem mais de um Estado, são de domínio da União (inciso III do art. 20), e as águas superficiais ou subterrâneas, fluentes,

emergentes ou em depósito, ressalvadas nesse caso, na forma da lei, as decorrentes de obras da União, são bens dos Estados (inciso I do art. 26).

A Lei das Águas tem como princípio a compreensão de que a água é um bem público inalienável, sendo sua gestão descentralizada e baseada em usos múltiplos (abastecimento, energia, irrigação, indústria, etc.), com participação de usuários da sociedade civil e do governo. Já para ordenar esta participação, o Singreh é composto por:

- O Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH)
- A Agência Nacional de Águas (ANA)
- Os Conselhos de Recursos Hídricos dos Estados e do Distrito Federal
- Os Comitês de Bacia Hidrográfica
- Os Órgãos dos poderes públicos federal, estaduais, do Distrito Federal e municipais cujas competências se relacionem com a gestão de recursos hídricos
- As Agências de Água

Uma das suas principais contribuições é a criação do conceito de outorga pelo uso da água, a qual é uma licença concedida pelo órgão administrativo competente ao outorgado, que não implica uma alienação (venda) das águas, mas o simples direito do seu uso. Assim, é um ato administrativo publicado no Diário Oficial, onde é publicado aquele uso, por um prazo determinado, com a identificação do usuário, e as principais características técnicas e condicionantes legais do uso das águas que o mesmo está sendo autorizado a fazer. É importante citar que o uso das águas sem a devida outorga de direito de uso constitui uma das principais infrações, e que a outorga pelo uso da água serve como base de cálculo para o estabelecimento dos valores a serem cobrados.

3.1.1. Cobrança pelo uso da água

Este instrumento econômico de regulação do uso, criado com a Lei 9.433/97, constitui um importante indutor de um comportamento mais racional dos setores usuários, promovendo uma maior eficiência no uso da água nos seus aspectos quantitativo e qualitativo. É ademais uma ferramenta geradora de recursos financeiros para investimentos na recuperação e preservação dos mananciais das bacias (ELIA NETO et al., 2009).

A cobrança não é um imposto, mas um preço condominial, fixado a partir de um pacto entre os usuários de água e o Comitê de Bacia, com o apoio técnico da ANA.

Em termos dos lineamentos legais, a cobrança pelo uso da água já estava prevista no Código Civil de 1916, quando estabeleceu que a utilização dos bens públicos de uso comum pode ser gratuita ou retribuída, conforme as leis da União, dos Estados e dos Municípios, a cuja administração pertencerem, bem como no Código de Águas, Decreto Lei 24.642/34, ao estabelecer que o uso comum das águas possa ser gratuito ou retribuído, de acordo com as leis e os regulamentos da circunscrição administrativa a que pertencerem.

No entanto, este instrumento, se consolidou com a criação da Agência Nacional de Águas (ANA), em 17 de fevereiro de 2000, por meio da Lei nº 9.984/2000, que instituiu sua competência para implementar a cobrança pelo uso dos recursos hídricos de domínio da União em articulação com os Comitês de Bacia Hidrográfica.

Na prática, o estabelecimento da cobrança pelo uso de recursos hídricos, acabou fomentando as práticas de reúso, na medida em que o usuário que reutiliza as águas ou efluentes termina por reduzir significativamente as vazões de captação e lançamento, e assim, quanto menor forem estas, menor será a cobrança (ELIA NETO et al., 2009).

A respeito das normas que disciplinam as práticas de reúso, estas são poucas, cabendo destacar que o CNRH por meio da Resolução N° 54, de 28/11/05 estabeleceu as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água.

Contudo, maiores detalhes a respeito da legislação e cobrança pelo uso da água podem ser encontrados no trabalho de Chávez-Rodríguez (2010).

3.1.2. Legislação no estado de São Paulo para o setor sucroalcooleiro

A cobrança pelo uso dos recursos hídricos no domínio do Estado de São Paulo é objeto da Lei nº 12.183, de 29 de dezembro de 2005, que dispõe ainda sobre os procedimentos para fixação dos seus limites, condicionantes e valores.

Segundo a Lei, os objetivos da cobrança são: reconhecer a água como bem público de valor econômico e dar ao usuário uma indicação de seu real valor; incentivar o uso racional e sustentável da água; obter recursos financeiros para o financiamento dos programas e intervenções contemplados nos planos de recursos hídricos e saneamento, vedada sua transferência para custeio de quaisquer serviços de infraestrutura; distribuir o custo socioambiental pelo uso degradador e indiscriminado da água; utilizar a cobrança da água como instrumento de planejamento, gestão integrada descentralizada do uso da água e seus conflitos.

No decreto de regulamentação nº 50.667, de 30 de março de 2006, se estabelecem quais serão os valores da cobrança pelo uso dos rios de domínio estadual (com nascente e foz dentro do estado) e das águas subterrâneas e a metodologia de cálculo, ficando isentos os usuários que se utilizam desse recurso para uso doméstico de propriedades ou pequenos núcleos populacionais, distribuídos no meio rural, quando independer de outorga do direito de uso; e, os usuários com extração de água subterrânea em vazão inferior a cinco metros cúbicos por dia, que independem de outorga, conforme consta dos incisos I e II do artigo 5º do citado Decreto.

Já a expansão do setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo passa pela Secretaria do Meio Ambiente (SMA) para a obtenção das necessárias licenças ambientais concedidas estas pelo Departamento de Avaliação de Impactos Ambientais (DAIA) ou pela CETESB, dependendo do porte do empreendimento. Durante a avaliação dos estudos ambientais apresentados para a obtenção das licenças, o DAIA conta com o suporte da CETESB para a avaliação dos estudos de dispersão atmosférica apresentados, dos aspectos relativos às águas subterrâneas e à aplicação da vinhaça no solo, entre outros.

A respeito da legislação específica para o setor sucroalcooleiro, na seguinte sequencia é apresentada uma cronologia das principais medidas legislativas que abrangem a ele:

24 de outubro de 2006. A **Resolução SMA-42** estabeleceu critérios e procedimentos para o licenciamento ambiental prévio de destilarias de álcool, usinas de açúcar e unidades de fabricação de aguardente visando brindar as condições necessárias para a melhoria da avaliação de impactos ambientais e licenciamento de obras e empreendimentos do setor sucroalcooleiro.

18 de setembro de 2008. A **Resolução Conjunta SMA/SSA-004** instituiu o mapa de Zoneamento Agroambiental para o setor sucroalcooleiro do Estado de São Paulo (Figura 3.1), cujo objetivo principal é disciplinar a expansão e ocupação do solo por parte desse setor.

Ela estabeleceu quatro categorias para o cultivo de cana-de-açúcar e instalação de unidades agroindustriais, classificando as áreas como: adequadas, adequadas com limitações ambientais, adequadas com restrições ambientais, e inadequadas, levando em consideração uma série de critérios como:

- Aptidão edafoclimática
- Restrições para colheita mecânica
- Disponibilidade de águas superficiais
- Vulnerabilidade das águas subterrâneas
- Unidades de Conservação de Proteção Integral existentes
- Unidades de Conservação de Proteção Integral indicadas
- Restauração e Conservação da Biodiversidade – Biota (Conectividade)
- Áreas de Proteção Ambiental - APAs
- Bacias Aéreas - Qualidade do Ar

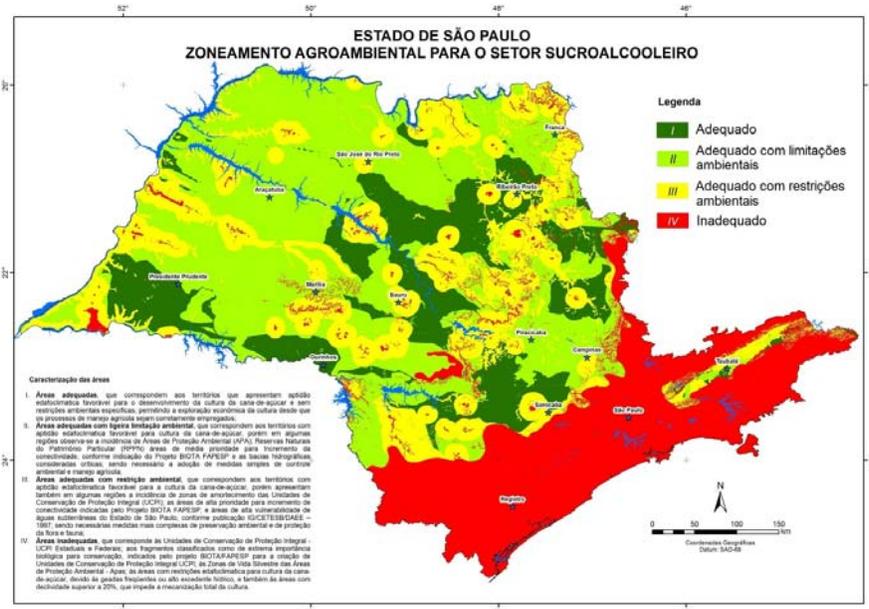


Figura 3.1: Mapa do Zoneamento Agroambiental - Resolução SMA/SSA-004 - 2008

18 de setembro de 2008. Na mesma data, a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, em base à resolução anterior, emitiu a **Resolução SMA-67**, que definiu as diretrizes técnicas para o licenciamento de empreendimentos do setor sucroalcooleiro nesse estado. Não obstante, foi revogada pela Resolução SMA-88 de 19 de dezembro de 2008.

19 de dezembro de 2008. A **Resolução SMA-88** revogou a resolução anterior acrescentando novos critérios e condições para uma maior sustentabilidade no setor sucroalcooleiro. No tocante ao uso da água, foram definidos patamares limites na captação de água por tonelada de cana processada para cada uma das áreas do Zoneamento Agroambiental, os quais são resumidos na Tabela 3.1 e representados na Figura 3.2.

Tabela 3.1: Considerações no uso de água segundo o Zoneamento Agroambiental do Estado de São Paulo

Área	Considerações no uso de água	
Adequada e Adequada com limitações ambientais	Novos empreendimentos	Limite máximo de 1 m³/t cana
	Ampliações de empreendimentos existentes	Apresentação de Plano de Minimização de consumo de água, com cronograma de adequação para atingir limite máximo de 1 m ³ /t cana
Adequada com restrições ambientais	Novos empreendimentos	Limite máximo de 0,7 m³/t cana
	Ampliações de empreendimentos existentes	Apresentação de Plano de Minimização de consumo de água, com cronograma de adequação para atingir limite máximo de 1 m ³ /t cana
Inadequadas	Não são aceitos pedidos de licenciamento ambiental, protocolados após a publicação da Resolução SMA nº 67, de 18 de setembro de 2008, para instalação ou ampliação de empreendimentos existentes do setor sucroalcooleiro.	

24 de setembro 2009. A **Resolução Conjunta SMA/SAA-006** modificou o mapa do Zoneamento Agroambiental para o setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo, estabelecido na Resolução SMA/SAA-004, de 18 de setembro de 2008, baseado em novos estudos de campo de acordo aos critérios usados na primeira resolução, mantendo as mesmas definições na classificação de áreas (Figura 3.2).

22 de dezembro de 2010. A **Resolução SMA-121** revogou a Resolução SMA-42, de 24 de outubro de 2006, e estabeleceu novos critérios e procedimentos em função da capacidade de moagem para o licenciamento ambiental prévio de destilarias de etanol e usinas de açúcar.

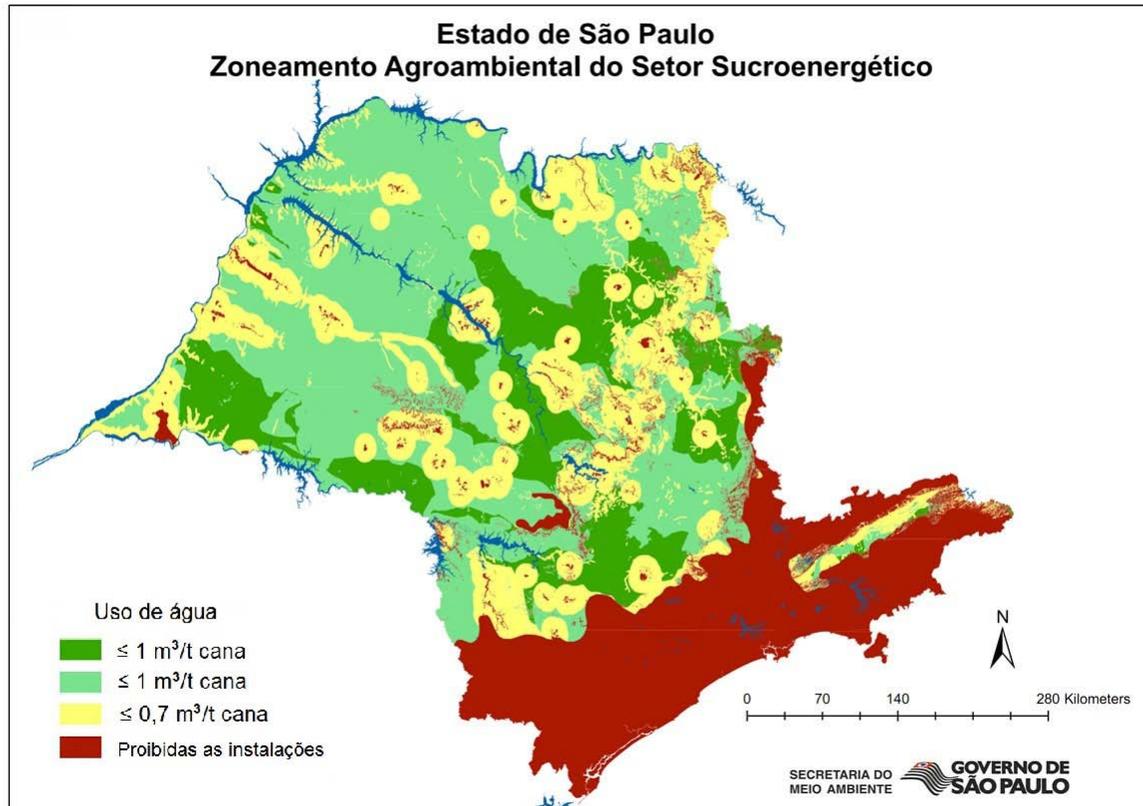


Figura 3.2: Mapa atual do Zoneamento Agroambiental - Resolução SMA/SSA-006 de 2009

3.1.3. Protocolo agroambiental do setor sucroalcooleiro

A União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA), representante da indústria paulista produtora de açúcar, etanol e eletricidade, junto ao Governo do Estado de São Paulo, assinaram em 4 de junho de 2007, o Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro, que sendo de adesão voluntária, estabelece uma série de princípios e diretrizes técnicas, de natureza ambiental, a serem adotadas pelas indústrias do setor (UNICA, 2011). Entre as diversas diretrizes destacam (SMA, 2011a):

- Antecipar o prazo final para a eliminação da queimada da cana-de-açúcar, de 2021 para 2014, adiantando o percentual de cana não queimada, em 2010, de 50% para 70%.

- Não utilizar a prática da queima da cana-de-açúcar para fins de colheita nas áreas de expansão de canaviais.
- Proteger as nascentes de água das áreas rurais do empreendimento canavieiro, recuperando a vegetação ao seu redor.
- Implementar um Plano Técnico de Conservação de Recursos Hídricos, favorecendo o adequado funcionamento do ciclo hidrológico, incluindo um programa de controle da qualidade da água e reúso da água utilizada no processo industrial.

Atualmente, 173 usinas formam parte do Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro do Estado de São Paulo, correspondendo a mais de 90% do parque agroindustrial paulista. Elas, a partir da adesão, são obrigadas a apresentar um Plano de Ação para o atendimento das diretrizes e são anualmente avaliadas por um Grupo Executivo integrado por representantes do Estado e dos Produtores (SMA, 2012).

Por outro lado, durante a década de 1990, as usinas sucroalcooleiras consumiam em média cerca de 5 m³ de água por tonelada de cana processada. Atualmente, a média do consumo de água nos processos industriais das unidades signatárias do Protocolo no ano 2012 é de 1,45 m³/t cana, podendo ser elas distribuídas em três classes de acordo à sua captação de água (Figura 3.3).

Número de usinas signatárias do Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro do Estado de São Paulo (2012)

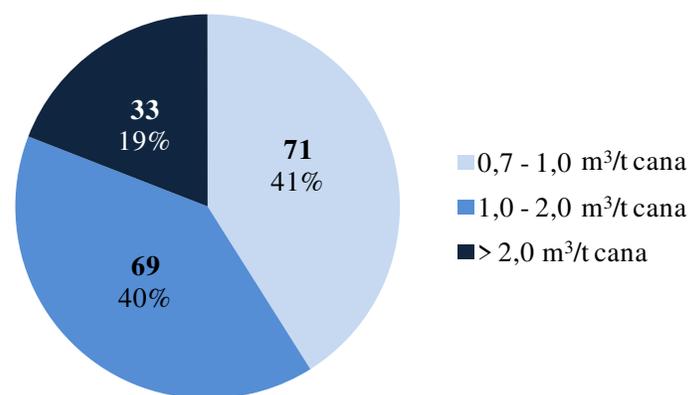


Figura 3.3: Distribuição do número de usinas do estado de São Paulo aderidas ao Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro em base à captação de água

Dentro do Plano Técnico de Conservação de Recursos Hídricos requerido no Protocolo Agroambiental, ele deverá considerar as possibilidades de reuso da água e o fechamento dos circuitos principais visando uma captação mínima, tendo ainda como fato, a cobrança pelo uso de água, que impõe um valor econômico para este insumo. Além disto, deve prever o reuso dos efluentes líquidos na lavoura de cana, de modo a promover a irrigação de salvamento das soqueiras, evitando-se novas captações de água para este fim. O plano deve prever a medição de vazão e o controle da qualidade da água captada e utilizada (SMA, 2011b)

3.2. A água na produção de etanol de primeira e segunda geração

Em relação ao uso da água, o maior consumo na produção de etanol no estado de São Paulo ocorre no processamento industrial da cana, o qual se destaca por seu alto valor em comparação com a produção de outros combustíveis (Figura 3.4). Porém, com medidas de redução nos consumos e de reúsos de correntes, este valor pode ser reduzido a 3,6 litros de água por litro de etanol quando considerada uma produção mista de açúcar e etanol (CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, 2010).

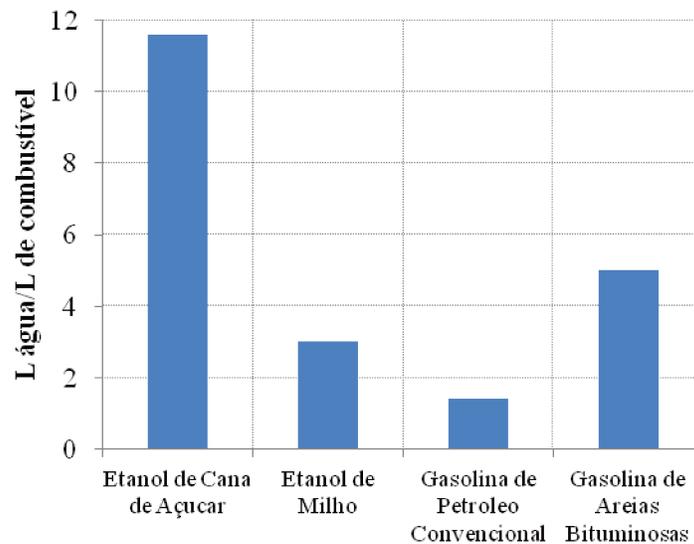


Figura 3.4: Água consumida no processo de conversão das matérias primas em combustíveis. Fonte: Chávez-Rodríguez e Nebra (2010)

Assim, os problemas relacionados ao excesso de uso de água estão sendo resolvidos com modificações nas plantas agroindustriais para a implantação de sistemas de reúso e de sistemas

fechados. A maior pressão para estas modificações estruturais parte de exigências dos órgãos ambientais para a renovação de licenças de operação e pela implantação do sistema de cobrança pelo uso da água.

Na história da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar no Brasil, a captação média de água pelas usinas e destilarias do Estado de São Paulo caiu aproximadamente 90% nas últimas três décadas. Indo dos 15 m³ a 20 m³ por tonelada de cana na década de 1970, para a média de 2 m³ por tonelada em 2005 (Figura 3.5).

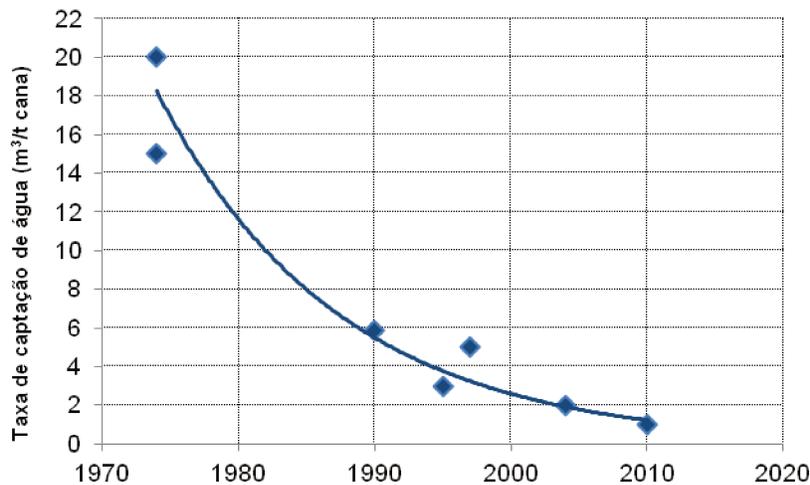


Figura 3.5: Evolução de captação de água na indústria canavieira. Fonte: Elia Neto et al. (2009)

Já uma extensa e criteriosa revisão bibliográfica a respeito do uso e reúso de água na produção de açúcar e etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar pode ser encontrada no trabalho de Chávez-Rodríguez (2010).

Em 2007, a Associação de Combustíveis Renováveis dos Estados Unidos realizou uma pesquisa sobre a eficiência na produção de etanol nesse país. No tocante ao consumo de água, o relatório da pesquisa reportou um consumo médio de 3,45 litros de água por litro de etanol produzido para usinas de etanol com moagem a seco (dry-grind), dentro de uma faixa de 2,65 a 4,9 litros de água por litro de etanol; enquanto o consumo de água considerando a tecnologia de moagem úmida (wet-mill) se encontrou na faixa de 1,2 a 6,1, com um consumo médio de 3,92 litros de água por litro de etanol produzido (ETHANOL PRODUCER, 2009).

Por outro lado, projeções baseadas em modelagens de processos para a produção de etanol via as rotas bioquímica e termoquímica de biomassa lignocelulósica no National Renewable Energy Laboratory (NREL) encontram-se na faixa de 6 a 9 litros de água por litro de etanol e cerca de 2 a 3 litros de água por litro de etanol, respectivamente, dependendo do tipo de matéria prima usada (ADEN, 2007; WILLIAMS et al., 2009).

Complementando, Alkan-Ozkaynak e Karthikeyan (2011) avaliaram a alternativa da produção de biogás a partir da vinhaça em plantas de etanol a partir de milho, encontrando que o efluente líquido da digestão anaeróbia apresenta adequadas características para o seu reúso.

A respeito do consumo de água na produção de etanol de segunda geração, a quantidade de informação é limitada, devido principalmente a não existirem ainda plantas a escala comercial que possam fornecer informação confiável do impacto que teria esse tipo de produção no consumo de água.

Não obstante, plantas em escala piloto e ensaios a escala laboratorial apresentam alguma informação no consumo de água que ajudam a dar uma ideia do consumo dessas instalações e qual tecnologia e estratégia de operação do ponto de vista dos recursos hídricos seria a mais adequada.

A importância da lavagem do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com amônia é abordada no trabalho de Kochergin e Miller (2011). Na sua avaliação experimental, depois do pré-tratamento do bagaço, os autores realizam o peneiramento dele com o fim de retirar a maior fração líquida possível, ficando com uma torta de baixa umidade (~18%). Essa etapa é seguida pela lavagem da torta (bagaço pré-tratado) visando remover compostos inibidores tanto da hidrólise enzimática como da fermentação. Finalmente, antes de ser encaminhada para o processo de SSF, a mistura passa por um moinho de três rolos para diminuir a sua umidade. A Figura 3.6 apresenta uma análise de sensibilidade realizada pelos autores a respeito da água necessária para atingir uma determinada eficiência de remoção de inibidores do bagaço pré-tratado, mostrando que para uma maior exigência de purificação é necessário uma relação do fluxo mássico de água respeito ao material sólido, de aproximadamente cinco a seis vezes.

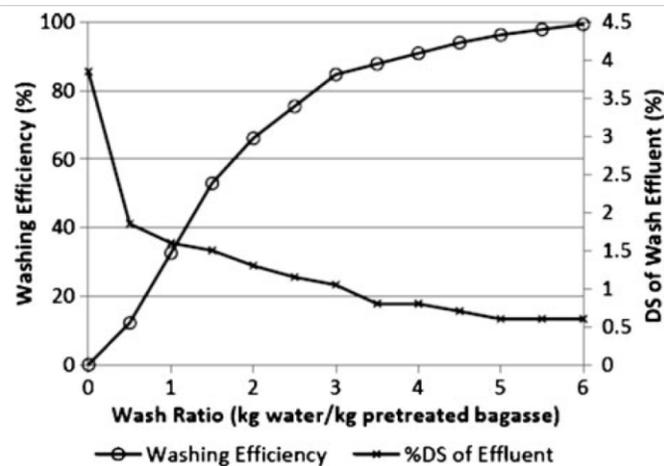


Figura 3.6: Avaliação da eficiência da lavagem do bagaço pré-tratado para diferentes vazões de água. Fonte: Kochergin e Miller (2011)

Considerando mudanças na tecnologia de pré-tratamento, Kumar e Murthy (2011) realizaram uma avaliação econômica do impacto de quatro pré-tratamentos no custo de produção de etanol de segunda geração pela rota bioquímica a partir de grama festuca, onde, dentro dos seus principais resultados mostraram que a menor captação de água ocorreu com o pré-tratamento por explosão a vapor, com 4,36 litros de água por litro de etanol produzido, enquanto a maior captação se deu ao utilizar o pré-tratamento com ácido diluído, alcançando uma taxa de 6,07 litros de água por litro de etanol. Já os pré-tratamentos com ácido diluído e alcalino diluído, atingiram valores de 6,07 e 5,84, respectivamente.

O alto consumo de água, de 6 a 10 vezes a massa sólida, durante o pré-tratamento com ácido diluído para a produção de etanol, bem como a grande concentração de ácido no efluente gerado, foi a base do estudo de Zhang et al. (2011). Os autores utilizaram uma detoxificação biológica das diversas biomassas pré-tratadas, como palha de milho, de arroz e de trigo, visando a remoção de substâncias inibitórias sem requerimentos adicionais de água. O seu estudo considera ademais, a produção de etanol com uma alta concentração de sólidos insolúveis (30%) no processo de SSF, para obter finalmente uma redução no consumo de vapor e nenhum efluente com algum conteúdo de ácido.

Finalmente, em um estudo prospectivo, Macrelli et al. (2012) realizaram uma avaliação técnico-econômica da produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço de cana-de-açúcar e da palha, integrado a uma destilaria convencional, encontrando uma captação de água de 6,7 litros de água por litro de etanol produzido de primeira geração. Porém, desafortunadamente, nesse trabalho não é citado o mesmo indicador para a produção integrada de etanol de primeira e segunda geração.

Outra linha de pesquisas avalia a recuperação dos efluentes do processo com o objeto de diminuir a captação de água bem como os volumes dos efluentes gerados. Um dos primeiros trabalhos envolvendo a recirculação dos efluentes na produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos foi desenvolvido por Galbe e Zacchi (1992). No seu trabalho encontraram uma redução em volume dos efluentes de 70,7 ton/h, sem recirculação, para 7,1 ton/h considerando o reúso de correntes internas. Além disso, uma maior concentração de etanol foi alcançada na corrente para a destilação, variando de 2,5 para 10%.

Larsson et al. (1997), com o fim de diminuir a captação de água para a produção de etanol a partir de madeira, desenvolveram experimentalmente o fracionamento da vinhaça através de um sistema de evaporação de seis efeitos, sendo as frações evaporadas para o posterior reúso. O sistema mostrou uma via efetiva para aproveitar aquele efluente, mas devido a que sua demanda de energia térmica é alta, é sugerida a realização de varias configurações visando a minimização dela.

Stenberg et al. (1998) desenvolveram estudos similares em um processo de sacarificação e fermentação separadas (SHF) com uma concentração de sólidos de 5%, concluindo que é possível substituir 50% da água requerida com a recirculação do efluente da destilação sem apresentar algum efeito negativo tanto na hidrólise como na fermentação.

Alkasrawi et al. (2002) pesquisaram o efeito da recirculação das correntes antes e depois da destilação em um processo de sacarificação e fermentação simultânea (SSF) a partir de madeira de abeto. No seu estudo, o processo em batelada foi realizado com uma concentração de sólidos de 5%, concluindo que entre 40% a 60% da água externa necessária naquele processo pode ser substituída com a recirculação de efluentes internos sem afetar a eficiência da produção de etanol.

Visando a avaliação técnico econômica das opções de produção de etanol de segunda geração a partir de madeira através dos processos de SSF e SHF, Wingren et al. (2003) destacaram o impacto da reciclagem do 60%, em volume, da vinhaça no processo SSF alcançando uma redução de 14% no custo de produção final do etanol.

Galbe et al. (2005) também manifestam a sua preocupação pelo uso da água durante a produção de etanol, citando a importância da recirculação dos efluentes dentro da planta como alternativa para a minimização do seu uso, no entanto, eles indicam que algumas substâncias presentes nos efluentes podem inibir a eficiência das enzimas e dos organismos fermentativos. Os autores avaliaram três opções de reúso das correntes durante o processo de produção de etanol a partir de madeira de abeto de acordo à Figura 3.7.

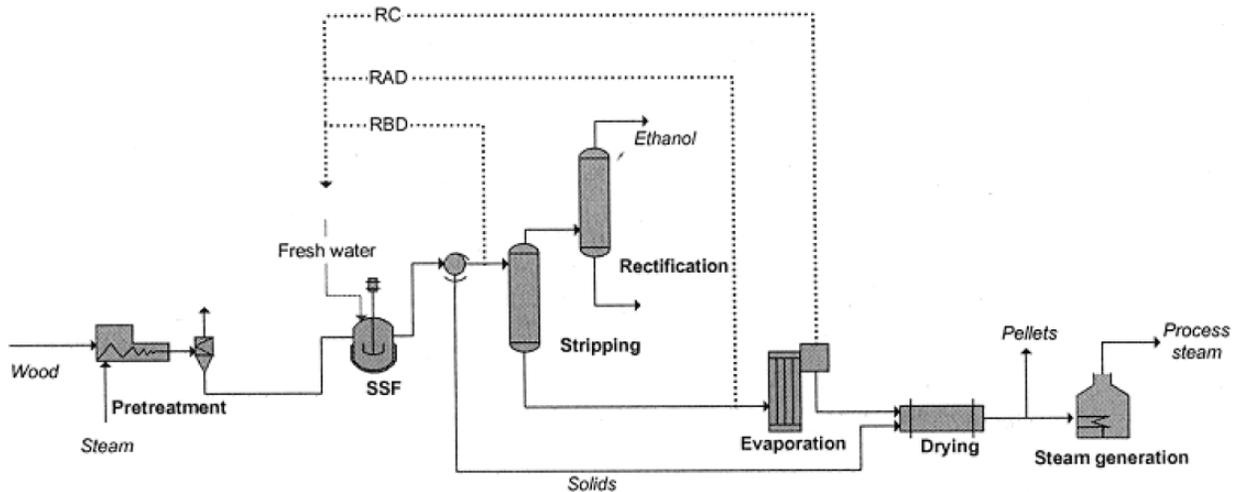


Figura 3.7: Esquemas de recirculação das correntes do processo de produção de etanol de segunda geração a partir de madeira. Fonte: Galbe et al. (2005)

Quando considerado o uso dos condensados da concentração da vinhaça por evaporação (RC – Recirculation of condensate), a concentração de inibidores de alta volatilidade é reduzida nas etapas anteriores. Enquanto, a recirculação da corrente antes da destilação é utilizada, é necessário uma etapa de filtração previa à destilação. Nesse caso, a concentração de todas as substâncias incrementa durante a hidrólise e fermentação simultânea (SSF). Já a recirculação da vinhaça (RAD – Recirculation after distillation) causa uma maior acumulação de substâncias não voláteis na etapa de SSF. Os autores definem o indicador Fator de Concentração (CF –

Concentration factor) como a razão entre a concentração de compostos não voláteis na etapa de SSF com recirculação, e a concentração para o processo SSF sem recirculação. Quanto maior o fator, um maior potencial de inibidores é presente durante a hidrólise enzimática. Assim, os resultados mostraram que a alternativa mais eficiente é a recirculação antes da destilação (RBD) com um CF igual 1,5, já no caso da RAD foi alcançado um valor de 2,5.

Em resumo, apesar de existirem interessantes experiências no uso de água e reúso dos efluentes na produção de etanol de segunda geração em escala piloto a partir de várias biomassas, no caso do bagaço da cana-de-açúcar ainda é limitada aquela informação. Sendo assim encorajada que iniciativas sejam direcionadas nessa rota de pesquisa.

3.3. Caracterização das demandas de água

3.3.1. Caracterização das demandas na produção de etanol de primeira geração

Uma série de fluxos para suprir as necessidades de água durante a produção de etanol de primeira geração foi analisada no capítulo anterior, a qual é descrita na Tabela 3.2, onde as correntes estão ordenadas segundo a sua importância qualitativa, assim, o primeiro da lista apresenta as maiores exigências em termos de pureza, enquanto o último requer água de menos nobreza.

Tabela 3.2: Fluxos de água requeridos na produção de etanol de primeira geração

Usos de Água
Reposição de água na caldeira
Diluição do fermento (preparo do pé-de-cuba)
Preparo do polímero (decantação)
Lavagem da torta do filtro
Preparo do leite de cal (calagem)
Embebição
Reposição de água nas torres de resfriamento
Reposição de água nas lagoas de resfriamento
Lavagem dos gases CO ₂ da fermentação
Reposição de lavagem de gases da caldeira
Limpezas gerais e usos potáveis

3.3.1.1. Água para reposição na caldeira

Em termos de qualidade de água, o maior consumidor de água em uma planta de produção de etanol é o sistema de cogeração, especificamente a caldeira. Como resultado, é crítico que água da maior qualidade possível seja usada para alimentar as caldeiras. Isto requer já de um bom sistema desmineralizador ou de uma unidade de osmose reversa seguida por polimentos amaciadores.

O uso de condensados de vapor vegetal, considerado como prática em algumas usinas, está sendo abandonado decorrente do aumento da pressão de operação das novas caldeiras usadas atualmente no setor sucroenergético, as quais requerem água de uma alta pureza. Devido aos condensados carregarem algumas frações de açúcares, a sua utilização na caldeira, aumenta a condutividade da água e faz aparecer espumas nela, que podem tampar as válvulas de vapor e eventualmente desligar o sistema de geração de vapor.

Por outro lado, a desmineralização ou deionização visa o abrandamento ou amolecimento da água, que consiste na remoção total ou parcial dos cátions Ca e Mg, presentes normalmente na forma de bicarbonatos, sulfatos e cloretos, e executada antes do desaerador (HUGOT, 1986).

De forma mais simples, soda cáustica é utilizada para o controle de pH e fosfato terciário de sódio é dosado no tambor de vapor para capturar qualquer quantidade de dureza contida na água. Outra técnica de desmineralização atualmente adotada nas usinas é por resinas de troca iônica (REIN, 2007).

A osmose reversa, por seu lado, é o processo que vem sendo muito utilizado no setor sucroenergético para tratar diretamente as águas subterrâneas ou as águas já tratadas em nível primário, para o uso em caldeiras de média e alta pressão (ELIA NETO et al., 2009). Para caldeiras de alta pressão com geradores de vapor, a osmose reversa é utilizada usualmente como um pré-tratamento para um trocador iônico de leito misto, o qual reduz drasticamente a quantidade de ácidos e resíduos que devem ser manipulados e removidos (KUCERA, 2010).

O processo de osmose reversa baseia-se no fenômeno natural de osmose, é dizer, na passagem de um solvente (água), a través de uma membrana semipermeável, de uma solução

diluída para uma mais concentrada. Os poros das membranas apresentam diâmetros entre 3 a 5 Å, nas quais pressões hidráulicas, entre 10 a 40 bar, superiores à pressão osmótica de equilíbrio, são aplicadas para promover a purificação da água (BAKER, 2004).

A osmose reversa tipicamente não fornece o nível de qualidade requerido na caldeira, assim é de igual importância tratar a água com inibidores corrosivos e um sistema de dispersão polimérica. Sendo estas técnicas governadas com controladores automáticos de químicos e purgas (ETHANOL PRODUCER, 2009).

Todos os tratamentos descritos visam, em geral, evitar a formação de depósitos e incrustações, corrosão, carregamento de partículas no vapor, volatilização de sílica, ataque cáustico e danos provocados por hidrogênio, e assim manter a eficiência térmica, aumentando a vida útil, garantindo um vapor de alta qualidade e aumentando a segurança dos equipamentos.

3.3.1.2. Água para diluição do fermento

A água para diluição do fermento deve ser uma água a temperatura ambiente e deve ser tratada para evitar contaminações na fermentação, podendo-se reutilizar os condensados diretamente se resfriados (FATARELLI et al., 2011). Mas, na prática não é recomendável o uso deles sem um tratamento adequado decorrente do seu impacto na atividade da fermentação (CAMOLEZ e MUTTON, 2005).

O uso de sistemas de membranas de ultrafiltração para purificar a água é também avaliado na literatura (CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, 2010). As membranas de ultrafiltração, ao igual que as de microfiltração e de osmose reversa, são capazes de filtrar a água superficial, de rios e represas, removendo partículas suspensas, coloides, vírus e bactérias, condicionando a água para o uso industrial e com uma cloração complementar torná-la potável. Esta tecnologia reduz o uso de produtos químicos em estações de tratamento convencionais. Tanto a osmose reversa como a eletrodeionização reduzem o uso de produtos químicos como soda e ácido, além de gerar menos efluentes (JORNAL CANA, 2010b).

3.3.1.3. Água para preparo do polímero floculante

Esta água é sugerida que deve ser de boa qualidade, isenta de dureza, uma vez que o polímero usualmente é aniônico e, desse modo, poderia ocorrer reação com os íons Ca^{++} ou Mg^{++} , inutilizando-o para a finalidade de decantação. Recomenda-se que a temperatura desta água não ultrapasse 55 °C, sendo recomendável utilizar uma mistura de água da ETA com os condensados de vapor vegetal (REIN, 2007).

3.3.1.4. Água para a lavagem da torta do filtro

A água para lavagem da torta deverá ter uma boa qualidade, pois irá compor o caldo, e uma temperatura de 75 a 80 °C, visando aumentar a eficiência da extração e manter quente a cera contida na torta evitando impermeabilizar o sistema, o que dificultaria a lavagem (ELIA NETO et al., 2009). Pode-se também utilizar água dos condensados. Há recomendações, inclusive, de se manter a torta em 60 °C para que não exista excesso de cera arrastada para o caldo, mas não é uma prática comum (HUGOT, 1986).

3.3.1.5. Água para o preparo do leite de cal

Para o preparo de cal deve-se utilizar água bruta límpida, pois esta irá compor o caldo, ademais pode-se também utilizar condensados de vapor vegetal. Quando se utiliza o sacarato de cálcio, não há uso de água, pois a cal reage com o próprio caldo (PIZAIA et al., 1999).

3.3.1.6. Água para embebição

Um aspecto importante para a embebição é a qualidade da água utilizada, que deve possuir uma boa capacidade de dissolução da sacarose, ou seja, água com baixa quantidade de sólidos dissolvidos e temperatura alta. No caso de moendas, a temperatura mínima da água de embebição não deve atingir o limite de 60 °C, pois poderá provocar:

- O amolecimento das fibras, que dificulta a moagem.
- A formação de neblinas e calor excessivo, o que impossibilita a soldagem manual dos solos de moendas.

Para manter a temperatura numa faixa adequada, normalmente utiliza-se uma mistura de água condensada com água da ETA. No caso de difusor, este está orientado para obtenção de etanol, e nele não existem aqueles tipos de problemas e pode-se reutilizar apenas água condensada na embebição (REIN, 2007).

Rein (2007) estima que um incremento na temperatura de 5°C, na faixa de 75°C a 80°C pode melhorar a extração em aproximadamente 0,2%. Assim, uma alternativa para a água de embebição é utilizar os condensados de vapor vegetal diretamente, sem necessidade de resfriamento.

As vantagens da aplicação de água quente na embebição são: melhor diluição do caldo residual contido no bagaço; aumento da temperatura no bagaço final, que pode levar a uma pequena diminuição da umidade até a alimentação das caldeiras; e uma melhor extração.

A temperatura tem pouco efeito na faixa de 60°C a 70°C. Acima desses valores, a eficiência de embebição é levemente superior com água quente, o ganho em extração atinge um 0,4% nos casos mais favoráveis. Isto pode ser porque na maior temperatura ocorre destruição dos tecidos das paredes celulares por calor. O material daquelas paredes celulares, que é impermeável, ou permeável somente por osmose, é amolecido, fazendo que a água tenha um acesso direto ao caldo contido nas células. Além disso, usar água quente para embebição tem a grande vantagem de poupar água, dando um melhor uso aos condensados quentes de vapor vegetal (HUGOT, 1986).

3.3.1.7. Água para reposição nas torres de resfriamento

As torres de resfriamento fornecem água de refrigeração a uma série de processos dentro da usina (seção 2.1.9) que se caracterizam por requer, em geral, água limpa, a temperatura ambiente e isenta de sólidos. Como visto no capítulo anterior, os circuitos de água neste sistema trabalham em circuito fechado visando diminuir a captação externa, e eliminando a carga térmica através da evaporação de água, requerendo assim repor os volumes perdidos.

Neste ponto, a qualidade da água que entra é o fator principal na gestão das torres de resfriamento, devido a que os sólidos dissolvidos da água para reposição ficam na torre de

resfriamento após a evaporação. Assim, como mais água é adicionada, e mais água de resfriamento é evaporada, a concentração de sólidos dissolvidos aumenta. Eventualmente, o ciclo da água irá até um ponto em que alguns dos sólidos dissolvidos precipitarão. Normalmente, os sólidos sedimentam no ponto de maior temperatura no sistema de resfriamento, originando incrustações nas tubulações e ocasionando perdas na eficiência de resfriamento. Uma solução a esse problema é realizar adequadas purgas ou sangrias retirando água com alta concentração dessas impurezas (IDAE, 2007).

Os sistemas de resfriamento também são tratados para evitar a corrosão e o crescimento de bactérias. Graves corrosões podem causar falhas nos equipamentos, mesmo pequenas corrosões podem causar problemas, uma vez que a ferrugem se moverá com o fluxo de água até chegar a uma área de um fluxo mais lento, onde, as partículas de ferrugem podem sedimentar-se e causar obstrução (ETHANOL PRODUCER, 2009). Assim, Rein (2007) comenta que é fundamental o controle do pH através da adição de cal e químicos que reduzam a corrosividade da água.

3.3.1.8. Água para reposição nas lagoas de resfriamento

A diferença das torres de resfriamento, as lagoas de aspersão trabalham com maiores cargas térmicas. Além disso, recebem o fluxo de retorno do circuito à vácuo (condensadores barométricos) do quinto efeito do sistema de evaporação na etapa de concentração do caldo, o qual, carrega pequenas frações de açúcares do condensado de vapor vegetal que devem ser controladas junto aos sólidos suspensos da água para reposição, visando evitar a obstrução dos aspersores.

3.3.1.9. Água para lavagem dos gases CO₂ da fermentação

A água para lavagem dos gases das dornas de fermentação não é uma água que requer muitos cuidados, visto que ela só é utilizada para retirar o etanol que é arrastado com o gás carbônico. Pode-se usar água tratada ou até mesmo água bruta, pois essa água será enviada à dorna volante e será destilada em seguida (FATARELLI et al., 2011). Não obstante, para que exista uma maior eficiência na recuperação do etanol, a água para lavagem dos gases deve ser limpa e a temperatura ambiente, de preferência da ETA, para que não ocorra a incrustação no interior da torre, no caso de torre com recheios (ELIA NETO ET AL., 2009).

3.3.1.10. Água para reposição de lavagem dos gases da caldeira

Os equipamentos para a lavagem dos gases da caldeira operam com água em baixa pressão (1 bar), que é aspergida por bocais uniformemente distribuídas em um anel instalado no interior deste equipamento. Como o sistema requer água de reposição, devido às perdas por evaporação e de água incorporada ao lodo, e também devido às purgas para a desconcentração do material mais fino não decantado, a qualidade da água não apresenta muitas exigências.

A água de lavagem de gases pode ter a mesma qualidade que a água das lagoas de aspersão, dependendo do tipo de material do lavador de gases (metálico ou epóxi, por exemplo), podendo-se usar inibidores de corrosão (CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, 2010).

3.3.1.11. Água para limpezas gerais e usos potáveis

Trata-se de água potável normalmente obtida de poços profundos ou de águas superficiais tratadas na ETA, que após uso são tratadas conforme recomendações da ABNT (ELIA NETO et al., 2009). Para a água destinada às limpezas de pisos e equipamentos, é requerido usar água de baixa dureza (<80 mg CaCO₃/L). A água de condensados pode ser utilizada para esta aplicação (CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, 2010).

3.3.2. Caracterização das demandas na produção de etanol de segunda geração

Além das correntes citadas na seção anterior, dois fluxos requerem que suas características sejam determinadas de modo a evitar problemas durante a produção de etanol. Tanto a água para a lavagem do bagaço pré-tratado como aquela para o reator de hidrólise requerem ser de boa qualidade, no sentido de não apresentar compostos que possam afetar as posteriores reações de hidrólise, e em todo caso da fermentação. Assim, água derivada da Estação de Tratamento de Água pode ser usada para a remoção de xiloses do bagaço pré-tratado.

Por outro lado, devido a que a temperatura apropriada para as reações de hidrólise encontram-se em torno aos 50°C (GALBE e ZACCHI, 2010), o uso de condensados de vapor vegetal, tanto do caldo como do licor de glicose, misturados com água da ETA podem ser utilizados para suprir essa demanda. Porém, os condensados de vapor vegetal do licor de glicose podem arrastar e acumular inibidores voláteis afetando posteriores processos.

3.4. Caracterização dos efluentes na produção de etanol de cana-de-açúcar

A identificação da qualidade da água nos diversos pontos dentro da usina é necessária para adotar as estratégias do seu reúso e tratamento. Isso também evita comprometer equipamentos e processos que requerem determinadas qualidades mínimas na água.

3.4.1. Efluentes na produção de etanol de primeira geração

A Tabela 3.3 resume os principais efluentes durante o processo de produção de etanol de primeira geração que apresentam potencial para ser reusados, seja de forma direta ou sob um prévio tratamento adequado.

Tabela 3.3: Principais efluentes na produção de etanol de primeira geração com potencial de reúso dentro da usina

Correntes para reúso
Condensados do vapor vegetal do caldo
Purga da caldeira
Efluente da água de limpeza
Purgas de água da lavagem dos gases da caldeira
Água obtida no processo de desidratação

3.4.1.1. Condensados do vapor vegetal do caldo

Os efluentes dos condensados são límpidos e quentes, com temperaturas diminuindo do início ao fim (de 100 °C para 60 °C) e a concentração de matéria orgânica aumentando nos últimos efeitos devido ao arraste de açúcar. Os condensados do vapor vegetal são resultantes da condensação dos vapores vegetais oriundos do próprio caldo nos efeitos do sistema de evaporação.

O reúso dos condensados pode ser focado no suprimento para as seguintes operações unitárias: embebição, preparo de leite de cal, preparo de polímero, lavagem da torta, no preparo do mosto como fluxo de resfriamento, no preparo de pé-de-cuba após resfriamento, na lavagem de gases CO₂ após resfriamento. Eles podem ser utilizados para demandas menos nobres como limpeza de pisos e equipamentos, podendo em parte ainda compor as águas residuárias.

Existem ainda outras possibilidades de reúso dos condensados, como, por exemplo, em reposições de água nos circuitos fechados para suprir perdas, na lavagem de cana, lavagem dos gases da caldeira, sistemas de resfriamento, dentre outros.

Os condensados são desclassificados para uso nas caldeiras devido aos excessos de cloreto, ferro, cobre, dureza e COT (Carbono Orgânico Total), o qual está correlacionado com açúcares.

Recomenda-se coletar os condensados separadamente, de forma que um não contamine o outro. Pode-se utilizar um tanque coletor tipo cilíndrico horizontal, possibilitando assim o envio por bombeamento de cada corrente para o local de reúso.

3.4.1.2. Purgas da caldeira

As caldeiras estão equipadas com um sistema de purga para o controle dos sólidos totais dissolvidos (STD). A purga é normalmente feita no tubulão de vapor porque é aqui onde ocorre a maior concentração de sólidos (HUGOT, 1986). A respeito da água das purgas das caldeiras, a sua DBO é bastante baixa, mas a concentração de lama inorgânica e de sólidos solúveis é alta. O resíduo pode ser isolado, ou pode ser incorporado à caixa receptora da vinhaça para a irrigação da lavoura (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

3.4.1.3. Efluente da água de limpeza

Os efluentes da água de limpeza derivam fundamentalmente de três linhas diferentes: da lavagem da seção de preparo e extração que pode ser contaminada com óleo e graxa desta seção, principalmente pela lubrificação dos mancais da moenda; das oficinas automotivas que podem estar contaminadas com óleo e graxa proveniente da limpeza das peças; e da lavagem de veículos (ELIA NETO et al., 2009). Apesar de não envolver grandes volumes, aqueles efluentes constituem-se em águas contaminadas também por açúcar, presente nos equipamentos e eventuais derramamentos de açúcar e resíduos de bagaço nos pisos, podendo conter alta concentração de sólidos sedimentáveis (KESSERLINGH, 2002). Decorrente disso, o efluente deve ser tratado antes de ser reaproveitado na Estação de Tratamento de Água (ETA).

3.4.1.4. Purgas da água de lavagem dos gases da caldeira

Por sua baixa carga orgânica e seu alto teor de sólidos contidos, as purgas da água de lavagem podem ser reutilizadas indiretamente, sendo ingressadas na ETA para sua purificação.

3.4.1.5. Água obtida no processo de desidratação

Durante o processo de recuperação do solvente é gerado um efluente rico em água, a qual estava contida no etanol hidratado. A concentração de água nesse efluente é de aproximadamente 98% em base mássica e de 99,16% em base molar, sendo a fração restante composta por resíduos do solvente utilizado (KISS e SUSZWALAK, 2012).

3.4.2. Efluentes na produção de etanol de segunda geração

3.4.2.1. Vapor flash do pré-tratamento

O vapor flash, apesar de estar composto principalmente de água, concentra a maior carga de compostos tóxicos como furfural, ácido acético, entre outros como o ácido fórmico e o levulínico, decorrentes das reações do pré-tratamento de explosão a vapor. A Tabela 3.4 mostra a composição resultante da simulação desenvolvida em Palacios-Bereche (2011), a respeito da produção integrada de etanol de primeira e segunda geração através da hidrólise enzimática do bagaço com pré-tratamento a explosão a vapor.

Tabela 3.4: Composição em base mássica do vapor flash do pré-tratamento do bagaço

Composto	Composição
Água	98,80 %
Furfural	0,92 %
Ácido acético	0,28 %

3.4.2.2. Licor de pentoses

Como consequência da lavagem do bagaço pré-tratado para remoção de xiloses e outras componentes inibitórias, duas correntes são formadas; uma composta por sólidos e uma líquida composta principalmente por água e xiloses. A composição do licor de pentoses de acordo as simulações realizadas por Palacios-Bereche (2011) encontra-se representada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Composição em base mássica do licor de pentoses

Composto	Composição
Água	97,9 %
Xiloses	1,2 %
Sacarose	0,2 %
Dextrose	0,1 %
Ácido acético	0,1 %
Solúveis de lignina	0,1 %
Cloreto de potássio	0,1 %
Ácido sulfuroso	0,3 %

3.4.2.3. Água da prensagem da torta de lignina

Visando atingir uma melhor qualidade como combustível (menor umidade) na torta de lignina, produto do processo de hidrólise enzimática, esta é levada a um processo de prensagem para separar parte da água contida nela. A composição do efluente é função da concentração de sólidos utilizada durante a hidrólise (Tabela 3.6), já que esta determina o desempenho do processo. Em consequência, devido a que uma menor eficiência de conversão de açúcares é alcançada quando aumenta a concentração de sólidos insolúveis, um maior volume de água é esperado.

Tabela 3.6: Composição em base mássica da água da prensagem da torta de lignina

Composto	Concentração no reator de hidrólise		
	5%	8%	10%
Água	94,6%	95,4%	95,8%
Sacarose	0,1%	0,1%	0,1%
Dextrose	4,0%	3,3%	3,0%
Xiloses	1,3%	1,2%	1,1%
Ácido sulfúrico	0,1%	0,1%	0,1%

3.4.2.4. Condensados do vapor vegetal do licor de glicose

Sendo correntes quentes, é adequado considerar o seu reuso ao igual que os condensados de vapor vegetal do caldo, não obstante, durante a concentração, uma parte dos compostos tóxicos contidos no licor de glicose pode escapar com o vapor de água e condensar, afetando posteriormente o desempenho dos processos que recebem os condensados. Portanto, uma

caracterização minuciosa desses fluxos é sugerida para futuros trabalhos visando determinar o tratamento ou não para remover aqueles compostos.

3.4.2.5. Permeado do processo de separação por membranas

A separação do licor de glicose através da osmose reversa gera um permeado com um alto conteúdo de água e com uma fração desprezível de compostos tóxicos. Uma pequena fração de ácido sulfuroso encontra-se na corrente, a qual pode ser removida através de um processo de cloração visando a formação do ácido sulfúrico, baixando o pH da água, mas seguida de um processo de calagem para neutralizar a corrente (KAWAMURA, 2000).

Este fluxo pode ser misturado com os condensados de vapor vegetal da concentração do caldo, para logo suprir necessidades internas da usina como a água para o reator de hidrólise.

3.5. Tratamento dos efluentes na produção de etanol

A planta de etanol a partir da cana-de-açúcar é uma geradora de grandes quantidades de produtos residuais líquidos e sólidos. Entre os primeiros destacam o licor produto do pré-tratamento, composto de pentoses, lignina solúvel e insolúvel; e a vinhaça, o efluente gerado na recuperação do etanol na destilação. Já dentro dos resíduos sólidos está a torta do filtro, e compostos como lignina e hemicelulose, do processo de hidrólise, que não são solubilizados durante o pré-tratamento e hidrólise.

A recuperação e tratamento dos despejos industriais das usinas e destilarias são basicamente compostos por controles internos, isto é, controle preventivo. Há muito que as práticas de reúso e reciclagem de efluentes são empregadas em usinas com a finalidade de diminuição da poluição e a redução da utilização da água, haja vista a grande quantidade de água necessária para o processo industrial. As técnicas empregadas compreendem: recirculação, reutilização de despejos, equipamentos mais eficientes, processos menos poluidores e fertirrigação da lavoura. Decorrente disso tem-se um menor gasto com água e energia de bombeamento, um maior aproveitamento dos nutrientes (potássio e nitrogênio) e da matéria orgânica na lavoura com ganhos de produtividade e melhoramento do solo.

3.5.1. Tratamento da água da lavagem dos gases da caldeira

Algumas indústrias sucroalcooleiras fazem a reutilização das águas de lavagem de gases, num circuito semifechado. Após passar essas águas por um sistema de tanques de sedimentação (decantadores ou flotadores), operados em paralelo, retornam para a lavagem dos gases das caldeiras (TORQUATO et al., 2004).

Os sistemas de tratamento de fuligem aproveitam e recuperam a água proveniente da lavagem de gases de caldeiras para reuso no processo. Além da água, a fuligem, representada pelas cinzas do bagacilho de cana queimado na caldeira, é separada em sólidos e líquidos, através de peneiramento, sedimentação e filtração (JORNAL CANA, 2010c).

3.5.2. Vinhaça

A vinhaça de cana-de-açúcar é um resíduo agroindustrial com um elevado poder de poluição gerado em grande volume durante a destilação do vinho para produzir o etanol hidratado. Apesar de não ser considerada neste trabalho como efluente de reuso, é necessário citar a sua importância na produção de etanol, e as tecnologias existentes para o seu tratamento visando a redução do seu volume e poder de poluição, bem como a recuperação da água contida nela para o seu posterior reuso.

No entanto, duas questões ainda precisam de respostas. Uma a respeito da quantidade ótima que poderia ser gerada, e a segunda, qual o volume, qualidade e o tratamento da vinhaça do etanol de segunda geração.

No Brasil, a principal solução técnica encontrada para a disposição da vinhaça é a fertirrigação, porém existem restrições de dosagens na lavoura. Assim, existem opções para a redução do volume de vinhaça durante a etapa da fermentação ou mediante a sua concentração. No primeiro caso, existem alternativas como o Processo Biostil, o uso da refrigeração para a redução da temperatura na fermentação, ou sistemas de fermentação com extração contínua através de vácuo (CORTEZ et al., 2010).

A concentração da vinhaça é outra alternativa visando diminuir o volume de vinhaça produzido. Uma possibilidade é concentrar ela por meio da evaporação ou com o emprego de

membranas, mas, aquelas tecnologias ainda se encontram em diferentes estágios com pobres desenvolvimentos em pesquisa. No primeiro caso, o alto consumo de energia térmica é a sua principal restrição, mas a água evaporada pode ser recuperada quando condensada. Esse condensado, de uma maior qualidade em comparação com a água de rio, pode retornar à diluição do mel na fermentação, à embebição da moenda, preparo do leite de cal, ou para outros fins, dependendo do tratamento biológico realizado (CORTEZ et al., 2010; FARIA et al., 2011).

Por outro lado, apesar de que trabalhos experimentais têm sido avaliados considerando o uso de membranas para concentração, um dos principais gargalos é o alto custo desse tratamento. Além disso, poucos trabalhos se encontram nessa linha, dentro dos que se destacam o realizado por Gomes et al. (2011). Naquele estudo, os autores desenvolveram a concentração da vinhaça de 2,8% para 4% em estágio laboratorial, via microfiltração e nanofiltração, visando reduzir os custos de transporte dela para a fertirrigação, sendo esse nível de concentração de sólidos ainda adequado para o seu uso no solo.

Já, Simões et al. (2004) avaliaram a viabilidade econômica do uso da osmose reversa para uma concentração da vinhaça de até 20 vezes, visando atingir um concentrado adequado para uso como fertilizante em substituição à adubação mineral, bem como realizar o reúso do permeado dentro da planta. Eles encontraram para o projeto, uma taxa interna de retorno (TIR) igual a 11,23%, e um tempo de retorno do capital estimado em 10 anos.

A biodigestão da vinhaça se mostra também como uma alternativa, sendo mais que um tratamento, um processo de geração de energia a partir do biogás produzido. As vantagens que apresentam são (LUCAS JR. et al., 1997):

- Menor consumo de energia diante dos processos de tratamento aeróbios tradicionais.
- Menor produção de lodo diante dos processos aeróbios.
- Aceitação de taxas maiores de matéria orgânica.
- O metano produzido pode ser usado como combustível na produção de eletricidade.
- O efluente do tratamento da vinhaça pode, ainda, ser utilizado como fertilizante, dado que todos os nutrientes inorgânicos presentes na vinhaça in natura encontram-se também presentes no efluente.

Apesar de se apresentar com um grande leque de benefícios, os custos de produção do biogás ainda não são cobertos pelos preços praticados pelas concessionárias de energia elétrica. O custo de eletricidade a partir do biogás é estimado entre R\$ 204,82/MWh e R\$ 256,71/MWh dependendo da tecnologia empregada (ELIA NETO et al., 2009), sendo não competitivo com o valor de mercado para contratos de médio e longo prazo, que estão na ordem de R\$ 110/MWh (ANEEL, 2012).

3.5.3. Tratamento e uso do licor de pentoses

Uma das principais questões a respeito da produção de subprodutos como as pentoses, ou xiloses, na produção de etanol de segunda geração, é como poderiam ser utilizadas. A Figura 3.8 apresenta algumas alternativas para a sua utilização como na produção de etanol, biogás (RABELO, 2009), entre outros, como o hidrogênio (ANGELIDAKI et al.; 2007) ou compostos químicos de grande valor agregado como xilitol (GRANSTRÖM et al., 2007a).

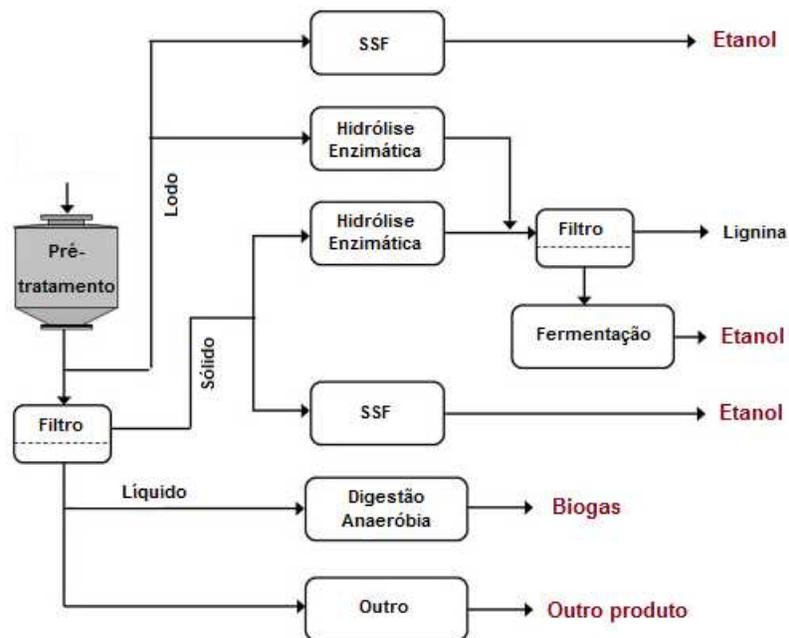


Figura 3.8: Possíveis configurações dos processos e potenciais produtos no tratamento de materiais lignocelulósicos. Fonte: Galbe e Zacchi (2012)

A seguir é realizada uma breve descrição da produção de biogás e do xilitol a partir do licor de xiloses, bem como das potenciais tecnologias a serem utilizadas para recuperar em simultâneo o maior volume de água contida naquela corrente. A produção de etanol não é abordada, porque, apesar de que é o melhor uso, atualmente apresenta condições de baixa eficiência e alta sensibilidade à presença de inibidores.

3.5.3.1. Produção de biogás

Uma alternativa no uso dos resíduos da usina é a produção de biogás que pode ser uma solução sustentável na remoção da matéria orgânica dos efluentes, além de fornecer energia ao processo de produção de etanol. Assim, através de um processo de digestão anaeróbia, um conjunto de bactérias degrada a matéria orgânica para transformar as pentoses em biogás (FAPESP, 2012).

Ensaio experimentais (RABELO et al., 2011; MACRELLI et al., 2012) e simulações (DIAS et al., 2011; DIAS et al., 2012) avaliando o uso das pentoses na produção de biogás a partir do bagaço de cana-de-açúcar encontram-se descritos na literatura apresentando o grande potencial nessa rota de aproveitamento desse resíduo.

Macrelli et al. (2012) consideraram o uso da corrente aquosa de pentoses nas suas simulações para produzir biogás, o qual é queimado na caldeira na produção de vapor e eletricidade. Os autores realizaram ensaios experimentais para determinar o desempenho da produção de biogás, informação que foi requerida como dado de entrada nos seus modelos para determinar o balanço energético e a potencial redução no custo final de produção de etanol de segunda geração. Ademais, foram comparadas as produções de metano a partir da digestão anaeróbia do licor de pentoses com aquela da vinhaça, determinando um maior desempenho para o primeiro fluxo com uma produção de $0,127 \text{ g}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{DQO}}$ contra uma produção de $0,112 \text{ g}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{DQO}}$ para a segunda corrente.

A questão sobre a concentração de compostos inibidores no licor de pentoses para a produção de biogás está relacionada à robustez do sistema de digestão anaeróbio. Alguns desses compostos que são inibitórios para as enzimas, como o ácido acético ou outros ácidos orgânicos, não apresentam problemas durante a digestão anaeróbia, devido a que servem como substrato no

processo. Ademais, não é relevante ter altas concentrações de pentoses e outros compostos orgânicos no licor porque o metano, produto gasoso da digestão anaeróbia, não é afetado pela concentração do substrato na corrente (GALBE e ZACCHI, 2012).

Uma proposta para a maximização de ganhos energéticos é a produção combinada de biogás a partir do licor de pentoses e a vinhaça produzida na destilação, não obstante, e segundo Macrelli et al. (2012), devido ao significativo volume a ser tratado, os custos de investimento para aquele empreendimento penalizam o custo final de produção de etanol.

Uma das vantagens do novo efluente resultante da produção de biogás é que pode ser utilizado como fertilizante na lavoura (CHERNICHARO, 2007), porém, no balanço hídrico da planta, aquela água corresponde principalmente à lavagem do bagaço pré-tratado, representa aproximadamente uma quarta parte do volume de água captada pela usina se não for considerado o seu reúso. Assim, o uso de técnicas de tratamento para aquele efluente é encorajado.

Dentro das possíveis técnicas pós-tratamento podem-se citar aquelas utilizadas atualmente no tratamento de esgotos após o uso de reatores anaeróbios, as quais visam adequar o efluente tratado aos requisitos da legislação ambiental e propiciar a proteção dos corpos de água receptores daqueles lançamentos (VON SPERLING, 2005). As atuais alternativas de pós-tratamento são descritas na Tabela 3.8, onde são indicadas também as eficiências de remoção dos principais parâmetros de caracterização dos efluentes considerando a produção de biogás em reatores de manta de lodo, ou chamados também de reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Pode ser observado que a melhor tecnologia para o pós-tratamento do efluente do licor de pentoses encontra-se no conjunto UASB – flotação por ar dissolvido apesar de apresentar baixa remoção de amônia e nitrogênio, mas, que são compostos tipicamente encontrados nos efluentes de esgoto, a diferença dos efluentes na produção de etanol. Por outro lado, a Figura 3.9 mostra alguns dos sistemas citados na Tabela 3.8, onde é observado que o efluente da etapa de pós-tratamento, visando a sua reutilização, é conduzido à Estação de Tratamento de Água com o fim de remover qualquer impureza que possa ter se mantido nele.

Um tratamento preliminar pode ser opcional, e objetiva a remoção de sólidos grosseiros que por ventura tenham caído no efluente, mas se mantido o sistema de tubulações do transporte do licor de pentoses fechado, aquele tratamento prévio pode ser obviado.

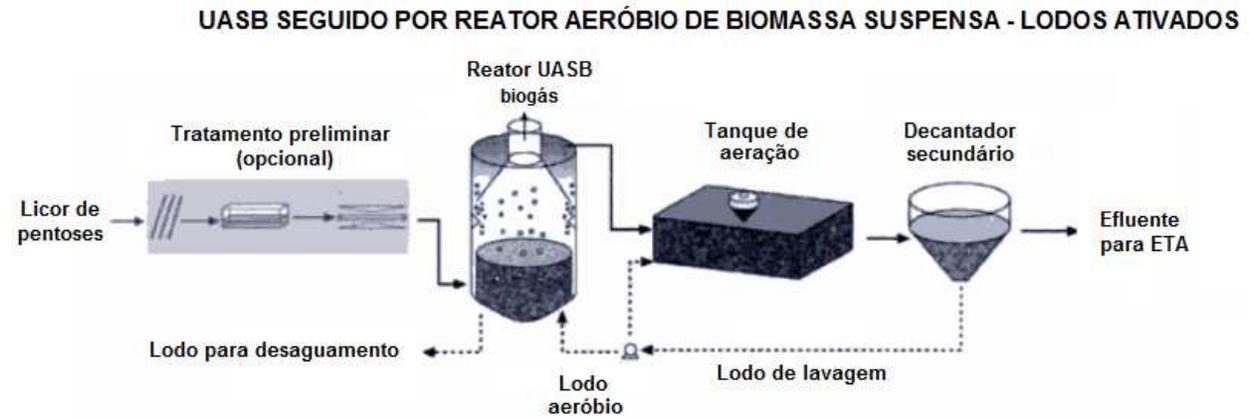
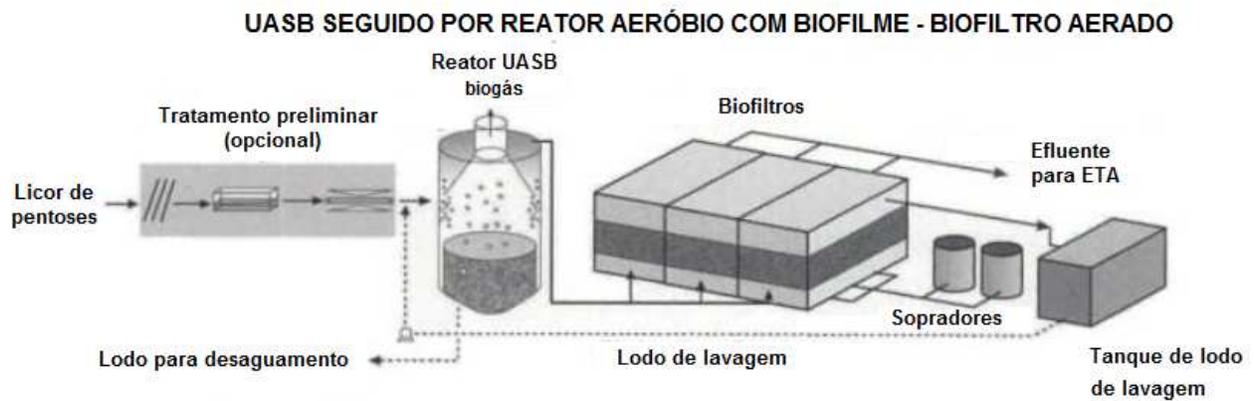


Figura 3.9: Sistemas compostos por reatores anaeróbios seguidos por algum processo de pós-tratamento. Fonte: Von Sperling (2005)

Tabela 3.7: Eficiências de remoção típicas dos principais poluentes no tratamento de efluentes domésticos. Fonte: Chernicharo (2007)

Sistema	DQO (%)	SST (%)	Amônia (%)	N-total (%)	P-total (%)
Reator UASB	55-70	65-80	< 50	< 60	< 35
UASB + lodos ativados	75-88	87-93	50-85	< 60	< 35
UASB + biofiltro aerado submerso	75-88	87-93	50-85	< 60	< 35
UASB + filtro biológico percolador	73-88	87-93	< 50	< 60	< 35
UASB + filtro anaeróbio	70-80	80-90	< 50	< 60	< 35
UASB + flotação por ar dissolvido	83-90	90-97	< 30	< 30	75-88
UASB + lagoas de polimento	70-83	73-83	50-65	50-65	> 50
UASB + escoamento superficial	70-85	80-93	35-65	< 65	< 35

3.5.3.2. Produção de xilitol

O xilitol é um adoçante alternativo de grande valor agregado com propriedades anticancerígenas e de grande relevância na indústria alimentaria e o setor biomédico (GRANSTRÖM et al., 2007b).

Geralmente, a produção de xilitol a partir do licor de pentoses está composta por uma etapa de purificação, para remover compostos químicos que podem inibir a formação do produto final, seguida de uma fase de hidrogenação, concentração, e uma etapa final de cristalização para recuperar o xilitol de alta pureza, tendo como efluente água que deve ser tratada para poder ser reutilizada (FUTASTE, 2011).

Processos alternativos têm sido desenvolvidos para a produção contínua de xilitol a partir dos hidrolisados de hemicelulose de cana-de-açúcar utilizando células *Candida guilliermondii* imobilizadas (SANTOS et al., 2008).

Visando a remoção de compostos tóxicos, como o ácido acético, compostos furânicos e fenólicos, do licor de pentoses na produção de xilitol, nos trabalhos de Solenzal et al. (2006) e Viñals-Verde et al. (2006) foram avaliadas o uso de duas técnicas de purificação, uma utilizando resinas de troca iônica, e outra através de carvão ativado. Os principais resultados mostraram que a primeira tecnologia apresenta uma eficiência de separação do ácido acético de

aproximadamente 100%, enquanto a segunda, um desempenho de 58,4%. Já na remoção dos outros compostos, eficiências de 97% e 79% foram atingidas. O uso de membranas tem sido avaliado também para a remoção do ácido acético em soluções de pentoses (WENG et al., 2009).

Uma etapa de remoção de lignina pode ser considerada, sendo o resíduo misturado com a torta de lignina do processo de hidrólise, servindo como combustível para ser queimado na caldeira.

Durante a etapa de concentração, numerosas alternativas são encontradas na literatura e indústria, desde sistemas de evaporação até o uso de tecnologias de separação com membranas. Murthy et al. (2005), em uma análise técnica-econômica, avaliaram o uso de membranas em uma planta piloto para concentrar uma solução de xiloses de 2% até 10%. Os resultados mostraram que as membranas de nanofiltração apresentaram custos de operação quatro vezes menores aos de um processo de concentração convencional por evaporação, além de que mais de 90% da água do fluxo inicial é recuperada.

Outra proposta para a concentração dos açúcares é o uso de sistemas de osmose reversa. Madaeni et al. (2004) avaliaram o uso desse sistema com diferentes membranas comerciais, encontrando no melhor dos casos uma concentração da solução de açúcares de 15% para 60%.

Contudo, a decisão de optar por um ou outro produto e tecnologia, dependerá sempre de uma análise econômica da produção global da planta e da influencia dos preços do mercado.

3.5.4. Recuperação do vapor flash do pré-tratamento do bagaço

O vapor flash do pré-tratamento de explosão a vapor carrega um significativo número de componentes tóxicos decorrente da degradação da hemicelulose. Uma proposta para aproveitar o seu conteúdo de água no caso da concentração por membranas, é através do uso de condensadores barométricos, os quais, apesar de incrementar a captação de água, condensam o vapor a uma corrente líquida, a qual, junto à água captada, pode ser conduzida ao sistema de tratamento do licor de pentoses para serem misturados, visando realizar a remoção de impurezas em um único tratamento. No caso da concentração por evaporação, o vapor é condensado durante o pré-aquecimento do licor de glicose evitando assim o uso dos condensadores barométricos.

3.5.5. Tratamento da torta de lignina

O desaguamento da torta de lignina visa um melhor aproveitamento energético efluente (PALACIOS-BERECHE, 2011) bem como para recuperar parte dos ART contidos nele. Aquele processo pode ser realizado através de três mecanismos: por filtros prensa, prensas desaguadoras ou centrífugas tipo Pusher, os quais baseiam-se em operações, tais como filtração, compactação ou centrifugação para acelerar o desaguamento, resultando em unidades compactas e sofisticadas, sob o ponto de vista de operação e manutenção (VON SPERLING, 2005).

O filtro prensa é um equipamento que trabalha em batelada, com uma elevada captura de sólidos, e uma alta qualidade do efluente líquido. No caso considerado, a torta de lignina é bombeada para câmaras envelopadas por telas filtrantes, onde os sólidos são retidos nesse meio filtrante. Em seguida, um pistão hidráulico empurra uma placa de aço contra placas de polietileno, estabelecendo a prensagem. O filtrado passa através das telas filtrantes sendo encaminhado para um posterior tratamento, enquanto a torta compactada cai da câmara e é conduzida para sua próxima disposição (Figura 3.10). Porém, o peso do equipamento, e os seus custos de aquisição e manutenção, para substituir regularmente as telas de filtração, fazem que a utilização do filtro prensa seja limitada.

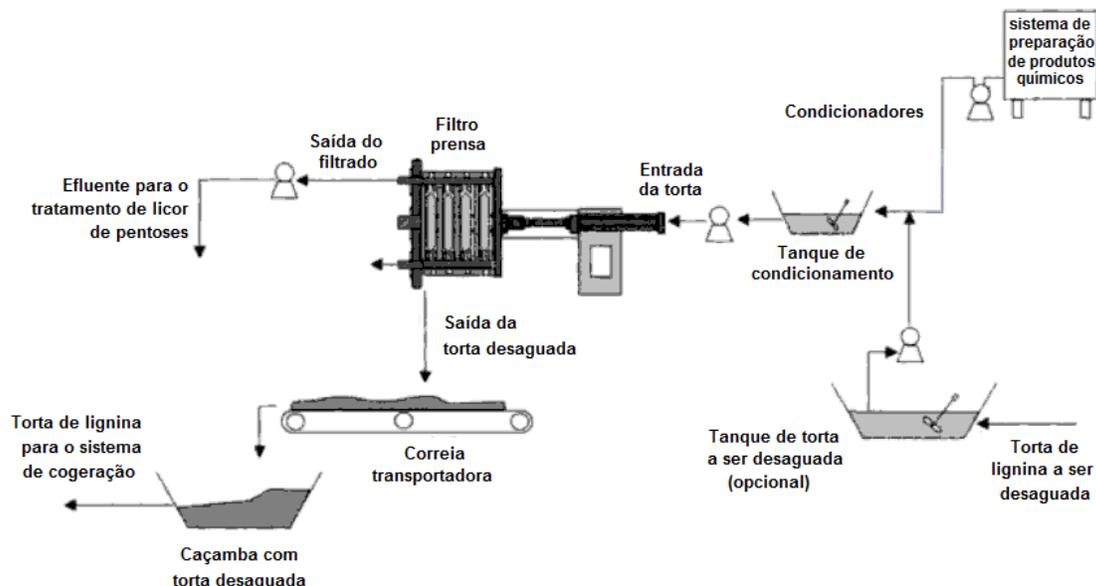


Figura 3.10: Fluxograma da instalação proposta de um filtro prensa para desaguamento da torta de lignina. Elaborado a partir de Von Sperling (2005)

Para aumentar a aptidão ao desaguamento e à captura de sólidos, os lodos podem ser submetidos a uma etapa de condicionamento prévio através do emprego de produtos químicos, como coagulantes metálicos ou polímeros, os quais favorecem a agregação das partículas de sólidos e a formação de flocos.

No caso das prensas desaguadoras, o processo pode ser dividido em três etapas distintas. Na primeira, alocada na entrada da prensa, a torta de lignina é colocada sobre a tela superior e a água percola livremente por gravidade através dos furos existentes na tela. Depois, é encaminhada para uma zona de baixa pressão, onde o restante da água é removido e a torta suavemente comprimida entre as telas superior e inferior. Já, na zona de alta pressão, composta por vários roletes de diferentes diâmetros em série, a torta é comprimida progressivamente visando liberar a água intersticial. Finalmente, a torta desaguada é removida através de raspadores (Figura 3.11).

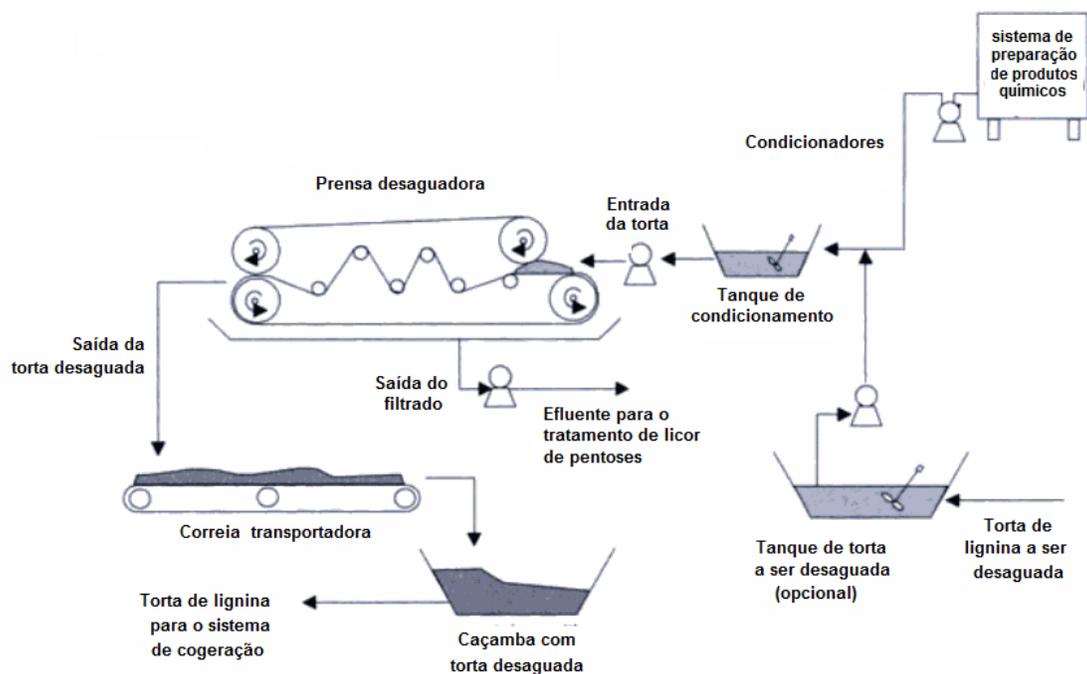


Figura 3.11: Fluxograma da instalação proposta de uma prensa desaguadora para desaguamento da torta de lignina. Elaborado a partir de Von Sperling (2005)

Devido à presença de carga orgânica no efluente do desaguamento, uma alternativa similar ao feito para o vapor flash pode ser considerada, derivando ele ao sistema de tratamento do licor de pentoses.

3.6. Técnicas de otimização para a minimização do uso de água

Como visto anteriormente, a conservação e a gestão da água tem surgido como um importante objetivo industrial que contribui para a conservação dos recursos naturais, a redução do impacto ambiental negativo e a otimização do custo do uso da água e da descarga dos efluentes. Assim, a reciclagem da água e estratégias de reutilização são importantes na redução do consumo de água.

As técnicas utilizadas para minimizar o consumo de água em um complexo industrial incluem o reaproveitamento dos efluentes dentro do circuito de produção da indústria. Segundo Wang e Smith (1994), existem três casos: o reúso direto da água decorrente de uma operação em outra área, reúso através de recuperação por um tratamento parcial para remover contaminantes (regeneração-reúso), e o reciclo das correntes de água no mesmo processo com uma previa remoção de contaminantes (regeneração-reciclagem) (Figura 3.12).

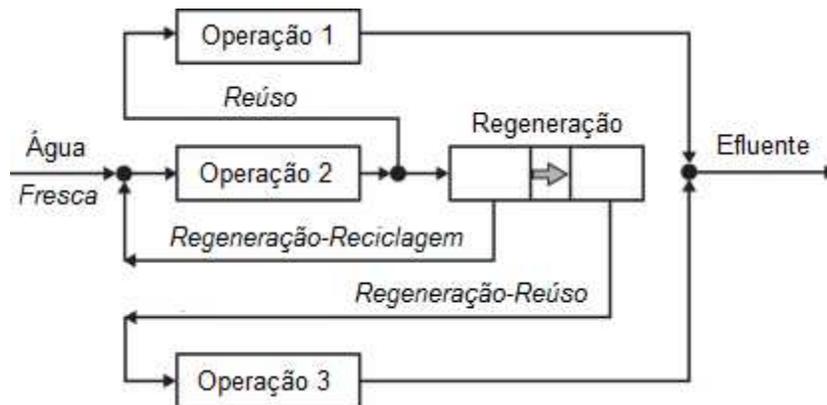


Figura 3.12: Alternativas industriais na minimização do consumo de água. Fonte: Klemeš (2012)

Métodos e técnicas sistemáticos para a minimização do consumo de água na indústria durante as últimas duas décadas, têm sido aplicados geralmente em duas abordagens diferentes: a análise pinch da água (water pinch) e métodos sistemáticos baseados em otimização matemática.

A tecnologia pinch da água (water pinch) se baseia em representações gráficas e é uma extensão da análise pinch de integração térmica desenvolvida por Linhoff e Hindmarsh (1983). Os primeiros autores em introduzir o conceito de otimização a redes de transferência de massa foram El-Halwagi e Manousiouthakis (1989; 1990), relacionando a transferência de calor pela

diferença de temperatura com a transferência de massa pela diferença de concentração de certo componente, denominando a essa metodologia de Mass Pinch.

Assim, uma aplicação específica desse método para atingir uma captação mínima de água foi desenvolvida por Wang e Smith (1994) baseado nas concentrações de determinado contaminante dos efluentes, sendo essa técnica ainda aprimorada nos últimos anos (FOO, 2009). Não obstante, a principal restrição que apresenta é que, por um lado, está limitada à avaliação de um contaminante quando na prática aquela situação não existe, e por outro lado, não considera restrições práticas como distancias físicas entre processos ou outras que impossibilitariam o reúso de água de uma unidade para outra.

Desse modo, a otimização matemática para a integração dos circuitos de água se apresenta como uma das tecnologias mais eficientes e robustas com o alvo de redução de consumo de água e dos volumes de efluentes, devido a que pode ser aplicada para levar simultaneamente em conta vários contaminantes no circuito de água e inclusive restrições econômicas do processo (BAGAJEWICZ, 2000).

Ahmetovic et al. (2010) aplicaram técnicas de programação matemáticas não lineares para a otimização no consumo de energia em plantas de etanol a base de milho, atingindo simultaneamente uma rede ótima dos circuitos de água visando a minimização do seu uso.

Em um trabalho mais específico, Martin et al. (2011) avaliaram a minimização da captação de água na produção de etanol de segunda geração a partir de grama considerando as rotas bioquímica, termo-bioquímica e termo-química, através de uma sequencia de passos que compreenderam a otimização do consumo energético, a substituição dos sistemas de resfriamento baseados em água por outros agentes de resfriamento, e finalmente por uma otimização da rede dos circuitos de água, atingindo um consumo de água na faixa de 1,5 galões a 3 galões de água por galão de etanol produzido. Já quando considerado o aproveitamento dos efluentes, previamente tratados, são alcançados consumos muito promissores entre 0,4 a 1,7 galões de água por galão de etanol produzido.

Cortés et al. (2011a) usaram a integração térmica seguida pela integração em massa visando a minimização simultânea do consumo de água e energia aplicada ao processo de produção de

açúcar. Já em Cortés et al. (2011b), os autores desenvolvem uma análise pinch da água visando a minimização da captação de água numa usina de produção de açúcar alcançando uma redução de aproximadamente 85%.

Já em um estudo mais abrangente, Čuček et al. (2011) estudaram a otimização durante a integração de diversas tecnologias de processos de água e energia na produção simultânea de etanol e alimentos a partir do milho.

Modarresi et al. (2012) consideraram na sua simulação de produção de etanol de segunda geração a partir da palha do trigo, que no processo de digestão anaeróbia, o efluente é levado a um pós-tratamento aeróbico, visando remover a DQO remanescente. A adição de ácido fosfórico foi necessária também para atingir a demanda fosfórica dos microrganismos aeróbicos. Já a água efluente do sistema de pós-tratamento é reciclada ao processo, enquanto o lodo é concentrado e encaminhado para a lavoura visando substituir fertilizantes minerais.

Por último, Lingaraju et al. (2012) desenvolveram vários esquemas na rede dos circuitos de água para a produção de etanol de segunda geração a partir de madeira, palha de milho e grama, considerando duas tecnologias de pré-tratamento (ácido diluído e AFEX), com o objetivo de atingir uma descarga nula de efluentes. Os resultados mostraram que o requerimento de água é muito dependente do processo de pré-tratamento escolhido, e que o adequado desenho das torres de resfriamento se oferece como uma potencial alternativa para economizar água.

3.6.1. Modelo heurístico de reúso

Apesar de terem sido desenvolvidas uma série de métodos e técnicas para a minimização de água na indústria, o grande número de características dos fluxos de águas residuais industriais da cana-de-açúcar torna estes tipos de avaliações inviáveis pelo fato de não serem conhecidas detalhadamente as suas características físico-químicas. Assim, um modelo heurístico é proposto nos trabalhos de Chávez-Rodríguez (2010) e Chávez-Rodríguez et al. (2011), com o objetivo de determinar o gerenciamento das correntes de água para reúso, é dizer, definir qual o destino dos efluentes com potencial de reúso para suprir as demandas internas da planta, atingindo em simultâneo a minimização da captação externa de água.

Como um primeiro passo, este método requer o conhecimento dos fluxos mássicos (quantidade) das demandas e dos efluentes, bem como uma estimacão dos parâmetros físico-químicos (qualidade) de cada um deles.

Em segundo lugar, as demandas de água, bem como as correntes para reúso (efluentes), devem ser ordenadas de acordo ao seu nível de qualidade. A corrente de água que requer a maior qualidade será a primeira a ser atendida, com a corrente de reúso que apresenta também a mais alta qualidade. Neste momento, dois casos podem ocorrer: ou a corrente de reúso satisfaz as exigências da demanda ou não. Se satisfizer, o efluente pode ser reutilizado diretamente, se não, água proveniente da ETA é usada. Em alguns casos, um tratamento especial de água deve ser necessário, como a ultrafiltração, a osmose reversa, etc., a fim de atingir as exigências.

O volume da corrente de reúso (efluente) pode exceder ao volume da demanda de água, assim, a diferença positiva será utilizada para a próxima demanda. Se isso não acontecer, a próxima corrente de reúso precisa ser considerada e avaliada em termos de qualidade e volume, para completar o fluxo necessário. A Figura 3.13 apresenta um esquema do método descrito.

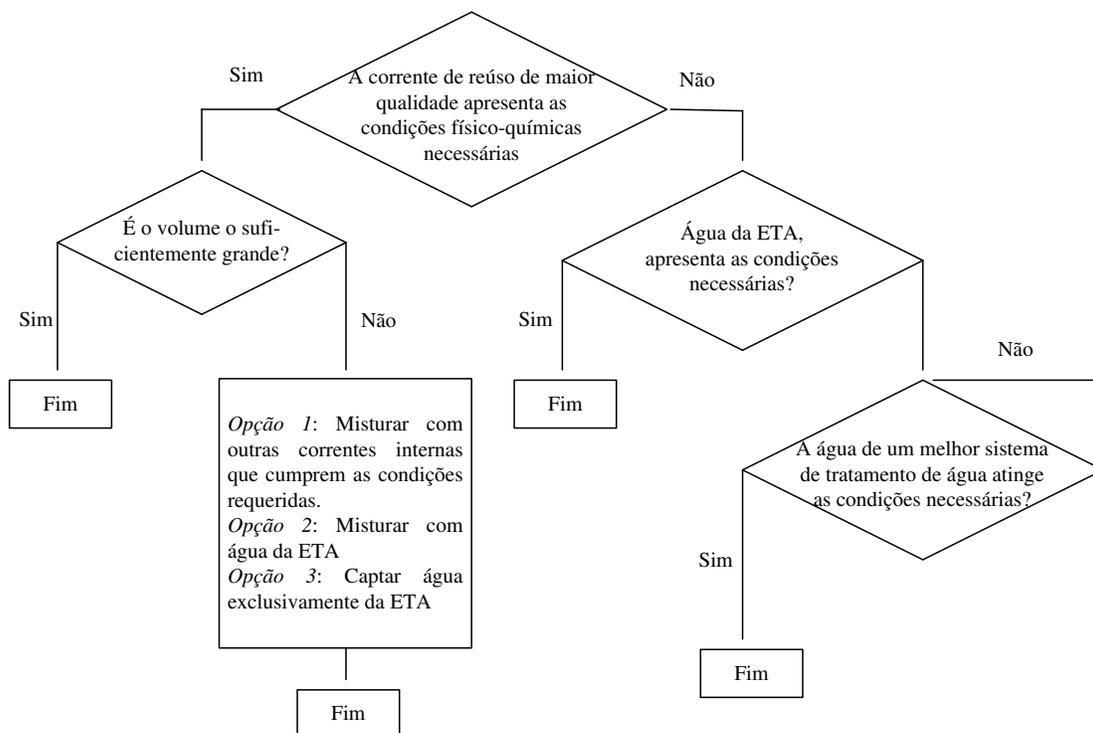


Figura 3.13: Esquema do método heurístico para gerenciamento dos fluxos de água

4 A EXERGIA NA PRODUÇÃO DE ETANOL

A preocupação crescente pela economia da energia tem fomentado o desenvolvimento de técnicas de análise baseadas na segunda lei da termodinâmica, especialmente, no conceito da exergia e da análise exergética. A importância desta decorre de que a) é um método eficaz no projeto e análise de sistemas energéticos usando as leis da conservação da massa e energia juntamente com a segunda lei da termodinâmica, b) é uma técnica adequada visando o objetivo de um uso mais eficiente dos recursos e, portanto, da conservação da energia, c) é uma técnica eficiente revelando se é possível, ou não, e por quanto, projetar sistemas de energia mais eficientes, reduzindo as ineficiências em sistemas existentes, d) serve como indicador para distinguir a qualidade entre recursos energéticos, e) é reconhecida como uma nova medida de degradação ambiental e, conseqüentemente, uma das técnicas potenciais para minimizar ou eliminar o impacto ambiental (DINCER, 2002).

Assim, estudos baseados na exergia fornecem o conhecimento de quão eficaz e equilibrada é uma sociedade sobre o uso dos seus recursos físicos. Sendo essa informação usada para identificar áreas onde melhorias técnicas podem ser desenvolvidas, e indicar as prioridades a serem tomadas visando medidas de conservação energética.

4.1. Exergia

Um dos objetivos da Termodinâmica é estabelecer critérios gerais para avaliar a factibilidade do projeto ou operação de sistemas industriais nas que a energia desempenha um papel importante. Isto requer comparar o produto obtido com o consumo ou custo necessário para produzi-lo (eficiência). Para que tal comparação tenha um significado válido, ambos os conceitos devem ser expressos em unidades equivalentes (de igual valor termodinâmico).

Por sua vez, a segunda lei impõe limitações aos processos de transformação energética, indicando que as várias formas de energia têm qualidades diferentes (MORAN e SHAPIRO, 2006). Por conseguinte, se quisermos que a definição de eficiência seja completamente geral, é

dizer, independentemente das formas de energia envolvidas no processo, não se devem expressar os produtos e os insumos em termos de energia, mas com respeito a outra propriedade.

Para definir essa propriedade deve-se considerar o estreito relacionamento entre o ambiente físico (atmosfera, litosfera e hidrosfera) e os processos energéticos que têm lugar nas instalações industriais. Todos estes processos têm como entorno o ambiente físico, portanto, são condicionados por ele. Assim, para avaliar a sua relação deve ser separado o ambiente físico em duas parcelas distintas. A primeira consiste nos recursos naturais, os quais são escassos, e, portanto valiosos, e que se encontram em desequilíbrio termodinâmico com a segunda, a qual envolve o restante do ambiente físico, chamada de *ambiente de referência*. O desequilíbrio dos recursos naturais com o ambiente de referência é a razão da ocorrência dos processos industriais. Assim, a partir da segunda lei, podemos dizer que o máximo trabalho termodinâmico a partir dos recursos naturais é alcançado ao utilizá-los reversivelmente até alcançar um estado de equilíbrio com o ambiente de referência. Quando isso acontece, não é possível executar processos adicionais e, portanto, aquele estado é denominado de *estado morto*.

Contudo, a exergia pode-se definir como o máximo trabalho que pode obter-se de um sistema quando, interagindo unicamente com o ambiente, passa do seu estado termodinâmico inicial ao estado morto.

O valor da exergia de um sistema depende assim da configuração do ambiente de referência. Tanto o estado do sistema como o seu estado de equilíbrio com o ambiente de referência devem satisfazer a condição de equilíbrio termodinâmico para que a exergia seja uma função de estado (LOZANO e VALERO, 1993). A exergia total de uma substância pode ser calculada pela somatória de quatro componentes: exergia física, química, potencial e cinética:

$$B_{tot} = B_f + B_q + B_{pot} + B_{cin} \quad (4.1)$$

As exergias cinética e potencial podem ser integralmente convertidas em outras formas de trabalho, portanto são consideradas sinônimas das energias cinética e potencial. Porém, na maioria das aplicações são desprezadas, decorrentes dos seus baixos valores quando comparadas com as outras componentes.

A exergia física é aquela devida ao desequilíbrio térmico e mecânico com o ambiente de referência definido a uma pressão e temperatura p_0 e T_0 , respectivamente (KOTAS, 1985). Enquanto, a exergia química é aquela que possui a substância em virtude do seu desequilíbrio químico com o ambiente de referência, devido a diferenças de composição ou concentração (TSATSARONIS, 1993). Assim, para determinar a exergia química é necessário determinar a composição material do ambiente de referência.

O objetivo fundamental na hora de definir a composição química do ambiente de referência é que a exergia represente, da forma mais aproximada possível, o trabalho que pode se obter de um fluxo de matéria ao ser consumido térmica, mecânica e quimicamente contra o ambiente físico que envolve o processo do qual forma parte aquele fluxo.

Decorrente da enorme variedade de composições que pode tomar o ambiente de referência, Szargut et al.(1988) introduziram o conceito de espécies de referência para um ambiente padrão, sendo escolhidos para isso os elementos mais comuns na natureza. Uma lista de exergias padrões dos elementos puros da tabela periódica bem como de outros compostos químicos são apresentados em tabelas no trabalho dos autores.

4.2. Análise exergética

Segundo Kotas (1985) a análise exergética proporciona um modo de avaliar a magnitude das irreversibilidades, em relação à exergia fornecida em uma planta ou determinado componente. Assim, o cálculo das irreversibilidades pode ser avaliado através de um balanço exergético para um volume de controle definido (Eq. 4.2). O balanço permite ademais identificar quais componentes da planta e que motivos são responsáveis pela sua ineficiência.

$$\sum \dot{m}_e b_e - \sum \dot{m}_s b_s + Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) - \dot{W} = \dot{I} \quad (4.2)$$

Os fluxos que interagem podem ser na forma de trabalho, último termo do lado esquerdo da Eq. 4.2; calor, ou massa, terceiro e primeiros dois termos da Eq. 4.2, respectivamente. Destaca-se que a irreversibilidade I é sempre maior ou igual a zero, sendo nula para processos reversíveis e maior que zero para processos irreversíveis.

As irreversibilidades possuem duas componentes: as irreversibilidades externas ou perdas de exergia, que são produtos de fluxos que vão para o ambiente e que contém exergia, mas que não tem utilidade ou que não são utilizados; e as irreversibilidades internas ou exergia destruída, que ocorrem dentro dos limites do volume de controle definido, devido ao processo intrínseco ocorrido.

A eficiência exergética, também chamada de eficiência racional por Kotas (1985), é definida por Tsatsaronis (1993) como a porcentagem da exergia do insumo de um componente que pode ser encontrada na exergia do produto. A avaliação deste indicador tem como vantagens fornecer uma indicação de quanto um componente se aproxima a sua operação reversível e suprir uma avaliação criteriosa do desempenho de processos com mais de um produto (KOTAS, 1985).

Genericamente a definição da eficiência exergética é dada por:

$$\eta_B = \frac{\text{Produto}}{\text{Insumo}} = 1 - \frac{\text{Irreversibilidades}}{\text{Insumo}} = 1 - \frac{\text{Perdas} + \text{Destruição de Exergia}}{\text{Insumo}} \quad (4.3)$$

Esta definição formal da eficiência dos processos de produção compara o custo dos insumos que têm sido necessários para obter um determinado produto, ambas expressas em unidades equivalentes, no nosso caso, unidades exergéticas. O custo mínimo é equivalente à exergia do insumo, onde nesse caso, a perda de exergia (irreversibilidade externa) e a destruição de exergia (irreversibilidade interna) são nulas, e, portanto, a eficiência de segunda lei é máxima e igual à unidade.

A definição correta dos insumos e produtos nos componentes individuais que compõem uma instalação em geral, deve sempre obedecer a uma análise minuciosa para identificar claramente o papel desempenhado pelo equipamento a partir da perspectiva do processo global, ou seja, como é que ela contribui no objetivo de produção de toda a planta. Assim, dois equipamentos idênticos no seu funcionamento interno podem, em princípio, desempenhar papéis diferentes em duas plantas distintas, o qual é refletido na definição da sua eficiência (TORRES e CUADRA, 2000).

4.3. Cálculo da exergia das correntes na produção de etanol de primeira e segunda geração

Decorrente da necessidade de avaliação das exergias dos diferentes fluxos envolvidos na produção de etanol é necessário, em primeiro lugar, realizar o cálculo das propriedades termodinâmicas das substâncias que as compõem. Um resumo destes cálculos para os principais fluxos numa planta de produção de açúcar e etanol pode ser encontrado no trabalho de Ensinas e Nebra (2009).

A exergia da cana-de-açúcar é determinada pela soma das exergias correspondentes às suas frações que a compõem, o caldo e o bagaço. O bagaço, a palha, e a torta de lignina estão constituídos fundamentalmente de material fibroso, desse modo uma análise particular para calcular as suas exergias é desenvolvida para esses fluxos.

Fluxos como o caldo da cana-de-açúcar, o xarope, e o mosto para fermentação são avaliados como uma solução sacarose-água visando a determinação das suas principais propriedades termodinâmicas. Por outro lado, o etanol hidratado, o álcool de segundo grau e o etanol anidro são considerados como soluções de etanol-água para os mesmos fins.

Finalmente as correntes com cargas orgânicas no seu conteúdo, como o vinho, vinhaça, flegmaça e licor de pentoses são consideradas como uma mistura (ou solução) ideal na determinação das suas exergias.

Para todas as metodologias de cálculo descritas a seguir o ambiente de referencia é aquele proposto por Szargut et al. (1988).

4.3.1. Exergia do bagaço da cana-de-açúcar

Considerando que o bagaço de cana representa a parte fibrosa do colmo da cana e assumindo que este é separado do caldo no processo de extração por princípios estritamente físicos, pode-se aplicar a proposta de Szargut et al. (1988) para o cálculo da exergia de combustíveis sólidos.

A exergia física do bagaço pode ser ignorada decorrente dos seus baixos valores quando comparados com a exergia química (SOSA-ARNAO e NEBRA, 2005).

Desde que o bagaço não é um composto com uma formulação química definida, o cálculo da sua exergia é difícil. Mas, a proposta de Szargut et al. (1988) resolve este problema, ao desenvolver correlações obtidas a partir de propriedades de compostos orgânicos e que foram estendidas a substâncias mais complexas como a madeira. As correlações são determinadas em função do poder calorífico inferior bem como a composição mássica do combustível (Eq. 4.4).

$$\beta = \frac{b_{q,bag}}{PCI_{bag}} = F\left(\frac{H}{C}, \frac{O}{C}, \frac{N}{C}, \frac{S}{C}\right) \quad (4.4)$$

O poder calorífico inferior do bagaço pode ser calculado pela correlação apresentada por Rein (2007) (Eq. 4.5).

$$PCI_{bag} = 18260(1 - x_z) - 20701x_{ag} - 3114Bx \quad (4.5)$$

A razão beta (β), calculada pela Equação 4.4, estabelece o relacionamento entre a exergia química do combustível em análise e o seu Poder Calorífico Inferior (PCI), mas a Equação 4.6 define o cálculo do parâmetro β em função da sua composição mássica.

$$\beta = \frac{1,0412 + 0,2160\left(\frac{x_{H_2}}{x_C}\right) - 0,2499\left(\frac{x_{O_2}}{x_C}\right)\left[1 + 0,7884\left(\frac{x_{H_2}}{x_C}\right)\right] + 0,0450\left(\frac{x_{N_2}}{x_C}\right)}{1 - 0,3035\left(\frac{x_{O_2}}{x_C}\right)} \quad (4.6)$$

Por fim, a exergia química do bagaço com presença de umidade e baixo teor de cinzas pode, assim, ser calculada a partir da Equação 4.7, que inclui um fator de correção pela presença de enxofre no combustível.

$$b_{q,bag} = (PCI_{bag} + x_{ag} h_{fg})\beta + 9683x_S + b_{q,ag}x_{ag} + b_{q,z}x_z \quad (4.7)$$

Neste estudo consideraram-se composições mássicas em base seca do bagaço e da palha de acordo à Tabela 4.1 com umidades de 50% e 10,05%, respectivamente (PALACIOS-BERECHE, 2011).

Tabela 4.1: Composição mássica em base seca das biomassas usadas como insumos

Componente	Bagaço	Palha
Carbono	49,59%	47,19%
Hidrogênio	7,10%	6,80%
Oxigênio	40,91%	37,81%
Cinzas	2,39%	8,20%

4.3.2. Exergia da solução sacarose-água

O método descrito a seguir parte dos trabalhos de Nebra e Fernández-Parra (2005) quem realizaram uma extensa revisão dos cálculos de propriedades do caldo, considerado como uma solução sacarose-água, visando a proposta de uma metodologia de cálculo da exergia desta solução.

De acordo a Szargut (1988) e Kotas (1995), a exergia da solução sacarose-água pode ser calculada como a soma de três termos:

- A exergia física, que representa a variação da exergia quando o sistema muda do seu estado inicial (T,p) para o estado de referência (T₀, p₀),
- A exergia de mistura, que corresponde à exergia necessária para separar os dois componentes, e
- A exergia química, que representa a mudança no valor da exergia dos componentes puros até o seu equilíbrio final com o ambiente de referência definido previamente.

Sendo estas avaliadas considerando de acordo às seguintes equações respectivamente:

$$b_{f,ssa} = \Delta h_{ssa} - T_0 \Delta s_{ssa} \quad (4.8)$$

$$b_{mis,ssa} = \frac{RT_0}{M_{mis,ssa}} (y_{sac} \ln a_{sac} + y_{ag} \ln a_{ag}) \quad (4.9)$$

$$b_{q,ssa} = y_{sac} b_{q,sac}^{00} + y_{ag} b_{q,ag}^{00} \quad (4.10)$$

Os valores de exergia química padrão da água e da sacarose foram obtidos a partir de valores tabelados em Szargut et al., (1988), uma vez que o mesmo ambiente de referência proposto por estes autores foi adotado nas análises realizadas no presente trabalho.

$$b_{q,sac}^{00} = 6.007.800 (kJ / kmol)$$

$$b_{q,ag}^{00} = 900 (kJ / kmol)$$

No cálculo da exergia da solução sacarose-água em base às Equações 4.8, 4.9 e 4.10, algumas propriedades devem ser conhecidas previamente como a solubilidade, calor específico, entre outras, cujas correlações são desejáveis que estejam em funções de parâmetros conhecidos na indústria como a concentração de sólidos dissolvidos, a pureza da solução e a temperatura.

Solubilidade

A solubilidade da solução sacarose-água pode ser calculada pela correlação de Peacock (1995), onde a temperatura da solução é considerada em °C.

$$x_{ssa,sat} = 63,753 + 0,13542T_{ssa} + 0,0008869T_{ssa}^2 - 2,222 \times 10^{-6}T_{ssa}^3 \quad (4.11)$$

Quando a solução se encontra acima do ponto de solubilidade, uma nova fase aparece composta por cristais de açúcar. Portanto, pode ser calculado um valor médio das propriedades de ambas as fases de acordo à Equação 4.12 que avalia a fração mássica da solução sacarose-água com relação à massa total da mistura de duas fases.

$$z = \frac{100 - x_{sac}}{100 - x_{ssa,sat}} \quad (4.12)$$

Calor específico

Entre as diversas correlações e valores encontrados na literatura para obter o calor específico de soluções sacarose-água, aquela desenvolvida por Janovskij-Archangelskij apud Kadlec et al. (1981) permite o cálculo do calor específico a pressão constante da solução sacarose-água para uma faixa de pureza do caldo de cana entre 55-100% de acordo à Equação 4.13, onde a temperatura avalia-se em °C.

$$c_{p_{ssa}} = 4,1868 - 0,0297x_{ssa} + 4,6 \times 10^{-5}x_{ssa}Pz_{ssa} + 7,5 \times 10^{-5}x_{ssa}T_{ssa} \quad (4.13)$$

Entalpia

A entalpia, a uma pressão dada, pode ser obtida através da Equação 4.14 (GYFTOPOULOS e BERETTA, 1991):

$$h(T, p) = h(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T c_p(T, p) dT \quad (4.14)$$

Integrando a Equação 4.14 em base ao calor específico definido na Equação 4.13, se tem:

$$\Delta h_{ssa} = (4,1868 - 0,0297x_{ssa} + 4,6 \times 10^{-5}x_{ssa}Pz_{ssa})(T_{ssa} - T_0) + 3,75 \times 10^{-5}x_{ssa}(T_{ssa}^2 - T_0^2) \quad (4.14)$$

Para misturas por cima do ponto de solubilidade, um valor médio pode ser obtido, como sugerido por Baloh e Witter (1995), em função da fração mássica, na mesma forma que foi realizada antes para a solubilidade.

$$\Delta h_{mis} = z\Delta h_{ssa,sat} + (1-z)\Delta h_{sac} \quad (4.15)$$

Onde a variação da entalpia da sacarose pura pode ser calculada a partir da Equação 4.16 (REIN, 2007).

$$\Delta h_{sac} = 1,1702(T_{ssa} - T_0) + 0,003414 \frac{(T_{ssa}^2 - T_0^2)}{2} \quad (4.16)$$

Entropia

Como no caso da entalpia, a entropia pode ser obtida através da integração da Equação 4.17 (GYFTOPOULOS e BERETTA, 1991) resultando na expressão 4.18, com validade até os 100 °C, e onde a temperatura encontra-se em K. Acima do ponto de solubilidade a Equação 4.19 pode ser usada considerando o valor médio ponderado com auxílio da Equação 4.12.

$$\Delta s_{ssa} = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T, p)}{T} dT \quad (4.17)$$

$$\Delta s_{ssa} = (4,1868 - 0,05018625x_{ssa} + 4,6 \times 10^{-5} x_{ssa} Pz_{ssa}) \ln\left(\frac{T_{ssa}}{T_0}\right) + 7,5 \times 10^{-5} x_{ssa} (T_{ssa} - T_0) \quad (4.18)$$

$$s_{mis} = z\Delta s_{ssa, sat} + (1 - z)\Delta s_{sac} \quad (4.19)$$

A variação da entropia da sacarose pura é calculada a partir da Equação 4.20 (REIN, 2007).

$$\Delta s_{sac} = -1,1702 \ln\left[\frac{T_{ssa} + 273,15}{T_0 + 273,15}\right] + 0,003414(T_{ssa} - T_0) \quad (4.20)$$

Atividade

O coeficiente de atividade da água pode ser calculado a partir da Equação 4.21 (STARZACK e PEACOCK, 1997) com a temperatura em graus Kelvin. Logo, a atividade da água pode ser calculada utilizando a Equação 4.21.

$$\ln \gamma_{ag} = \frac{-2121,48}{T_{ssa}} y_{sac}^2 (1 - 1,0038 y_{sac} - 0,24653 y_{sac}^2) \quad (4.21)$$

$$a_{ag} = \gamma_{ag} y_{ag} \quad (4.22)$$

No caso do cálculo do coeficiente de atividade da sacarose, Nebra e Fernández-Parra (2005) desenvolveram uma equação utilizando a correlação apresentada por Starzack e Peacock (1997) para o coeficiente de atividade da água e realizando a integração da equação de Gibbs-Duhem para a solução binária sacarose-água (Eq. 4.23).

$$\int_{y_{sac}}^{y_{sac}=y_{sac, sat}} d(\ln a_{sac}) = \int_{y_{sac}}^{y_{sac}=y_{sac, sat}} \frac{y_{ag}}{y_{sac}} d(\ln a_{sac}) \quad (4.23)$$

Os limites da integração correspondem ao estado inicial da solução e a sua máxima solubilidade que corresponde ao estado em que a solução se encontra em equilíbrio com a sacarose pura.

Assim, o valor da atividade da sacarose corresponde ao seu estado puro (ENSINAS, 2008). Desta forma, o coeficiente de atividade da sacarose pura pode ser calculado pelas Equações 4.24 e 4.25 e a atividade da sacarose pela Equação 4.26.

$$\gamma_{sac,sat} = \frac{1}{y_{sac,sat}} \quad (4.24)$$

$$\ln\left(\frac{\gamma_{sac}}{\gamma_{sac,sat}}\right) = \frac{2121,48}{T_{ssa}}(y_{sac} - y_{sac,sat}) \left[\begin{array}{l} 2(y_{sac} - y_{sac,sat}) - 2,5057(y_{sac}^2 - y_{sac,sat}^2) \\ + 0,67509(y_{sac}^3 - y_{sac,sat}^3) \\ + 0,24653(y_{sac}^4 - y_{sac,sat}^4) \end{array} \right] \quad (4.25)$$

$$a_{sac} = \gamma_{sac} y_{sac} \quad (4.26)$$

4.3.3. Exergia da solução etanol - água

A diferença da seção anterior, a exergia total é calculada através da soma das componentes física e química (Eq. 4.27), enquanto a exergia da mistura é obtida junto com a exergia física, considerando a variação dos valores de entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs devido à mistura (MODESTO et al., 2005).

$$b_{tot,sea} = b_{f,sea} + b_{q,sea} \quad (4.27)$$

Exergia física

A exergia física é determinada pela seguinte expressão:

$$b_{f,sea} = [x_{ag}(h_{ag} - h_{0(ag)}) + x_{et}(h_{et} - h_{0(et)}) + h_{sea}] - T_0 [x_{et}(s_{et} - s_{0(et)}) + s_{sea}] \quad (4.28)$$

A entalpia da mistura de etanol e água é calculada de acordo à proposta de Larkin (1975) apud Modesto et al. (2005), com a temperatura em Kelvin:

$$h_{sea} = \frac{y_{et}(1 - y_{et})(a_0 \sqrt{y_{et}} + a_{0,5} \sqrt{y_{et}} + a_{1,5} y_{et}^{1,5} + a_{2,5} y_{et}^{2,5} + a_{4,5} y_{et}^{4,5})}{MM_{sea}} \quad (4.29)$$

onde:

$$\begin{aligned}
 a_0 &= -3,63868 \times 10^5 + 1,83829 \times 10^3 (T_{sea}) - 2,32763 (T_{sea})^2 \\
 a_{0,5} &= -9,25982 \times 10^5 + 4,83586 \times 10^3 (T_{sea}) + 6,37228 (T_{sea})^2 \\
 a_{1,5} &= -14,04894 \times 10^5 + 7,51661 \times 10^3 (T_{sea}) - 10,1128 (T_{sea})^2 \\
 a_{2,5} &= 10,91318 \times 10^5 + 5,89498 \times 10^3 (T_{sea}) + 7,98868 (T_{sea})^2 \\
 a_{4,5} &= -2,79986 \times 10^5 + 1,50557 \times 10^3 (T_{sea}) - 2,03127 (T_{sea})^2
 \end{aligned}$$

A entropia da solução etanol-água pode ser calculada conhecendo a energia livre de Gibbs:

$$s_{sea} = \frac{h_{sea} - g_{sea}}{T_{sea}} \quad (4.30)$$

Por outro lado, a energia livre de Gibbs é avaliada a partir dos valores dos respectivos coeficientes de atividade:

$$g_{sea} = \frac{RT_0}{MM_{sea}} [x_{et} \ln(\gamma_{et}) + x_{ag} \ln(\gamma_a)] \quad (4.31)$$

Finalmente, os coeficientes de atividade podem ser calculados a partir das correlações reportadas por Gmehling et al. (1981) apud Modesto et al. (2005).

$$\gamma_{et} = \exp \left[c_{12} \left(\frac{c_{21} y_{ag}}{c_{12} y_{et} + c_{21} y_{ag}} \right)^2 \right] \quad (4.32)$$

$$\gamma_{ag} = \exp \left[c_{21} \left(\frac{c_{21} y_{et}}{c_{12} y_{et} + c_{21} y_{ag}} \right)^2 \right] \quad (4.33)$$

onde:

$$c_{12} = 1,6877$$

$$c_{21} = 0,9003$$

Exergia química

Por último, a exergia química é calculada como:

$$b_{q,sea} = x_{et} b_{et}^{00} + x_{ag} b_{ag}^{00} \quad (4.34)$$

onde as exergias químicas padrões do etanol e da água são (SZARGUT et al., 1988):

$$b_{q,et}^{00} = 29.470 (kJ / kg)$$

$$b_{q,ag}^{00} = 50 (kJ / kg)$$

4.3.4. Exergia de soluções compostos orgânicos-água

A exergia das soluções formadas por compostos orgânicos e água foi calculada como a soma das exergias física e química:

$$b_{tot,scoa} = b_{f,scoa} + b_{q,scoa} \quad (4.35)$$

Desprezando as componentes cinética e potencial da exergia e considerando que as correntes estão compostas predominantemente de água, a exergia física destes fluxos é determinada pela Equação 4.36.

$$b_{f,scoa} = \Delta h_{ag} - T_0 \Delta s_{ag} \quad (4.36)$$

Enquanto a exergia química destas soluções é calculada através do procedimento estabelecido por Palacios-Bereche et al. (2012), partindo da Equação 4.37, onde o primeiro termo do lado direito, representa a exergia química padrão dos componentes puros, e o segundo, a destruição da exergia devido ao processo de mistura.

$$b_{q,scoa} = \left(1 / MM_{scoa} \right) \left[\sum_{i=1}^n y_i b_{q,i}^{00} + RT_0 \sum_{i=1}^n y_i \ln a_i \right] \quad (4.37)$$

Não obstante, a exergia química de correntes como o vinho, produzido no processo de fermentação; da vinhaça e flegmaça, obtidas nas colunas de destilação; e do licor de pentoses,

obtido no processo de hidrólise enzimática, foi calculada considerando elas como soluções ideais através da Equação 4.38 similar à equação anterior, substituindo a atividade do componente i pela sua fração molar.

Esta consideração foi realizada devido a que essas correntes são muito diluídas e os dados de atividade de alguns dos seus componentes não estão disponíveis na literatura. Além disso, a fração de exergia da mistura é muito pequena em comparação com as exergias químicas padrões dos componentes puros.

$$b_{q,scoa} = (1/MM_{scoa}) \left[\sum_{i=1}^n y_i b_{q,i}^{00} + RT_0 \sum_{i=1}^n y_i \ln y_i \right] \quad (4.38)$$

A exergia química padrão dos componentes puros foi obtida a partir dos dados de Szargut et al. (1988), no entanto, alguns componentes se apresentaram sem dados disponíveis, como o ácido aconítico ($C_6H_6O_6$), furfural ($C_5H_4O_2$), xilose ($C_5H_{10}O_5$), glicerol ($C_3H_8O_3$), e o ácido sulfuroso (H_2SO_3).

Para os casos do ácido aconítico, furfural, glicerol e xilose, a exergia química padrão é calculada de acordo ao procedimento de combustíveis técnicos definido em Szargut et al. (1988), tendo em consideração os valores calóricos líquidos e as proporções atômicas (Eq. 4.39).

$$\begin{aligned} \beta &= 1,0438 + 0,0158 \frac{H}{C} + 0,0813 \frac{O}{C} & \frac{O}{C} \leq 0,5 \\ \beta &= \frac{1,0414 + 0,0177(H/C) - 0,3328(O/C)[1 + 0,05537(H/C)]}{1 - 0,4021(O/C)} & \frac{O}{C} \leq 2 \end{aligned} \quad (4.39)$$

No caso do ácido sulfuroso, a exergia química padrão foi calculada usando a energia livre de Gibbs de formação de acordo à Equação 4.40 (MAHAN e MYERS, 1995).

$$\Delta \tilde{G}^o = -RT \ln K_p \quad (4.40)$$

Especificamente para o ácido sulfuroso, a sua formação a partir de SO_2 e H_2O foi considerada, bem como a dissociação nos seus íons de acordo com os dados da literatura (Eq. 4.41 e 4.42) (MAHAN e MYERS, 1995).



A Tabela 4.2 apresenta os resultados dos cálculos descritos, definindo assim as exergias padrões dos componentes faltantes.

Tabela 4.2: Exergias padrões de componentes químicos

Componente	Fórmula	b_q^{00} (kJ/kg)
Ácido aconítico	C ₆ H ₆ O ₆	11.918
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	26.114
Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	15.746
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	18.134
Ácido sulfuroso	H ₂ SO ₃	3.962

4.3.5. Exergia do biogás

Neste trabalho é considerada a produção de biogás mediante um processo de digestão anaeróbia em um reator UASB a partir dos efluentes gerados durante a hidrólise enzimática como o licor de pentoses, o condensado do vapor flash do pré-tratamento do bagaço, e o efluente da prensagem da torta de lignina.

Primeiramente, para o cálculo da produção biogás é usada a Equação 4.43 tendo como dados o fluxo mássico do afluente bem como a sua Demanda Química de Oxigênio (DQO):

$$\dot{m}_{biogás} = \dot{m}_{af} \times DQO_{af} \times Y_{biogás} \times \eta_{remoção} \times \rho_{biogás} \times FC_{temp} \quad (4.43)$$

Sendo FC_{temp} , o fator de correção pela temperatura de operação em °C (CHERNICHARO, 2007):

$$FC_{temp} = \frac{273,15 + T_{op}}{273,15} \quad (4.44)$$

As principais considerações de operação do reator na produção de biogás são encontradas na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Principais parâmetros de operação na produção de biogás

Parâmetro	Valor	Unidade
Produção de biogás ¹	0,35	L _{biogás} /g DQO _{remov}
Eficiência remoção DQO ¹	70	%
Temperatura operação ¹	55	°C
Fração volumétrica CH ₄ no biogás ²	60	%
Fração volumétrica CO ₂ no biogás ²	40	%
Densidade do biogás	1,178	kg/m ³

¹Dias et al. (2011); ²Elia Neto et al. (2009)

A respeito do cálculo da exergia do biogás é considerada principalmente a sua exergia química. Adicionalmente, ele foi assumido como uma mistura de gases ideais composto exclusivamente de metano e dióxido de carbono com uma composição em base volumétrica de acordo aos dados da Tabela 4.3. Assim, a sua exergia química está definida pela Equação 4.45 (SZARGUT et al., 1988):

$$b_{q,biogás} = y_{CH_4} b_{q,CH_4}^{00} + y_{CO_2} b_{q,CO_2}^{00} + RT_0 (y_{CH_4} \ln y_{CH_4} + y_{CO_2} \ln y_{CO_2}) \quad (4.45)$$

Os valores de exergia química padrão do metano, do dióxido de carbono e da água foram obtidos a partir de valores tabelados em Szargut et al., (1988):

$$b_{q,CH_4}^{00} = 51.839 (kJ / kg)$$

$$b_{q,CO_2}^{00} = 452 (kJ / kg)$$

4.4. A Termoeconomia

A termoeconomia é uma metodologia de análise de sistemas térmicos, que pode ser interpretada como uma derivação ou aprimoramento da análise exergética, que pretende relacionar conceitos da análise exergética e econômica de sistemas, de forma a reunir numa única análise os custos exergéticos e econômicos (ENSINAS, 2008).

Segundo Guallar (1987), a termoeconomia pode ser definida como a análise de sistemas termodinâmicos industriais que consideram a exergia dos fluxos e a valorização econômica destes.

O desenvolvimento da termoeconomia foi iniciado por M. Tribus e R. B. Evans da Universidade de Califórnia (UCLA) e por E. F. Obert and R. A. Gaggioli da Universidade de Wisconsin no final da década de 1950. Tribus e Evans introduziram a palavra termoeconomia quando aplicaram o conceito de exergia para um processo de dessalinização, ideia que foi desenvolvida para atribuir custos aos fluxos exergéticos. E. F. Obert e R. A. Gaggioli aplicaram o custo exergético para a seleção ótima de tubulações de vapor e seus isolantes (ENSINAS, 2008).

Nas décadas seguintes, numerosos trabalhos e metodologias foram desenvolvidos a respeito da termoeconomia, descrevendo racionalmente a distribuição dos custos exergéticos e monetários entre os equipamentos que compõem um sistema térmico. Dessa forma, Modesto (2004) agrupa aqueles esforços em duas vertentes. A primeira, baseada na otimização, estabelece que o uso da exergia justifica-se pela possibilidade de se dividir instalações complexas em partes que possam ser otimizadas separadamente, enquanto, a segunda vertente, usa a alocação dos custos médios dos produtos, externos e internos dos componentes do sistema, satisfazendo alguns objetivos como a determinação dos custos reais dos produtos, proporcionar bases racionais para a fixação dos preços dos produtos e serviços, proporcionar meios para o controle dos gastos e prover informações a partir de quais decisões operacionais possam ser adotadas e avaliadas.

Dentro da primeira vertente encontram-se o trabalhos elaborados por El-Sayed e Evans (1970), com a otimização termoeconômica global de um sistema através da otimização dos seus volumes de controle internos; e o trabalho realizado por Frangopoulos (1983) com a sua metodologia batizada de Análise Funcional Termoeconômica. Na segunda vertente destacam a metodologia, chamada pelos autores, de Teoria do custo exergético (LOZANO e VALERO, 1993) e a metodologia Exergoeconomica proposta por Tsatsaronis e Pisa (1994), as quais consistem na determinação dos fluxos energéticos, exergéticos e dos custos de capital e manutenção para cada unidade.

4.4.1. Teoria do custo exergético

A metodologia da Teoria do custo exergético proposta por Lozano e Valero (1993) propõe a construção de um sistema de equações para a determinação dos custos exergéticos dos fluxos de um sistema em base a um conjunto de quatro postulados descrito a seguir (Cerqueira, 1999)

(P1) Os custos exergéticos e monetários são quantidades conservativas como consequência de suas definições, portanto, permitem a realização de um balanço de custos para cada unidade do sistema analisado.

(P2) Na ausência de informações, o custo exergético unitário de um insumo suprido externamente ao sistema é igual à unidade.

(P3) Todos os custos gerados no processo produtivo devem ser incluídos no custo final dos produtos. Decorrendo numa atribuição de custo zero a todas as perdas.

A proposição 1 permite escrever uma equação de balanço para cada volume de controle considerado, enquanto as proposições 2 e 3 permitem escrever um número de equações igual ao número de fluxos que ingressam ao sistema e ao número de fluxos considerados como perdas. Mas, como em geral, o número de equações estabelecidas até esse ponto, é inferior ao número de fluxos do sistema, as equações obtidas pela aplicação das proposições 1 a 3 não constituem um sistema determinado. Assim, equações adicionais são necessárias e obtidas pela aplicação de duas proposições finais.

(P4a) Se uma parcela ou todo o insumo de uma unidade é a variação da exergia de um fluxo que a atravessa, então o custo exergético unitário do fluxo é constante através da unidade.

(P4b) se o produto de uma unidade é composto por mais de um fluxo, então são iguais os custos exergéticos unitários de cada um destes fluxos.

Na determinação dos custos exergéticos, o balanço é determinado pela Equação 4.43.

$$\sum B_e^* = \sum B_s^* \quad (4.43)$$

Onde o custo exergético B_i^* de um fluxo i é definido como a quantidade de exergia necessária para produzi-lo. Dentro desse contexto, é definido também o custo exergético unitário (k_i), que representa a exergia necessária para produzir uma unidade de exergia do fluxo i como mostrado na Equação 4.44.

$$k_i = \frac{B_i^*}{B_i} \quad (4.44)$$

Já o custo monetário com base exergética, também denominado exergoeconômico, inclui a soma dos custos da exergia utilizada e dos demais custos associados (investimento, operação e manutenção).

Adicionalmente, identificar quais são as irreversibilidades que dão origem ao custo de um produto requer de uma análise mais aprofundada do processo, chamada de processo de formação de custos, cujo estudo é um passo adicional à análise convencional de contabilidade de custos exergéticos.

4.4.2. O processo de formação de custos

O objetivo da Teoria do custo exergético é o de estabelecer as bases teóricas da conservação da energia. Para isso, formula critérios gerais que permitem avaliar a eficiência dos sistemas energéticos e que respondam, de forma racional, qual é o processo de formação do custo dos seus produtos (LOZANO, 2011). Ademais, apesar de o balanço exergético permitir localizar as perdas, muitas vezes precisa-se de uma análise mais detalhada do processo, por exemplo, quantificar e identificar as fontes de perdas e o impacto delas no processo de produção.

Assim, quando se analisa o processo de formação do custo dos fluxos internos e dos produtos de um sistema, a variável relevante é o seu custo exergético que nos informa da quantidade real de exergia utilizada para produzi-los. Esta dependerá tanto da estrutura do sistema (relação funcional entre equipamentos e fluxos) como da qualidade do funcionamento dos equipamentos (eficiência exergética). Uma melhora da estrutura ou da eficiência dos equipamentos implicará sempre em um menor consumo de recursos (LOZANO, 2011).

Em resumo, o importante não é a exergia, B , que pode conter um produto, mas o seu custo exergético, denotado por B^* , que é igual à sua exergia mais as irreversibilidades acumuladas ao longo do processo para obtê-lo (Eq. 4.45).

$$B_i^* = B_i + \sum_{\text{processo}} I_i \quad (4.45)$$

Considerando o processo completo de produção de um produto no equipamento i pode estabelecer-se a seguinte expressão:

$$k_{P,i} = \frac{F_T}{P_i} = \frac{P_i + \sum_{r=1}^i I_r}{P_i} = 1 + \frac{\sum_{r=1}^i I_r}{P_i} \quad (4.46)$$

A qual explica o processo de formação de custo de determinado produto, como a soma da sua exergia e a irreversibilidade em todos os equipamentos envolvidos na sua produção. No caso de não existirem irreversibilidades o custo do produto seria igual ao do recurso inicial. Assim, a formação do custo de um produto ajuda a identificar o impacto do desempenho dos equipamentos de uma forma desagregada.

4.5. Revisão de estudos de análise exergética e de custo exergético na produção de etanol de primeira e segunda geração

Uma das primeiras revisões bibliográficas na matéria foi realizada por Ensinas (2008). O autor relata uma série de trabalhos relacionados tanto a sistemas de produção de açúcar como a plantas de produção combinada de açúcar e etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar.

Ensinas et al. (2007) estudaram a influencia do sistema de extração do caldo no custo exergético dos produtos finais de uma usina que produz açúcar, etanol e eletricidade para venda, comparando o uso de moendas com acionamentos por turbinas a vapor e motores elétricos, assim como a substituição das moendas por difusores. Onde os primeiros requerem mais energia mecânica (16 kWh/t cana contra 9 kWh/t cana), além de os difusores requererem baixas pressões de vapor para aquecer o caldo durante a extração.

Ensinas et al. (2009) avaliaram a geração de irreversibilidade em um processo de produção integrado de açúcar, etanol e eletricidade, recomendando melhorias como a integração térmica do processo e sistemas de cogeração de maior eficiência.

A respeito da determinação dos custos exergéticos na produção etanol de primeira geração, um dos poucos trabalhos desenvolvidos é encontrado em Modesto et al. (2009). Os autores analisaram as possibilidades de diminuir o consumo energético através de uma análise de custos exergéticos, comparando o uso de difusores frente a moendas convencionais, e mediante o uso da tecnologia pinch, verificando após a análise a factibilidade dessas propostas.

Dias et al. (2011) compararam diversas configurações do sistema de cogeração numa destilaria autônoma simulada, procurando melhorias na produção de etanol. Uma integração de processos e uma análise de custo exergético foram avaliadas, demonstrando que o sistema integrado de gaseificação de biomassa e ciclo combinado (BIGCC) conduz a grandes ganhos nos custos exergéticos dos produtos finais, a pesar de esta tecnologia não estar ainda comercialmente disponível.

Pellegrini e Oliveira Jr. (2011) também consideraram o impacto de várias configurações do sistema de cogeração nos custos de produção do açúcar, etanol e eletricidade através de um balanço de custos exergéticos. Considerando produções de açúcar e etanol constantes, o sistema com caldeira de vapor supercrítico e o sistema integrado de gaseificação de biomassa e ciclo combinado (BIGCC) mostraram os maiores ganhos de energia elétrica e menores custos exergéticos nos produtos finais quando comparados com tecnologias como sistemas de turbinas a contrapressão e turbinas de extração-condensação.

A respeito da produção de biocombustíveis de segunda geração a partir de diversas biomassas, alguns autores têm aplicado a análise exergética para a rota termoquímica (PRINS et al. 2005; TALENS et al., 2007; TOCK et al., 2010), enquanto, para a rota bioquímica se destacam os trabalhos desenvolvidos pelo grupo do Centro de Pesquisa para o Desenvolvimento Sustentável em Indústria e Energia (CIDES) da Universidade Industrial de Santander (Colômbia), tendo geralmente como matéria-prima de pesquisa o bagaço da cana-de-açúcar. Entre os seus principais estudos se têm:

- Ojeda e Kafarov (2009) avaliaram a eficiência exergética do processo de hidrólise enzimática em dois tipos de reatores na produção de etanol a partir da palha do milho. O estudo foi simulado no programa ASPEN-HYSIS[®] bem como em outro desenvolvido pelos autores atingindo eficiências na faixa de 64,3% a 72,1%, decorrente das irreversibilidades associadas aos resíduos que não reagiram durante o ataque das enzimas e a outros efeitos inibitórios na reação. A influência da temperatura de operação dos reatores foi também avaliada concluindo que um aumento de 40°C para 50°C implica em aumentos na eficiência exergética.
- Num outro trabalho, Ojeda et al. (2011a) estudaram a análise exergética e de ciclo de vida da produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar considerando quatro rotas diferentes de pré-tratamento com um processo simultâneo de hidrólise enzimática e co-fermentação (SSCF). Os principais resultados do diagnóstico exergético mostraram que apesar do pré-tratamento com organosolv atingir a melhor eficiência exergética (~60%) na etapa de hidrólise enzimática, decorrente de uma maior acessibilidade no ataque enzimático, ele alcança um baixo rendimento (~25%) na fase do pré-tratamento devido à recirculação do solvente. Sendo o melhor caso, para a mesma etapa, o pré-tratamento com explosão a vapor ácido-catalisada (~90%).
- Em Ojeda et al. (2011b), os autores simularam e analisaram três diferentes arranjos para a produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Os resultados mostraram que a maior eficiência exergética do processo apresenta-se na topologia que inclui: pré-tratamento de explosão a vapor, sacarificação simultânea e fermentação (SSF), e desidratação, alcançando um valor de 79,58%. Enquanto, o menor rendimento (73,98%) ocorreu na configuração: pré-tratamento com ácido diluído, processo SSF e desidratação.
- Ojeda et al. (2011c) em base a várias ferramentas computacionais desenvolveram para a produção de etanol de bagaço de cana, uma análise de ciclo de vida, integração de processos e uma avaliação exergética dos processos internos isolados. Neste último caso, para três cenários simulados, encontraram os melhores desempenhos exergéticos em todos os processos quando considerado a explosão a vapor como pré-tratamento, quando comparado com o uso de ácido diluído e o organosolv.

- Outra direção nas pesquisas do grupo é abordada em Ojeda et al. (2011d), onde foi aplicada uma avaliação exergética na produção de etanol de segunda geração a partir de bagaço pré-tratado com ácido diluído. Três cenários foram simulados, considerando a hidrólise e fermentação separadas (SHF), a hidrólise e fermentação simultânea (SSF) e a integração da hidrólise simultânea com co-fermentação (SSFC), sendo o último o mais eficiente do ponto de vista exergético, decorrente da ausência de inibidores gerados nos casos anteriores.

Nos trabalhos de Velásquez-Arredondo (2009) e Velásquez-Arredondo et al. (2012), fazendo uso da análise exergética, foram avaliadas diferentes rotas de produção de biocombustíveis a partir de biomassas como a banana e a cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. Encontrou-se que as maiores irreversibilidades são geradas nos processos onde acontecem reações termoquímicas irreversíveis, especialmente na reação de combustão, a hidrólise e a fermentação.

Por outro lado, Soheli e Jack (2011) avaliaram, sob o conceito de exergia, o processo bioquímico de produção de etanol desenvolvido pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL) dos Estados Unidos a partir de cavacos de madeira (WOOLEY et al., 1999). Os autores encontraram uma eficiência global de segunda lei igual a 34,7%, e em que os principais geradores de irreversibilidade foram a combustão da lignina, para a produção de vapor e eletricidade, e o processo simultâneo de hidrólise enzimática e co-fermentação (SSCF).

Por fim, Bösch et al. (2012) analisaram qual a melhor configuração da produção combinada de etanol, eletricidade, vapor e biogás a partir dos grãos e resíduos da produção do trigo mediante a simulação de cinco cenários, tomando como base de análise a exergia. Os seus resultados mostraram eficiências exergéticas globais da ordem de 70%, e identificaram o processo de produção de biogás como o maior gerador de irreversibilidades. Para a mesma biomassa, Modarresi et al. (2012) avaliaram uma biorrefinaria que produz etanol, metano, calor e eletricidade sujeito às análises pinch e exergética. A análise pinch foi focada na produção de etanol, onde uma rede de trocadores de calor economizou até um 40% de utilidades quentes, enquanto na análise exergética os seus resultados mostraram que a produção de etanol apresenta a maior eficiência exergética decorrente do uso da vinhaça em outros processos, onde pode ser convertida em metano em um digestor anaeróbico e queimada em um sistema de cogeração.

5 AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E DOS EFLUENTES NA PRODUÇÃO INTEGRADA DE ETANOL CONSIDERANDO ALTERNATIVAS DE REÚSO

Visando a estimativa do consumo de água e avaliação do potencial dos efluentes para reúso em uma destilaria autônoma, bem como numa usina integrada com produção de etanol de segunda geração, foi utilizada a simulação desenvolvida em Palacios-Bereche (2011) e Palacios-Bereche et al. (2011). As simulações foram modeladas no software Aspen Plus®, baseadas em dados reais para o caso do processo convencional; em dados experimentais para o caso do processo de segunda geração, e em dados coletados na literatura para ambos os casos. As características básicas consideradas do processo convencional encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros de operação do processo convencional

Parâmetro	Valor
Moagem (t cana/ano)	2.000.000
Moagem horária (t cana/h)	500
Horas de safra (h/ano)	4.000
Produção de bagaço (kg/t cana)	277
Consumo de vapor (kg/t cana)	500,9
Palha processada (kg/t cana)	78
Energia elétrica para autoconsumo (kWh/t cana)	12
Excedente de energia elétrica (kWh/t cana)	42,3
Produção de etanol anidro (L/t cana)	79

É considerada para o caso do processo convencional uma destilaria autônoma de produção de etanol com os processos clássicos, incluindo recepção da cana, sistema de limpeza a seco, preparação e extração do caldo com moenda acionada por turbinas a vapor.

O caldo é tratado física e quimicamente para logo ser uma parte separada e concentrada formando o xarope, sendo depois misturado com a fração restante do caldo formando assim o mosto. O processo é completado com as etapas de fermentação, destilação e desidratação extrativa com monoetilenoglicol (MEG), obtendo finalmente etanol anidro.

No sistema de cogeração foi adotado que 50% da palha, com uma umidade de 10%, é recuperada e conduzida à usina para ser aproveitada para fins energéticos. Uma parte do bagaço é requerida para complementar os requerimentos energéticos nesse sistema para produzir o vapor e eletricidade, necessários nos diferentes processos das operações internas. Excedentes de eletricidade são obtidos também durante a produção, os quais são conduzidos para venda na rede elétrica.

Para a simulação do processo de produção de etanol de segunda geração foi considerada uma destilaria autônoma convencional integrada. O processo inclui, além das etapas clássicas do processo de primeira geração, o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar por explosão a vapor, lavagem dos sólidos, com a consequente separação das pentoses decorrentes da etapa de pré-tratamento, e extraídas por diluição, a hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado e a concentração do licor de glicose diluído, que logo é misturado com o mosto na fermentação do processo convencional para continuar com as subseqüentes etapas de produção de etanol.

Prévio ao processo de hidrólise enzimática, água é adicionada no bagaço pré-tratado visando atingir uma concentração de sólidos não solúveis adequada ao processo de hidrólise. Assim, mudanças no volume da água adicionada permitem desenvolver três casos a serem avaliados: um considerando 5% de conteúdo de sólidos insolúveis, enquanto o segundo e o terceiro, 8% e 10%, respectivamente. Por outro lado, a concentração do licor de glicose é simulada através de dois sistemas: um sistema de evaporação de múltiplo efeito (similar àquele da concentração do caldo) e outro mediante um sistema de separação por membranas. A combinação desses dois métodos de concentração de glicose com os três níveis considerados de conteúdo de sólidos insolúveis gera seis cenários de avaliação, chamados **EV5**, **EV8** e **EV10** para o caso de concentração de glicose por sistema de evaporação; e **ME5**, **ME8** e **ME10**, quando são usadas membranas para o mesmo fim.

De igual forma que na produção de etanol de primeira geração, 50% da palha é recuperada para ser utilizada no sistema de cogeração. Não obstante, para fechar o balanço energético, a torta de lignina, subproduto da hidrólise enzimática, e parte do bagaço devem ser queimados nas caldeiras para satisfazer os requerimentos de vapor e energia elétrica dos processos.

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. Assim, foi considerado que as quantidades de bagaço, torta de lignina e palha, destinadas ao sistema de cogeração, satisfazem as necessidades energéticas do sistema global.

As mudanças nas condições de operação resultam nos valores mostrados na Tabela 5.2, onde as principais características de operação das plantas simuladas para o caso da produção de etanol de segunda geração são representadas.

Tabela 5.2: Parâmetros de operação na produção de etanol de segunda geração

Parâmetro	Valor					
	EV5	EV8	EV10	ME5	ME8	ME10
Consumo de vapor (kg/t cana)	793,2	754,7	742,3	689,8	690	690,2
Bagaço para caldeira (kg/t cana)	147,5	108,3	85,1	61,9	51,6	45,4
Bagaço para hidrólise enzimática (kg/t cana)	110,3	149,5	172,7	195,9	206,2	212,4
Palha processada (kg/t cana)	78	78	78	78	78	78
Torta de lignina para caldeira (kg/t cana)	47,0	68,6	83,0	83,4	94,7	102,1
Energia elétrica para autoconsumo (kWh/t cana)	38,7	38,1	38,0	53,1	45,1	42,2
Excedente de energia elétrica (kWh/t cana)	62,5	54,6	51,3	25,3	32,9	35,7
Produção total de etanol anidro (L/t cana)	86,7	88,1	88,7	92,6	91,5	90,9

A concentração do licor de glicose diluído, produto da hidrólise enzimática, através do sistema de evaporação de múltiplo efeito decorre em um maior consumo de bagaço para produzir o vapor necessário nessa etapa. Deste modo, maiores taxas de vapor e energia elétrica excedente são alcançados nesse cenário quando comparados com o uso de membranas para concentração do licor de glicose.

O maior consumo elétrico no cenário de concentração por membranas, quando comparado com o de concentração por evaporação, é devido ao incremento de bagaço para hidrólise que está sendo processado. No entanto, a redução desse consumo, quando aumentar a concentração de sólidos insolúveis no reator de hidrólise de 5% para 10%, está ligada ao menor volume de licor de glicose tratado.

5.1. Metodologia

A seguir são apresentadas as etapas seguidas com o objetivo de avaliar o impacto da produção integrada de etanol de primeira e segunda geração nos recursos hídricos, bem como identificar o potencial de redução dos novos consumos de água na fase industrial, visando assim atingir a mínima captação externa de água por parte da usina.

Passo 1. Avaliação do consumo de água que requer cada um dos processos internos da usina com os circuitos abertos. É dizer, não é considerado o reúso dos efluentes, assim são identificados os maiores consumidores de água.

Passo 2. Avaliação do impacto na captação de água, considerando o fechamento de circuitos onde os processos o permitam. Determinação das captações de água sem considerar ainda o reúso de efluentes.

Passo 3. Identificação dos efluentes que apresentam algum potencial para o seu reúso, seja diretamente, ou de forma indireta através de um tratamento prévio.

Passo 4. Finalmente das captações de água calculadas no Passo 2 são descontados os volumes dos efluentes com potencial para reúso do Passo 3, atingindo assim, a captação mínima que teria a planta no caso de aproveitar ao máximo os seus efluentes, sem considerar a vinhaça.

5.2. Consumo de água na produção de etanol

A primeira etapa da avaliação constitui-se na identificação dos processos dentro da usina que consomem água e os volumes dos respectivos fluxos mássicos, considerando eles em circuito aberto dentro dos respectivos processos, ou seja, sem o reaproveitamento dos seus efluentes.

5.2.1. Etanol de primeira geração

A avaliação do consumo de água na destilaria autônoma simulada é apresentada na Tabela 5.3, na qual um valor de 13,68 m³/t cana foi atingido, que é menor aos 15 m³/t cana reportado por Elia Neto (2008) para o mesmo produto. A principal diferença decorre da adoção de um sistema de limpeza a seco da cana-de-açúcar, o qual consome menores quantidades de água quando

comparado a um sistema de lavagem de cana com água. Outra razão é pela consideração de condensadores barométricos na concentração do caldo em vez de condensadores multijato. Pode-se observar que as maiores necessidades de água encontram-se na água utilizada nos condensadores das colunas de destilação e desidratação, respondendo por pouco mais do 31% do consumo total, seguidos pela água necessária para o resfriamento do mosto e das dornas no sistema de fermentação, com 27% e 15% respectivamente.

Tabela 5.3: Usos de água na destilaria autônoma considerando circuito aberto – Caso Base

Processo	Usos de água	L/t cana	%
Sistema de Preparação e Extração	Embebição	300	2,2%
	Resfriamento de mancais	50	0,4%
	Resfriamento do óleo de lubrificação	400	2,9%
Tratamento do caldo	Preparo do leite de cal (calagem)	8	0,1%
	Condensador do filtro rotativo	214	1,6%
	Lavagem da torta do filtro	30	0,2%
	Preparo do polímero (decantação)	15	0,1%
Concentração do caldo	Condensador de evaporação do caldo	619	4,5%
Fermentação	Resfriamento do mosto	3.741	27,3%
	Resfriamento das dornas	2.000	14,6%
	Diluição do fermento (preparo do pé-de-cuba)	141	1,0%
	Lavagem dos gases CO ₂ da fermentação	27	0,2%
Destilação	Condensador da coluna de Destilação	2.606	19,0%
	Condensador da coluna de Retificação	815	6,0%
Desidratação	Condensador da coluna Extrativa	667	4,9%
	Condensador da coluna de Recuperação	108	0,8%
	Resfriamento do solvente	65	0,5%
	Resfriamento do Etanol Anidro	91	0,7%
Sistema de cogeração	Consumo de água na caldeira	501	3,7%
	Resfriamento dos turbogeradores	200	1,5%
	Lavagem de gases da caldeira	1.002	7,3%
Outros	Limpezas gerais	50	0,4%
	Usos potáveis	30	0,2%
TOTAL		13.680	

No sistema de cogeração, os volumes de a água para lavagem dos gases da caldeira e da água para caldeira, encontram-se na relação de dois a um, sendo responsáveis por uma grande captação de água quando não fechados os seus circuitos.

Em resumo, os maiores processos que consomem água são os circuitos de resfriamento, portanto, uma primeira ação para economizar a captação de água seria o fechamento deles, devido a que o alto consumo de água afeta drasticamente aos recursos hídricos.

5.2.2. Etanol de primeira e segunda geração

O processo de produção de etanol de segunda geração implica um maior consumo de água decorrente do seu uso nos processos de hidrólise enzimática e durante a lavagem do bagaço pré-tratado para remoção das pentoses. Além disso, a maior quantidade de mosto gerado a ser fermentado incrementa o consumo de água para o resfriamento do primeiro bem como para o resfriamento das dornas na etapa de fermentação.

Concentração do licor de glicose a través do sistema de evaporação de múltiplo efeito

Quando considerada a concentração do licor de glicose por um sistema de evaporação, se obtém que a média do consumo total dos três casos EV5, EV8 e EV10 é significativamente maior àquele consumo do processo padrão em aproximadamente 72% (Figura 5.1).

Na Figura 5.1 é mostrado o perfil de consumo hídrico, no qual o processo de fermentação responde por uma significativa parcela do consumo total, com uma média de 18% para o processo de resfriamento do mosto, e uma média de 20% para o resfriamento das dornas de fermentação decorrente dos maiores volumes de mosto a serem tratados. Em consequência disto, as etapas de destilação e desidratação também apresentam altos consumos com uma média de 20% do consumo total. Já os processos de concentração do caldo e do licor de glicose respondem entre 15% a 21% do consumo, fundamentalmente devido a água necessária nos condensadores barométricos dos sistemas de evaporação. Sendo assim que as quatro demandas descritas representam 75% do consumo total de água da usina integrada. Uma descrição detalhada dos fluxos pode ser encontrada na Tabela A.1 do Apêndice A.

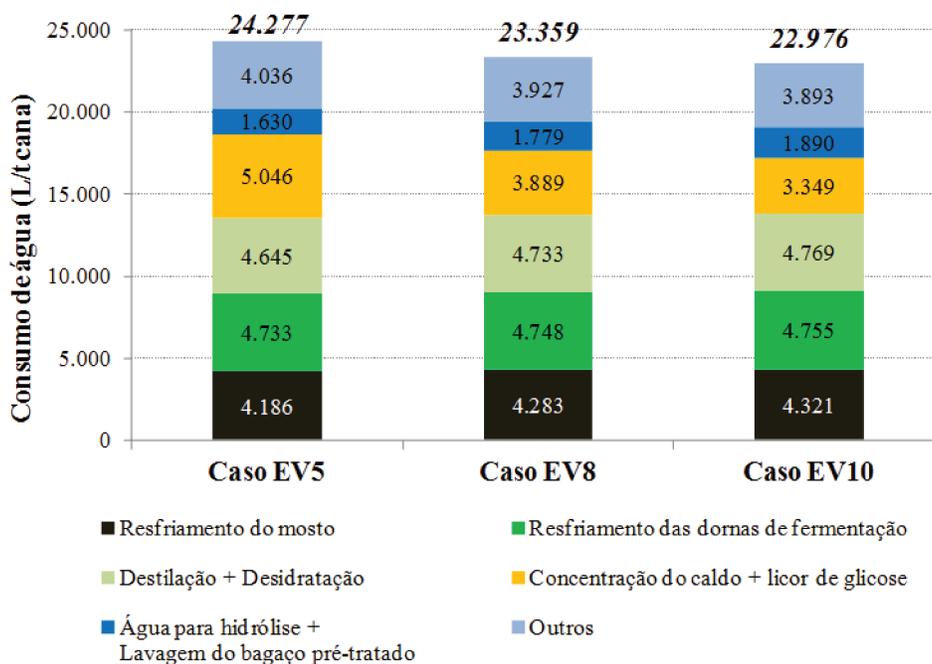


Figura 5.1: Consumo de água na produção de etanol de segunda geração com concentração do licor de glicose via sistema de evaporação de múltiplo efeito considerando circuito aberto

Concentração do licor de glicose a través do sistema de separação por membranas

No caso da concentração do licor de glicose através do sistema de membranas, é atingida uma demanda média total de 21,15 m³/t cana. A Figura 5.2 descreve que o perfil do consumo de água não muda, sendo a etapa de fermentação o principal consumidor de água, com uma média de 21% para o resfriamento do mosto e de 23% para o resfriamento das dornas de fermentação. Da mesma forma, a demanda de água nos condensadores das colunas de destilação e desidratação representa uma parcela considerável com uma média de 23%.

Um maior consumo global no caso anterior é alcançado devido a que existe um requerimento adicional de água para o condensador barométrico do sistema de evaporação, o qual penaliza o consumo entre 2.730 e 4.430 litros de água por tonelada de cana processada. Maiores detalhes dos fluxos mássicos de água são apresentados na Tabela A.2 do Apêndice A.

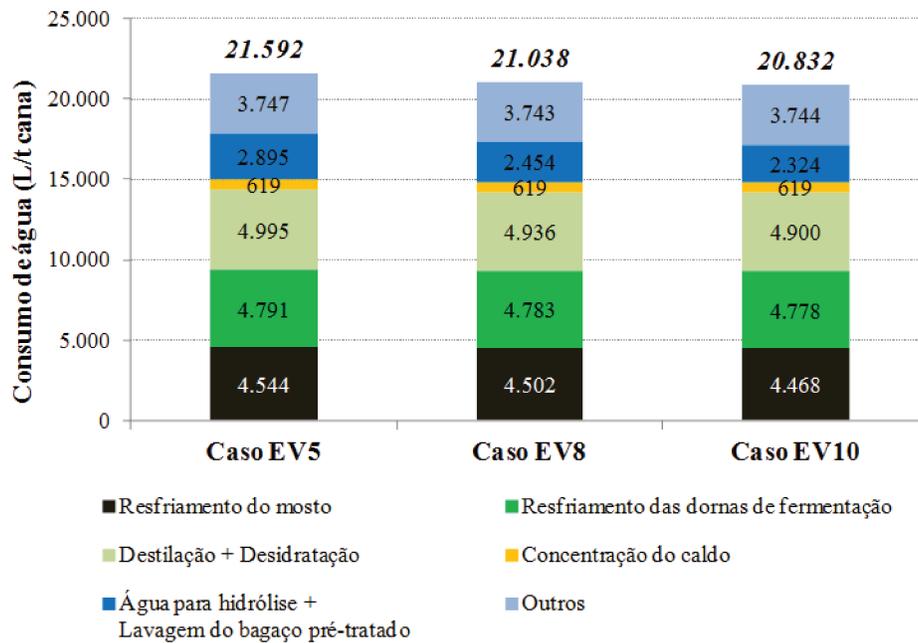


Figura 5.2: Consumo de água na produção de etanol de segunda geração com concentração do licor de glicose mediante sistema de membranas considerando circuito aberto

Por fim, de igual forma que na produção convencional, o fechamento dos circuitos de resfriamento, em torres de resfriamento ou em lagoas de aspersão, bem como o fechamento dos circuitos de água para caldeira e da água para lavagem dos gases da caldeira, apresentam-se como opções de grande potencial para a redução da captação de água, sendo, portanto mandatórias.

5.3. Economia da água através do fechamento de circuitos

A grande demanda de água no processo fez que as usinas brasileiras considerassem o uso de circuitos fechados dentro dos processos de maior demanda, seja mediante o tratamento dos efluentes (regeneração) ou com o reúso direto dos mesmos, visando a redução da captação de água externa. Assim, como segunda etapa foi considerada nesta análise a recirculação da água em circuito fechado os sistemas citados previamente.

Nas torres de resfriamento e nas lagoas de aspersão tem-se uma troca de calor e de massa entre o ar e a água, segundo as temperaturas e umidades relativas do ambiente. Por um lado, se a temperatura do ar for mais baixa que a da água, o ar absorve, por convecção, uma parte do calor sensível da água. Já, se a umidade do ar que circula, for inferior à do ar que está na camada limite

que se forma em contato com a lâmina de água, o primeiro absorve calor latente por evaporação da água. Em ambos os casos há absorção de calor e, portanto, resfriamento da água. Assim, as perdas por evaporação estão sujeitas às leis físicas, dependendo das cargas e das condições do clima (TORREIRA, 2002). Especificamente, nas torres de resfriamento, as perdas de água encontram-se na faixa de 2% a 3,5% (HUGOT, 1986; PIZAIA et al., 1999).

No caso das lagoas de aspersão acontecem perdas, não somente pela evaporação, mas pelo arrasto exercido pelo vento sobre as gotas de água (SEN, 2005). Hugot (1986) estima uma perda de água total para este tipo de resfriamento na faixa de 3%-5%.

A lavagem dos gases de combustão das caldeiras é feita para a diminuição da emissão de poluentes, consumindo em média uma quantidade de água de 1,75 m³ por tonelada de vapor gerado na caldeira (PIZAIA et al., 1999). Normalmente, as águas do lavador dos gases da caldeira são mantidas em circuito fechado, requerendo decantação ou flotação do material suspenso (ELIA NETO, 2009). O sistema requer água de reposição, devido principalmente às purgas necessárias estimadas em 5% para a desconcentração do material mais fino não decantado (PIZAIA et al., 1999) bem como pelas perdas por evaporação durante o resfriamento dos gases.

A respeito das purgas da caldeira, Elia Neto (2009) estima uma taxa de 3% sobre o vapor total utilizado, enquanto Pizaia et al. (1999) apresentam um valor de 4% para esse fluxo, o qual irá compor parte dos efluentes.

A Tabela 5.4 mostra as porcentagens de perdas e purgas médias nos circuitos fechados adotados no presente trabalho. De modo a exemplificar a operação com o fechamento dos circuitos de água descritos, na Figura 5.3 é apresentado o diagrama da usina integrada com concentração do licor de glicose por sistema de evaporação considerando aquele fechamento.

Tabela 5.4: Perdas de água nos circuitos fechados

Circuito Fechado	Perdas de água (%)
Torres de Resfriamento	3%
Lagoas de Resfriamento	4%
Lavador dos gases da caldeira	5%
Purgas da caldeira	4%

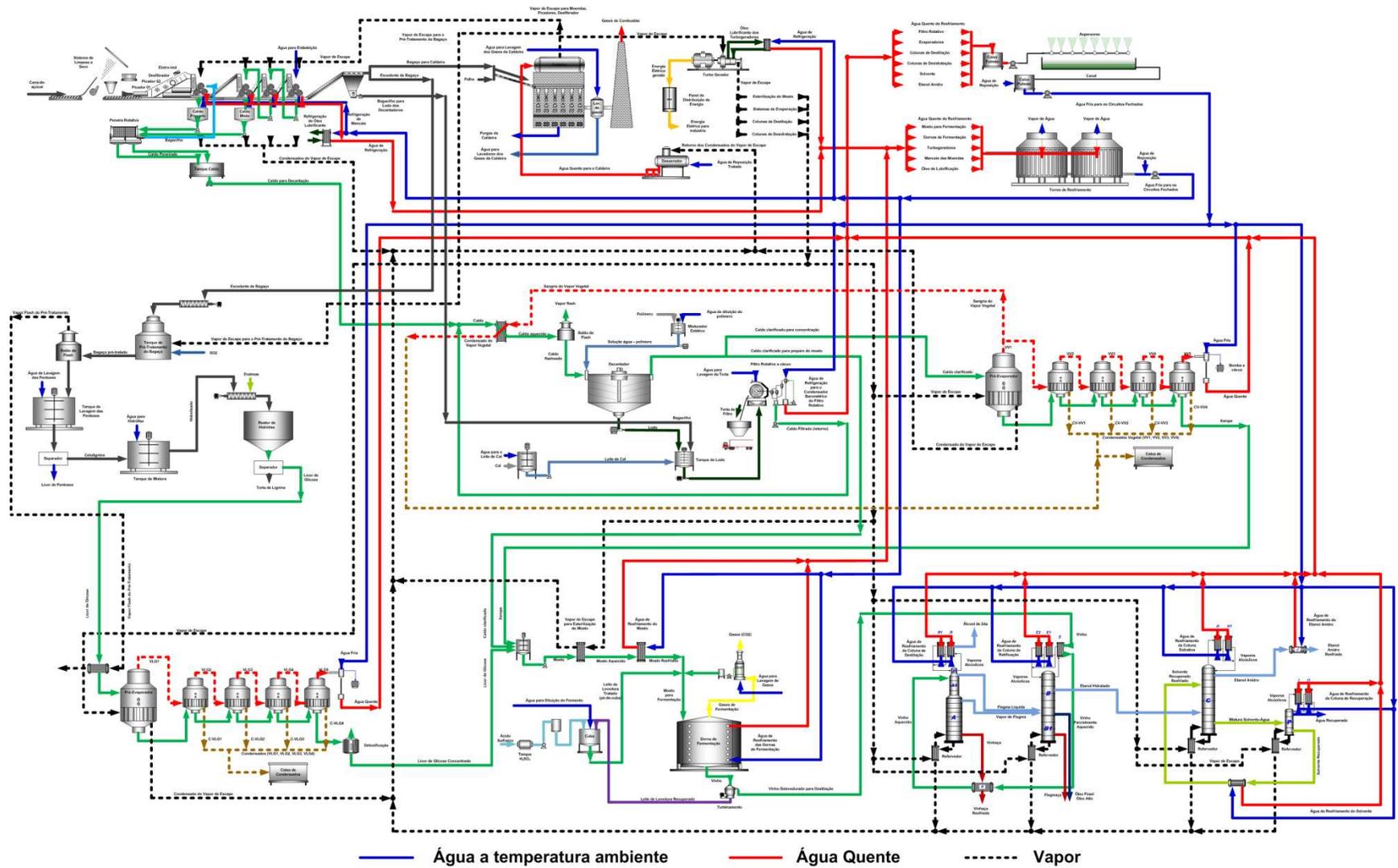


Figura 5.3: Diagrama do processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração considerando o fechamento dos circuitos de resfriamento

5.3.1. Etanol de primeira geração

Na Tabela 5.5 é apresentada a captação de água necessária para o caso de uma destilaria autônoma, atingindo neste caso uma captação total igual 1,07 m³/t cana, com uma economia de mais de 90% em volume de água.

Tabela 5.5: Captação de água na destilaria autônoma com o fechamento de circuitos

Processo	Captação de água por processo	L/t cana	%
Sistema de	Embebição	300	28,0%
Preparo e Extração	Reposição de Resfriamento de mancais	1	0,1%
	Reposição de Resfriamento do óleo de lubrificação	12	1,1%
Tratamento do caldo	Preparo do leite de cal (calagem)	8	0,7%
	Reposição do Condensador do Filtro Rotativo	9	0,8%
	Lavagem da torta do filtro	30	2,8%
	Preparo do polímero (decantação)	15	1,4%
Concentração do caldo	Reposição do Condensador de Evaporação do caldo	25	2,3%
Fermentação	Reposição de Resfriamento do mosto	112	10,5%
	Reposição do Resfriamento das dornas	60	5,6%
	Diluição do fermento (preparo do pé-de-cuba)	141	13,2%
	Lavagem dos gases CO ₂ da fermentação	27	2,5%
Destilação	Reposição do Condensador de Destilação	104	9,7%
	Reposição do Condensador de Retificação	33	3,0%
Desidratação	Reposição do Condensador da Coluna Extrativa	27	2,5%
	Reposição do Condensador da Coluna de Recuperação	4	0,4%
	Reposição de Resfriamento do Solvente	3	0,2%
	Reposição de Resfriamento do Etanol Anidro	4	0,3%
Sistema de cogeração	Reposição de água na caldeira	20	1,9%
	Reposição de Resfriamento dos turbogeradores	6	0,6%
	Reposição de Lavagem de gases da caldeira	50	4,7%
Outros	Limpezas gerais	50	4,6%
	Usos potáveis	30	2,8%
TOTAL		1.070	

5.3.2. Etanol de primeira e segunda geração

Nesse caso, devido a que os consumos de água na fase de hidrólise enzimática, tanto para a lavagem do bagaço pré-tratado como para o reator de hidrólise, não apresentam um circuito fechado, eles respondem por uma boa parcela da captação total de água da planta.

Concentração do licor de glicose através do sistema de evaporação de múltiplo efeito

A Figura 5.4 apresenta o grande impacto do fechamento dos circuitos baseado em dados da Tabela A.3 no Apêndice A. Quando comparados os volumes dos consumos totais de água em circuito aberto com as captações de água em circuito fechado, pode-se verificar uma redução significativa média de 87% e um volume de captação médio de 3.154 L/t cana.

Dentro da nova estrutura, a participação da água para a lavagem do bagaço pré-tratado com separação das pentoses é significativa, com um 29%, 38% e 43% para os casos EV5, EV8 e EV10 respectivamente, água que pode ser recuperada no licor de pentoses posteriormente. O alto consumo parte principalmente do fato de ter considerado uma demanda de 15 litros de água por kg de bagaço seco pré-tratado, de acordo a recomendações laboratoriais (PALACIOS-BERECHE, 2011), mas a definição do volume de água requerido para esse processo ainda encontra-se em fases de teste podendo diminuir no futuro com o desenvolvimento de técnicas mais eficientes do ponto do consumo de recursos hídricos. Por exemplo, Rossell apud Palacios-Bereche (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. De igual forma Kochergin e Miller (2011) demonstraram que podem ser considerados volumes de água da ordem de 5 a 6 litros por kg de bagaço pré-tratado para atingir uma adequada eficiência de remoção de compostos inibidores.

Como segunda corrente consumidora, o fluxo de água para a hidrólise enzimática responde por 24%, 18% e 15% para os mesmos casos, usada para atingir as baixas concentrações de sólidos necessárias no reator de hidrólise. Essa corrente de água pode ser recuperada no processo de concentração do licor de glicose. Já a razão do aumento de água para lavagem do bagaço pré-tratado quando aumenta a concentração de sólidos no reator de hidrólise é devido ao aumento do bagaço disponível para hidrólise em mais de 50% entre os casos EV5 e EV10 (Tabela 5.2). De

igual forma, a redução da água para o reator de hidrólise está ligada ao fato de se precisar um menor volume dela para alcançar maiores concentrações de sólidos.

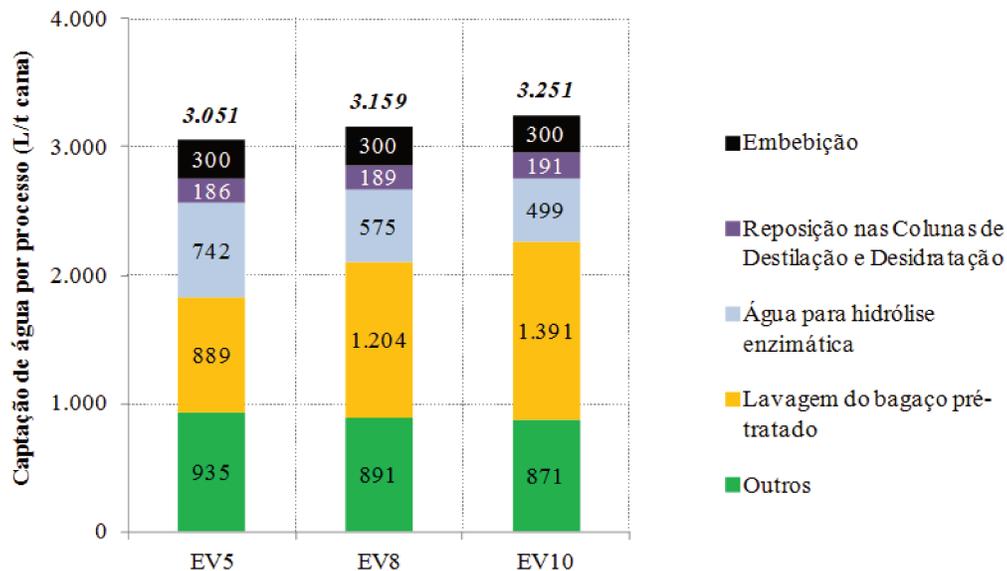


Figura 5.4: Captação de água por processo na produção de etanol de segunda geração com concentração de licor de glicose via sistema de evaporação de múltiplo efeito com o fechamento de circuitos

Concentração do licor de glicose através do sistema de separação por membranas

Quando avaliado o fechamento de circuitos na usina integrada com concentração de glicose por sistema de membranas obtém-se a Figura 5.5, com base nos dados da Tabela A.4 do Apêndice A, na qual se observa que ao igual que no caso de concentração por evaporação, é atingida uma redução média na captação de água da ordem de 82%. A composição dos fluxos mostra que a lavagem do bagaço pré-tratado segue respondendo pela maior captação de água dentro do processo da usina integrada, com uma participação de 38%, 45% e 48% do consumo total.

O segundo fluxo de maior significância é a água para a hidrólise, sendo as suas participações da ordem de 32%, 21% e 17% nos casos ME5, ME8 e ME10, sendo aqueles fluxos recuperados no permeado do processo de separação por membranas.

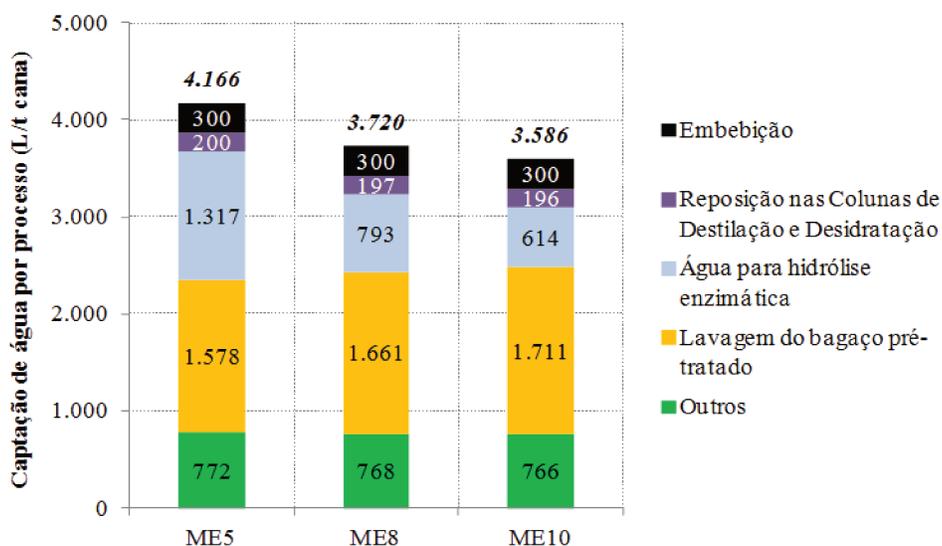


Figura 5.5: Captação de água por processo na produção de etanol de segunda geração com concentração de licor de glicose por sistema de membranas com o fechamento de circuitos

A diferença do caso anterior, maiores volumes de água para lavagem do bagaço pré-tratado são necessários para cobrir as maiores quantidades desta biomassa destinada ao processo de hidrólise. Ademais, significativas quedas na água para hidrólise enzimática estão ligadas ao mesmo motivo: um aumento do bagaço leva a menores requerimentos de água para atingir altas concentrações de sólidos no reator de hidrólise.

5.4. Avaliação dos efluentes para reúso

No terceiro passo, as correntes que apresentam algum potencial de reúso dentro da usina foram identificadas, as que podendo ser usadas diretamente ou através de um tratamento adequado, ajudam a suprir parte do consumo global de água da usina.

5.4.1. Etanol de primeira geração

A Figura 5.6 apresenta as correntes de reúso na destilaria autônoma, onde é observado que os condensados do vapor vegetal do processo de concentração do caldo respondem pela maior parte do total de reúso com um 68% dos 332 L/t cana disponíveis.

Os condensados podem ser recuperados e utilizados em processos que requerem uma demanda de água com temperaturas da ordem de 50 °C a 80 °C como água para embebição e na etapa do tratamento do caldo. A origem deles deriva principalmente da água adicionada durante a embebição bem como da água contida na cana-de-açúcar.

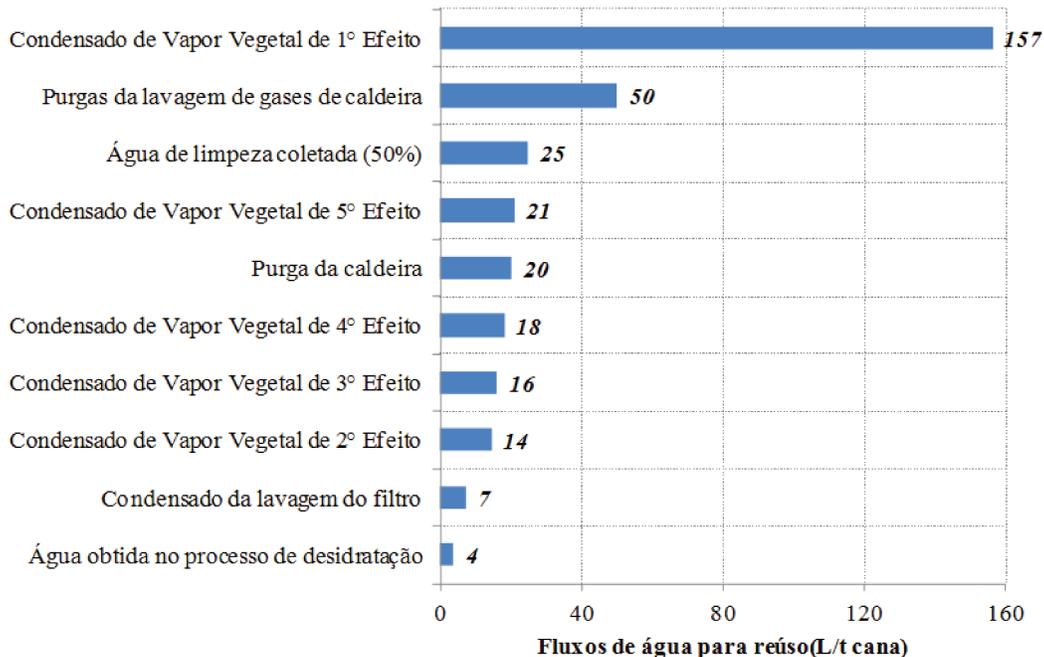


Figura 5.6: Potenciais efluentes para reúso na produção de etanol de primeira geração

5.4.2. Etanol de primeira e segunda geração

No processo de segunda geração, novos efluentes decorrentes do uso da lavagem de bagaço pré-tratado e da hidrólise do bagaço se apresentam como oportunidades para o reúso dentro da usina considerando tratamentos adequados para sua reutilização.

Concentração do licor de glicose a través do sistema de evaporação de múltiplo efeito

Visando entender a relação e o comportamento dos fluxos imersos na produção do licor de glicose a partir do bagaço de cana-de-açúcar, foi desenhada em base aos dados do caso EV5 a Figura 5.7, a qual apresenta os fluxos separados nas suas duas fases líquida (água) e sólida, de tal forma de conhecer principalmente o destino da água após atravessar cada um dos processos produtivos.

O bagaço excedente do sistema de cogeração com uma umidade de 50% é pré-tratado através da explosão a vapor, num processo, onde uma fração do vapor em fase líquida acompanha ao bagaço pré-tratado, enquanto a outra é recuperada como vapor flash. Para a remoção de xiloses é adicionada água, a qual pode ser recuperada no licor de pentoses.

Na etapa da hidrólise, o licor de glicose produzido está acompanhado fundamentalmente pela água adicionada no reator de hidrólise para atingir a concentração de sólidos insolúveis desejada. Aquela água pode ser recuperada mais a frente com os condensados durante a concentração do licor de glicose.

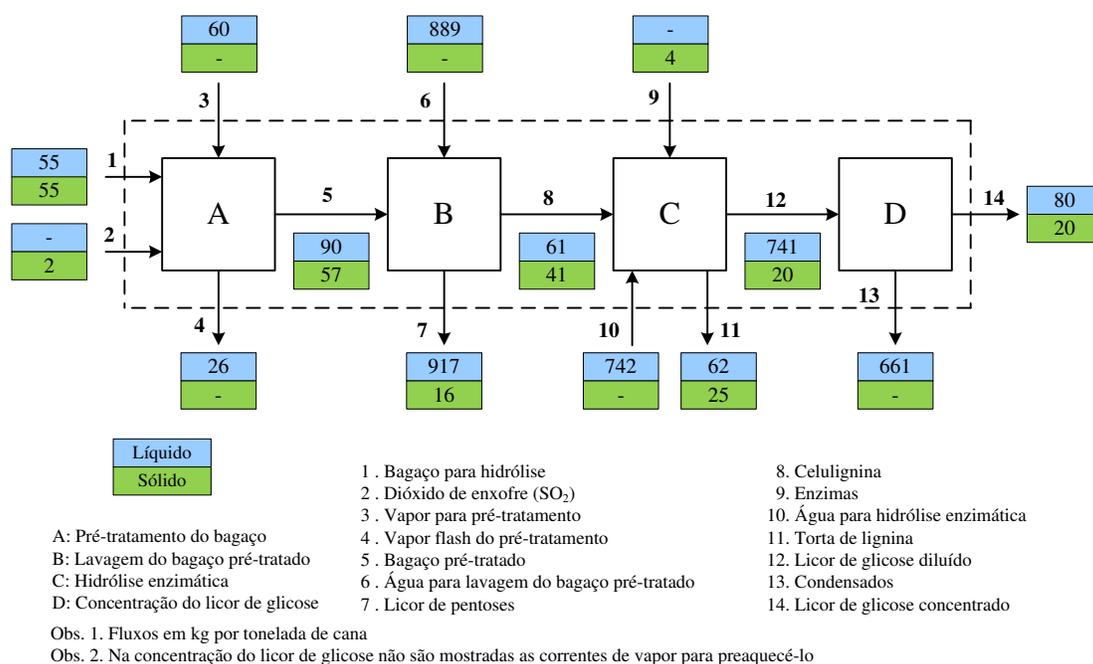


Figura 5.7: Distribuição da água dentro dos principais fluxos na produção de etanol de segunda geração

Portanto, o fluxo do licor de pentoses se apresenta como um potencial fluxo disponível para reúso dentro da usina, devido a que carrega um alto conteúdo de água, considerando previamente a produção de biogás decorrente da sua composição orgânica. O licor de pentoses responde por 45%, 57% e 63% do potencial total de reúso, para os casos EV5, EV8 e EV10 respectivamente (Figura 5.8). Uma segunda corrente deriva dos condensados de vapor vegetal do licor de glicose (24%), os quais carregam a água adicionada no reator de hidrólise enzimática.

Do mesmo modo, outro efluente para reúso está formado pelos condensados da concentração do caldo (11%), representando essas três correntes quase 90% do potencial total para reúso. Além desse fluxo, o vapor flash do pré-tratamento, pode ser condensado e aproveitado, mas tratado previamente devido a que carrega uma serie de compostos químicos tóxicos formados no pré-tratamento.

Por outro lado, como a torta de lignina, é considerada como combustível na caldeira, ela é levada a um processo de desaguamento através de prensas. A água obtida nesse processo pode ser reutilizada também sob um tratamento de purificação adequado. Na Tabela A.5 do Apêndice A são mostrados os valores detalhados dos fluxos mássicos para os casos avaliados.

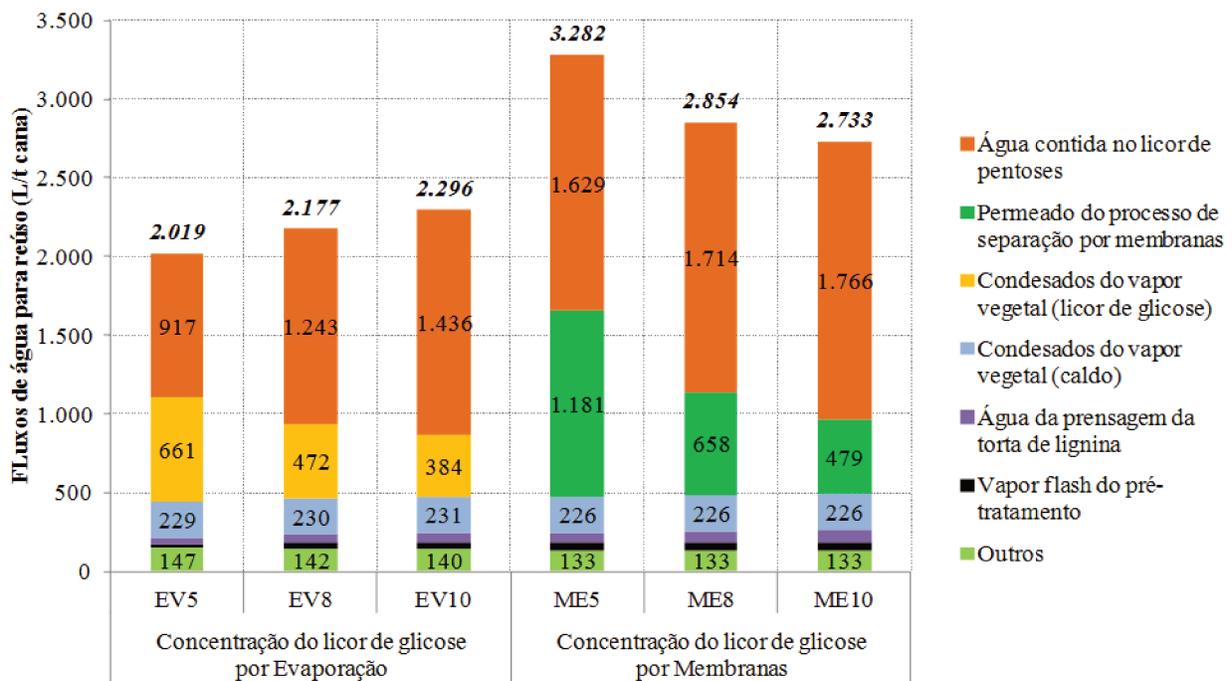


Figura 5.8: Potenciais fluxos de água para reúso na produção de etanol de segunda geração

Concentração do licor de glicose a través do sistema de separação por membranas

Ao igual que no caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação, o licor de pentoses representa um grande potencial dentro do volume total de correntes disponíveis para reúso, respondendo por um 50%, 60% e 65% dos potenciais totais dos casos ME5, ME8 e ME10, respectivamente (Figura 5.8).

O permeado do processo de membranas se apresenta também como uma segunda corrente disponível com uma média de 26% do volume total. Dentro das correntes restantes, os condensados da evaporação do caldo com um 8% do potencial total são os maiores fluxos disponíveis dentro desse grupo. Maiores detalhes dos valores desagregados da Figura 5.8 são apresentados na Tabela A.6 do Apêndice A.

5.4.3. O potencial da vinhaça

Embora a concentração da vinhaça seja uma prática utilizada em algumas usinas, a fim de reduzir os custos de transporte para transportá-la aos campos e se beneficiar da água reusada, não é atualmente considerada uma prática comum. Assim, a água contida na vinhaça não foi medida neste trabalho seguindo essa tendência, mas a modo de exemplo de como seria o impacto de reutilizar a água de vinhaça, foram adicionados aos volumes dos efluentes considerados para reúso, os volumes de vinhaça gerados em cada caso (Figura 5.9). Assim, se forem considerados aqueles volumes totais para reúso, pode se obter valores, inclusive, negativos na captação global de água (Tabela 5.6), que representariam excedentes de água na produção de etanol. Este achado faz correspondência ao modelo da usina exportadora de água da empresa de equipamentos DEDINI (OLIVEIRO et al., 2010; MANTELATTO et al.; 2011). Porém, o principal limitante na escolha dessa estratégia de operação é o custo de investimento para essa classe de empreendimentos.

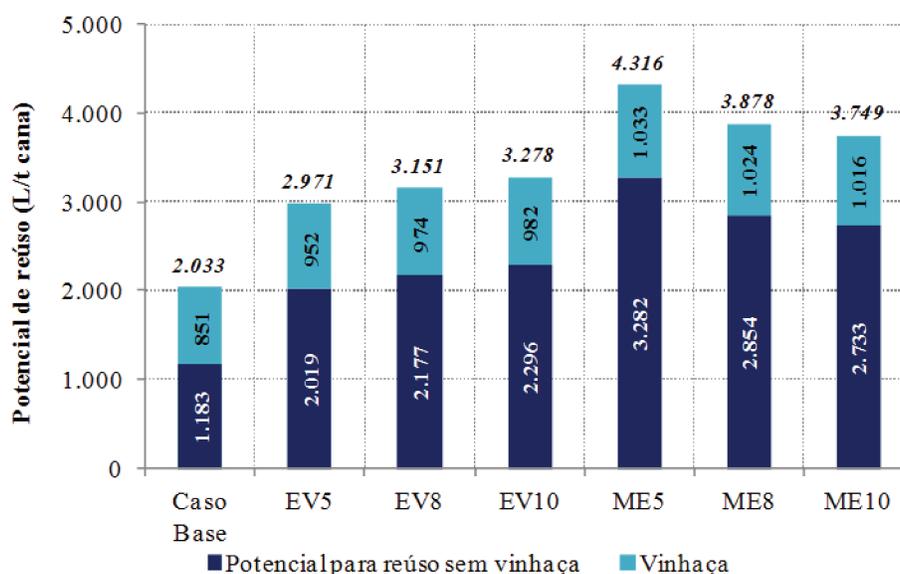


Figura 5.9: Potencial de reúso de água considerando o uso da vinhaça

Tabela 5.6: Captação de água quando considerado o reúso da água total contida na vinhaça

Caso	Captação água (L/t cana)
Base	-113
EV5	80
EV8	9
EV10	-27
ME5	-149
ME8	-158
ME10	-163

5.5. Mínima captação de água

Finalmente, em uma quarta etapa, os volumes dos efluentes identificados com potencial de reúso foram descontados das captações de água com fechamento de circuitos para cada cenário simulado, resultando na mínima captação de água para suprir o déficit da usina. Assim, para o caso de produção de etanol de primeira geração, do volume de captação de água com fechamento de circuitos (Tabela 5.5) é subtraído o volume respectivo de água para reúso (Figura 5.6) obtendo o mínimo volume a ser captado para aquele caso.

De igual forma, no caso da produção integrada de etanol de primeira e segunda geração, das captações totais sem fechamento de circuitos (Figura 5.4 e 5.5) são abatidos os potenciais volumes de água para reúso (Figura 5.8), sendo os resultados todos desta avaliação resumidos na Figura 5.10.

Encontra-se, portanto, que a destilaria autônoma simulada cumpre com os requerimentos ambientais estabelecidos no estado de São Paulo, com um limite máximo de 1 m³/t cana. Além disso, comprova-se a factibilidade hídrica, dada as considerações legais existentes no setor sucroalcooleiro brasileiro para o caso da produção de etanol de segunda geração sob os cenários simulados, onde apesar de as captações mínimas de água atingirem valores muito próximos do limite estabelecido, elas são menores, a exceção do caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação para uma concentração de sólidos insolúveis de 5% na etapa de hidrólise, onde esse limite é violado.

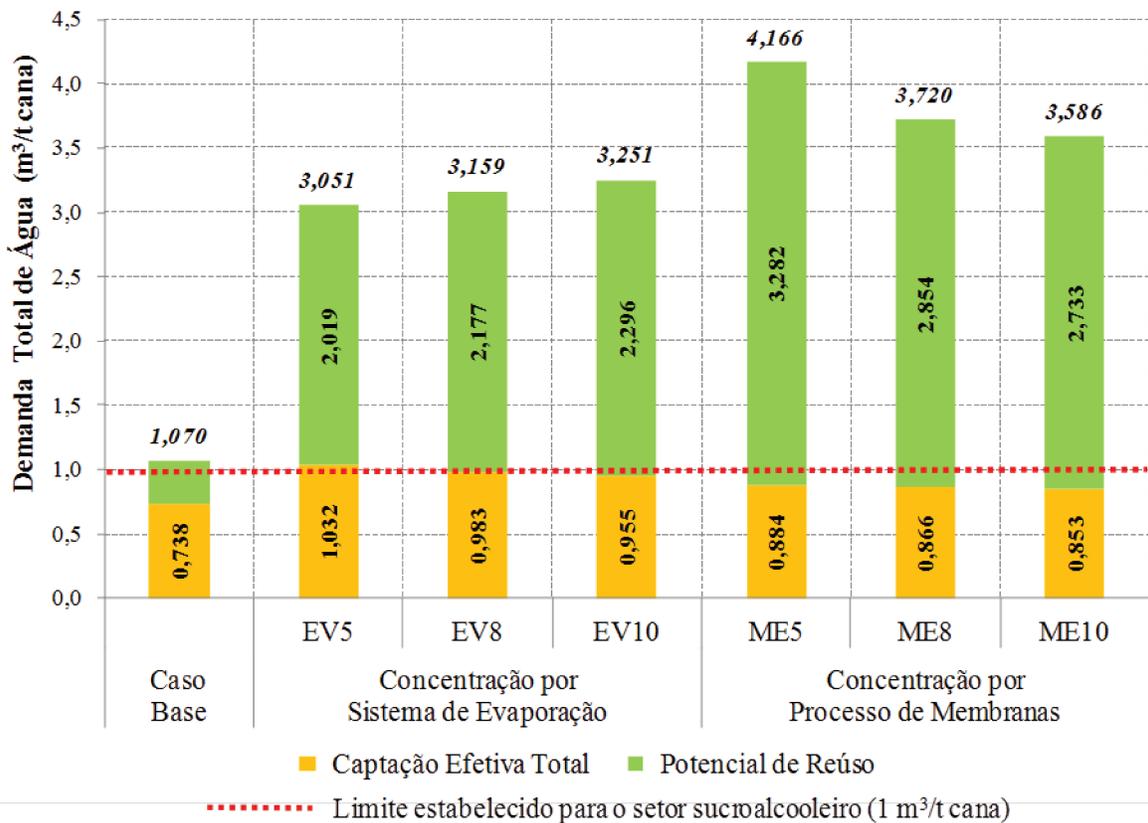


Figura 5.10: Captação efetiva total de água para cada cenário avaliado

Não obstante, é necessário comentar que nesta análise foi considerado que são recuperados os volumes totais dos efluentes, sem considerar perdas quando os efluentes são tratados por processos físico, químicos ou biológicos. Portanto, é de esperar que sejam alcançados valores maiores dos mostrados na média de 5% a 10% decorrentes das eficiências dos tratamentos de purificação dos efluentes.

Contudo, futuras análises devem discutir os novos desafios de políticas regulatórias nos diferentes organismos públicos e privados como na ANA, CONAMA, ÚNICA, entre outros, frente à inserção de processos de produção de etanol de segunda geração nas usinas convencionais. Assim, dever-se-á considerar uma maior flexibilidade para cima nos limites atuais estabelecidos de captação de água, fundamentado basicamente na maior produção de etanol para uma mesma área de cana-de-açúcar cultivada.

Por outro lado, neste trabalho, uma faixa entre 9 a 12 litros de água por litro de etanol produzido foi atingida dependendo do cenário examinado (Figura 5.11), valores que se encontram dentro daqueles praticados pelo setor sucroalcooleiro atual. Estes resultados refletem a tendência da figura anterior, onde o melhor cenário avaliado do ponto de vista hídrico, ocorre no caso do uso de membranas a uma maior concentração de sólidos insolúveis, e o pior, no uso do sistema de evaporação de múltiplo efeito, devido principalmente às perdas por evaporação da água de resfriamento para o condensador barométrico do sistema de concentração do licor de glicose.

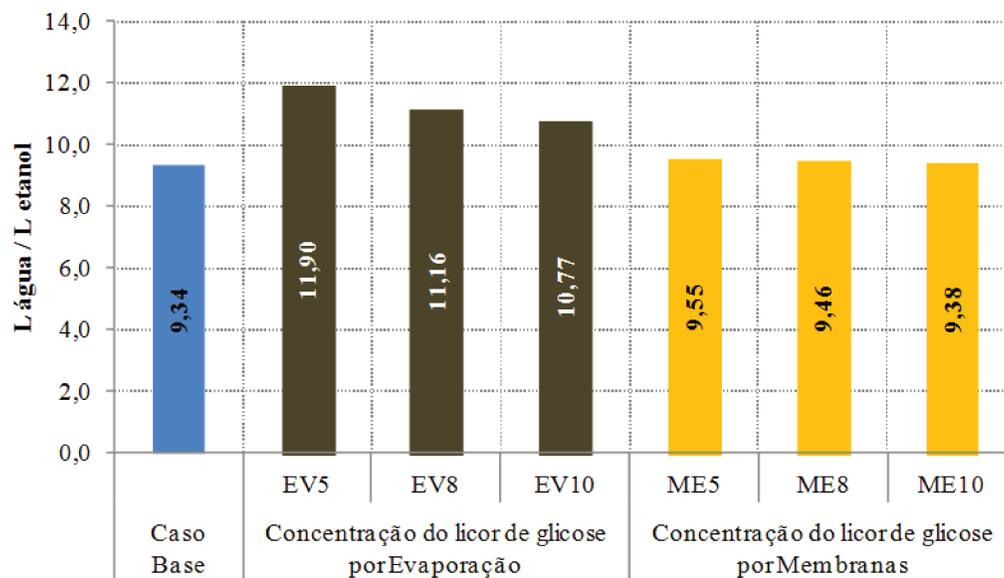


Figura 5.11: Captação de água por litro de etanol produzido

Complementando, no trabalho de Palacios-Bereche (2011) demonstrou-se que dependendo da estratégia adotada, seja uma maior venda de excedentes de energia elétrica ou maiores volumes de etanol produzido, pode se definir o sistema de concentração através da evaporação ou via membranas, respectivamente.

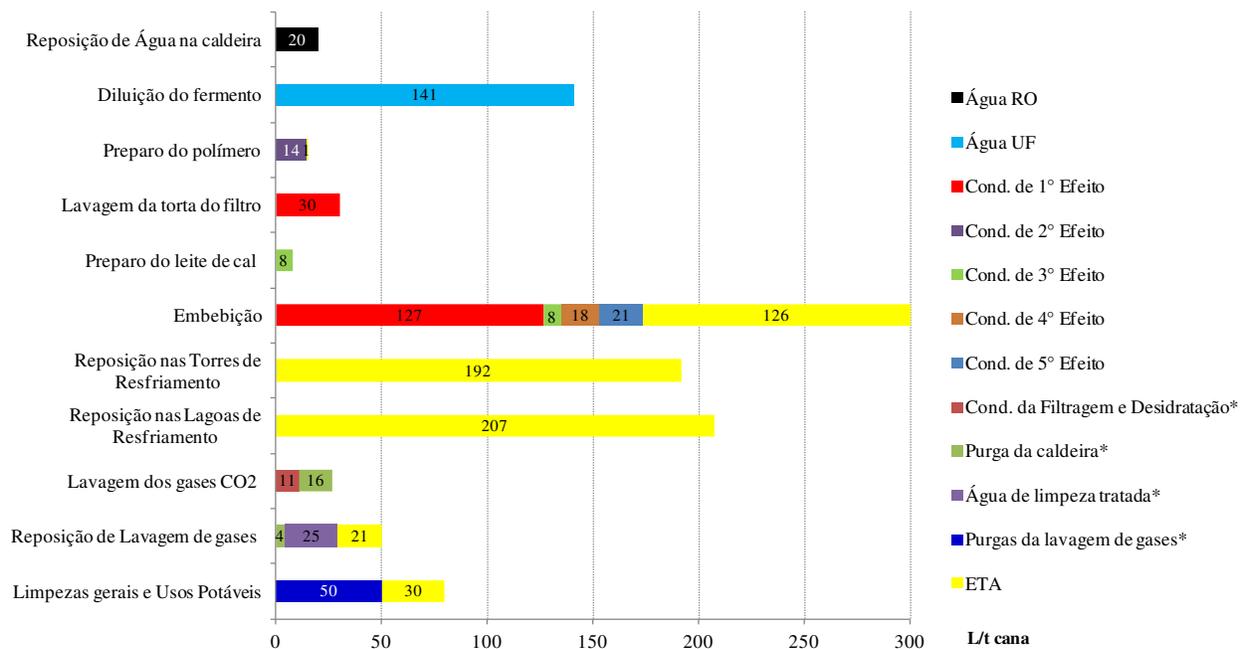
Portanto, o crescimento do mercado de biocombustíveis de segunda geração estará atrelado no objetivo de atender múltiplos objetivos, tanto econômico, maximizando o lucro; como socioambiental, ao evitar conflitos sobre o uso de água, mudanças no uso da terra, entre outros.

5.6. Oportunidades de reúso

5.6.1. Minimização de água na produção de etanol de primeira geração

Métodos e técnicas sistemáticos para a minimização do consumo de água na indústria geralmente têm sido aplicados em duas abordagens diferentes: (a) a análise pinch da água e (b) métodos sistemáticos baseados em otimização matemática. No entanto, o grande número de características dos fluxos de águas residuais industriais da cana-de-açúcar torna estes tipos de avaliações inviáveis.

Portanto, para o caso base foi utilizado o modelo heurístico desenvolvido nos trabalhos de Chávez-Rodríguez (2010) e Chávez-Rodríguez et al. (2011), com o objetivo de determinar o gerenciamento das correntes de água de reúso, atingindo em simultâneo a minimização da captação externa de água, sendo o resultado apresentado na Figura 5.12.



* Efluente tratado na ETA e reciclado

Figura 5.12: Reúso das correntes de água na produção de etanol de primeira geração de acordo ao método heurístico visando o seu gerenciamento em base à qualidade das demandas de água e dos efluentes

5.6.2. Minimização de água na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração

De acordo às considerações relatadas no Capítulo 3, é desenvolvida uma proposta para o uso dos efluentes na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração, considerando os respectivos tratamentos desses efluentes visando recuperar o maior volume de água contido neles. Nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15, é apresentada esta proposta indicando a dinâmica dos fluxos de água envolvidos durante o processo, e desagregada para os fluxos que abrangem a Estação de Tratamento de Água, o Tanque de condensados e os Sistemas de resfriamento, respectivamente.

A Figura 5.13 mostra as principais correntes que abrangem a ETA da planta que considera a concentração do licor de glicose por evaporação. Este sistema de suprimento de água abastece deste recurso ao processo de ultrafiltração, que será encaminhado para a diluição da levedura na fermentação. Uma posterior etapa de purificação de água ultrafiltrada, através de osmose reversa, é necessária para repor as purgas da caldeira (não desenhadas), as quais são encaminhadas para a ETA visando o seu posterior reaproveitamento.

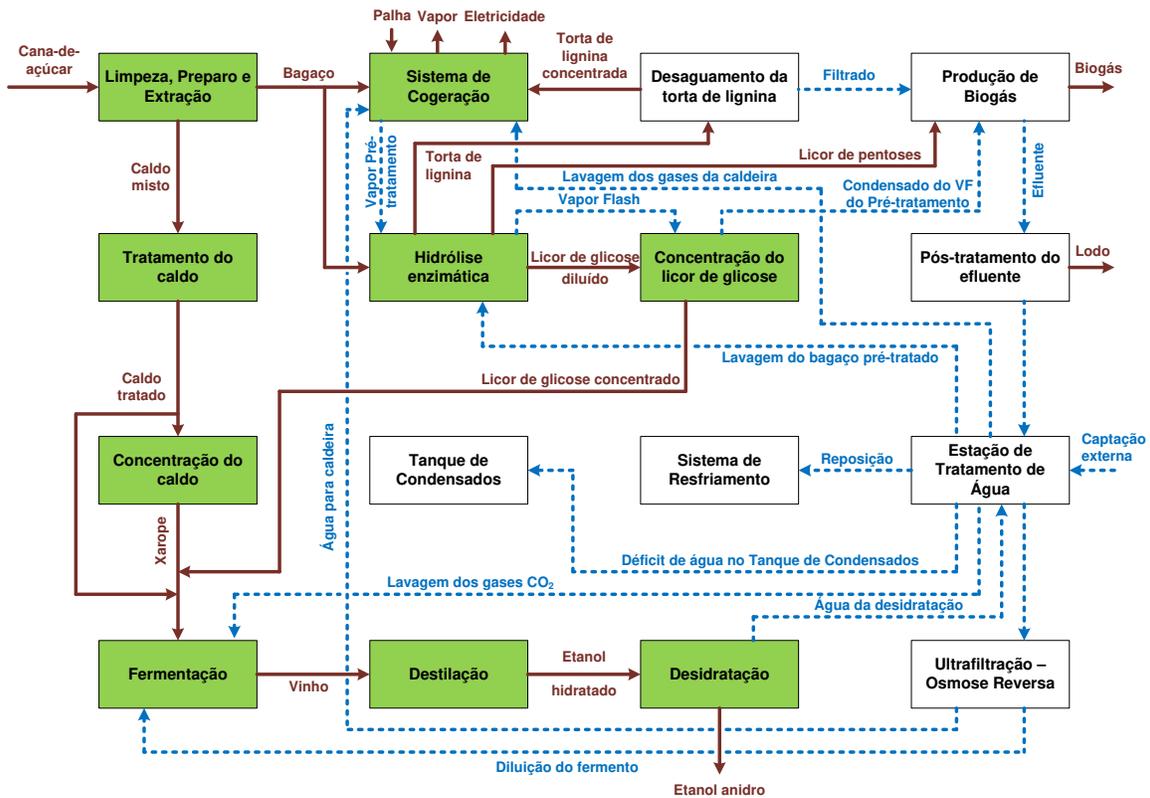


Figura 5.13: Esquema proposto para a minimização de água captada na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração: Estação de Tratamento de Água

Outras demandas como para a lavagem dos gases CO₂ produzidos na fermentação, para cobrir o déficit no tanque de condensados, para repor as perdas nos sistemas de resfriamento, e para a lavagem do bagaço pré-tratado também são supridas pela ETA, na qual é recebida também a corrente rica em água gerada no processo de desidratação de etanol para se misturar com os outros volumes maiores de água visando assim a sua diluição.

É considerado um sistema de produção de biogás mediante um reator UASB de digestão anaeróbia a partir de uma série de correntes compostas por: o licor de pentoses, efluente produto da lavagem do bagaço pré-tratado com presença de carga orgânica como xiloses; o efluente filtrado do desaguamento da torta de lignina e o condensado do vapor flash do pré-tratamento do bagaço, que pré-aqueceu o licor de glicose previamente à sua concentração. O efluente da produção de biogás precisa atravessar um sistema de pós-tratamento, como por exemplo, uma tecnologia de flotação por ar dissolvido, visando remover matéria orgânica que não foi removida ou convertida durante a metanização, sendo o seu efluente conduzido para a ETA com o fim de uma purificação adicional e de aproveitar ao máximo os efluentes do processo.

O tanque de condensados cumpre uma função vital nesta proposta. Ele fornece fluxos a processos com requerimentos de correntes de uma maior carga térmica, como água para embebição, para o reator de hidrólise, e para a etapa do tratamento do caldo, especificamente para o preparo do leite de cal, lavagem da torta do filtro, e o preparo do polímero para a decantação, sendo correntes que poderiam ser fornecidas pela ETA, mas com um sistema prévio de aquecimento.

Assim, para atingir esse fim e visando minimizar a energia adicional para alcançar as características desejadas pelos processos, no tanque de condensados são misturadas correntes provenientes dos sistemas de concentração do caldo e do licor de glicose, seja por evaporação (condensados) ou por membranas, no último caso; e água derivada da ETA visando cobrir as demandas hídricas em determinados processos.

A Figura 5.14 apresenta o esquema proposto indicando especificamente o conjunto de fluxos envolvidos ao tanque de condensados na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração.

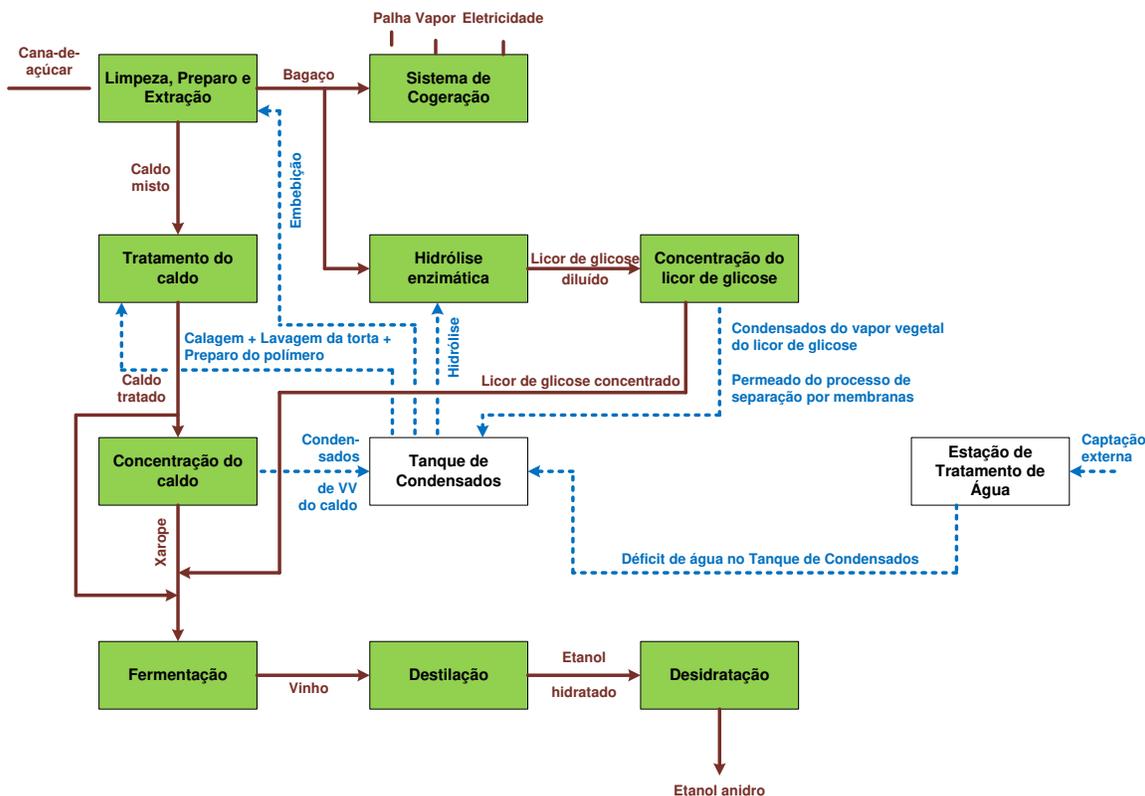


Figura 5.14: Esquema proposto para a minimização de água captada na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração: Tanque de condensados

Como comentário adicional, decorrente de os condensados (ou permeado) da concentração do licor de glicose apresentar o potencial de carregar certa quantidade de sólidos totais, ocorrerá com o tempo um aumento gradativo da concentração destes, implicando na determinação de um valor máximo, no qual não se comprometa a eficiência dos processos subsequentes, e se excedido ele, a definição do volume necessário a ser purgado até atingir condições adequadas de operação.

Por outro lado, a Figura 5.15 esquematiza os fluxos de resfriamento existentes na planta, representados como linhas com flechas em ambos os lados, simbolizando um fluxo resfriado que sai do sistema de resfriamento e retorna aquecido ao mesmo. As perdas por evaporação e arrasto são cobertas com a reposição de água proveniente da ETA.

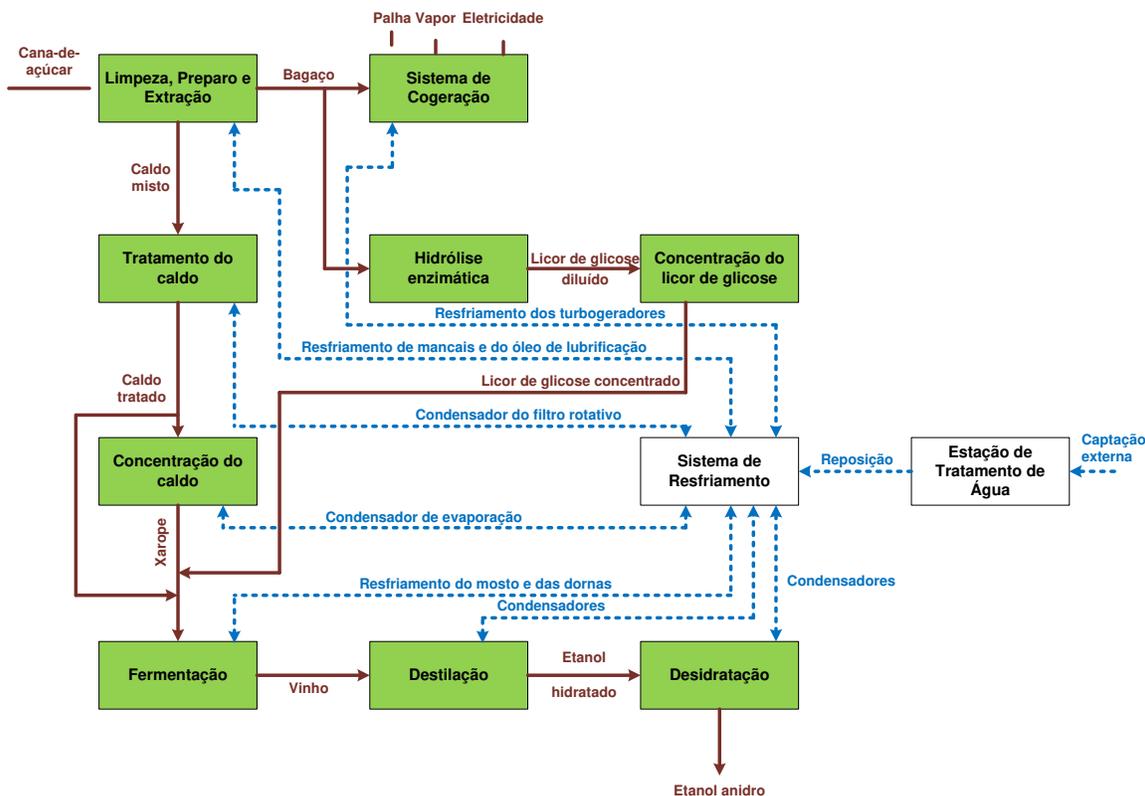


Figura 5.15: Esquema proposto para a minimização de água captada na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração: Sistemas de resfriamento

Finalmente, em base à descrição das figuras anteriores, é realizada a matriz de gerenciamento das correntes dentro da planta como mostrado na Figura 5.16. A diferença da Figura 5.12, para o caso de produção de etanol de primeira geração, neste caso é considerado em conjunto a água fornecida pela ETA, a qual abrange a captação externa e os volumes dos efluentes tratados previamente.

Do mesmo modo, é indicado o volume de água total fornecido pelo tanque de condensados, que envolve aos condensados e a água proveniente da ETA para complementar as necessidades internas dos processos.

Separadamente, é indicada a água tratada por ultrafiltração e osmose reversa para a diluição do fermento e reposição das purgas na caldeira, respectivamente, mas que são derivadas da estação de tratamento de água.

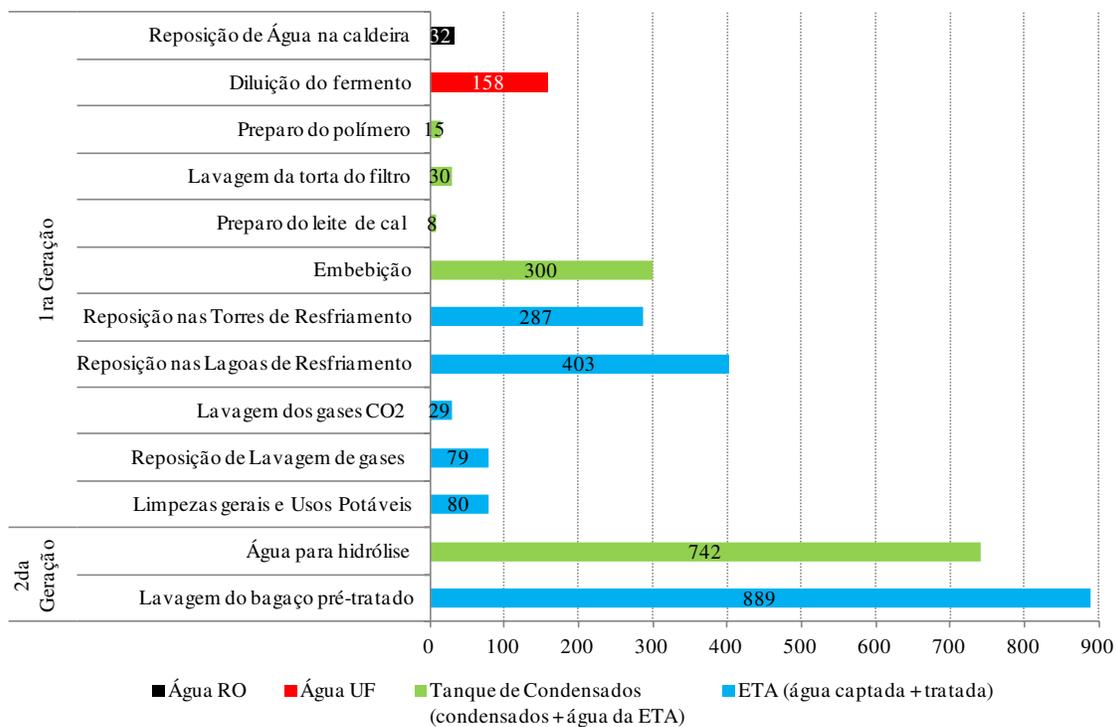


Figura 5.16: Reúso das correntes de água na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração de acordo ao método heurístico

Contudo, esta proposta deve ser validada do ponto de vista econômico e com o prévio conhecimento de uma criteriosa caracterização dos efluentes tanto para a produção de etanol de primeira geração em destilarias autônomas, como na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração, visando não penalizar no futuro o custo de produção do etanol.

6 ANÁLISE EXERGÉTICA E DOS CUSTOS EXERGÉTICOS DOS PRODUTOS DA PRODUÇÃO DE ETANOL

Neste capítulo é apresentada uma análise exergética do processo de produção de etanol numa destilaria autônoma convencional bem como integrada ao processo de hidrólise enzimática do bagaço, procurando identificar as maiores fontes de geração de irreversibilidade devido às ineficiências do processo e o impacto da introdução dos novos processos. Além disso, uma avaliação tanto dos custos exergéticos dos produtos finais como dos fluxos internos é realizada para avaliar o bom ou mau uso dos recursos.

6.1. Descrição dos cenários e definição do sistema avaliado

Três casos são avaliados a partir dos cenários já descritos no Capítulo 5:

Caso I : Produção convencional de etanol e eletricidade em uma destilaria autônoma.

Caso II : Destilaria autônoma convencional integrada ao processo de hidrólise enzimática considerando uma concentração de sólidos no reator de hidrólise igual a 5% e com concentração do licor de hidrólise através de um sistema de evaporação de múltiplo efeito (caso EV5 no Capítulo 5)

Caso III : Destilaria autônoma convencional integrada ao processo de hidrólise enzimática considerando uma concentração de sólidos no reator de hidrólise igual a 5% e com concentração do licor de hidrólise mediante um processo de separação por membranas (caso ME5 no Capítulo 5).

No tocante à definição do volume de controle a ser avaliado, a Figura 6.1 mostra as fronteiras deste, encaixado dentro do contexto de uma usina completa com sistemas de tratamento de água, efluentes e de resfriamento.

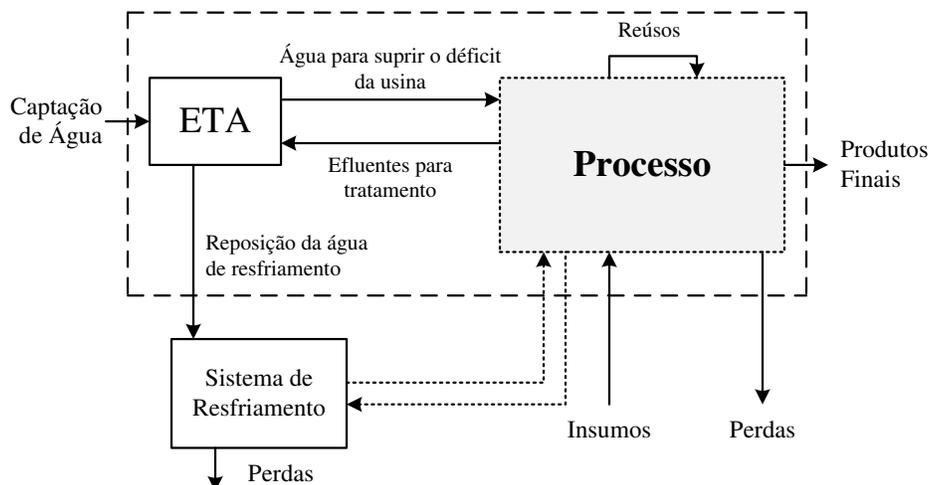


Figura 6.1: Definição do sistema a ser avaliado pela análise exérgica e do custo exérgico

Apesar de existirem correntes de resfriamento entrando e saindo no sistema físico, as suas exergias são consideradas como perdas por dissipação de calor, portanto, elas não são avaliadas na análise exérgica, sendo assim os produtos de cada subsistema os que carregam essas irreversibilidades (BEJAN et al., 1996).

Os efluentes, como o licor de pentoses, o vapor flash do pré-tratamento do bagaço e o efluente da prensagem da torta de lignina precisam de um tratamento prévio visando recuperar a água contida neles. Ademais, depois de ser utilizado o volume de efluentes para reúso direto como os condensados, é empregada água fornecida pela Estação de Tratamento de Água para suprir o déficit da planta. Um maior detalhe dos produtos e insumos em cada um dos casos é apresentado na seguinte seção.

6.2. Análise exérgica

Tomando como ambiente de referência aquele definido por Szargut et al. (1988), foram avaliadas as exergias das correntes, de acordo às metodologias apresentadas no Capítulo 4 para os fluxos como o caldo, soluções etanol-água, soluções compostos orgânicos-água, bagaço de cana e a cana-de-açúcar. As exergias químicas dos fluxos associados a produtos químicos no processo foram obtidas dos valores tabelados apresentados em Szargut et al. (1988). Numa primeira etapa são avaliadas as exergias dos fluxos para cada caso, seguido da definição dos insumos e produtos em cada um dos subsistemas, finalizando com o cálculo das irreversibilidades e eficiências.

6.2.1. Análise exergética da produção de etanol de primeira geração

O sistema para o Caso I foi desagregado em dez volumes de controle (subsistemas): extração do caldo, tratamento, concentração, fermentação, destilação, desidratação, caldeira, turbina, tanque de condensados e um sistema de tratamento de água.

O sistema de cogeração foi dividido nos seus principais componentes (caldeira e turbina) visando obter um maior detalhe nos resultados. Vapor a alta pressão gerado na caldeira é fornecido ao grupo de geração de energia elétrica, o qual fornece os requerimentos de energia elétrica necessários para cada um dos subsistemas, sendo o excedente exportado para a rede elétrica. O valor da energia elétrica utilizada para cada processo interno é fornecido por Ensinas (2008), onde o trabalho elétrico total consumido por uma usina real foi estimado em 12 kWh por tonelada de cana processada.

Do volume de controle de turbinas é extraído vapor de média pressão (fluxo 22) para as turbinas de acionamento das moendas, cujo vapor de escape (fluxo 23) retorna ao mesmo volume de controle para se juntar internamente com vapor de baixa pressão a 2,5 bar, o qual, também é extraído daquela unidade, os condensados do processo são conduzidos ao desaerador da caldeira, onde água tratada é fornecida para repor as purgas do processo de produção de vapor.

O tanque de condensados leva em consideração a mistura de água com os condensados provenientes da concentração do caldo para cobrir o déficit no suprimento da água de embebição, da água para diluição do polímero, para lavagem da torta do filtro e para diluição do leite de cal.

No sistema de concentração do caldo, a sangria do vapor vegetal é derivada à unidade de tratamento do caldo visando o seu aquecimento, enquanto o seu condensado retorna ao primeiro volume de controle para ser misturado com os outros condensados de vapor vegetal, para serem conduzidos logo ao tanque de condensados.

A respeito do sistema de tratamento de água este está composto pela Estação de Tratamento de Água convencional e os sistemas de ultrafiltração e osmose reversa para suprir às demandas mais nobres. Água é captada externamente, sendo esta, aquela calculada na seção anterior. Adicionalmente, um volume de água é conduzido fora do sistema para repor as perdas por

evaporação e arrasto dos sistemas de resfriamento, bem como para usos potáveis e para rejeitar as purgas do sistema de limpeza que não são reusadas.

A Figura 6.2 mostra o esquema utilizado para esta avaliação, onde globalmente, o produto principal da planta é o etanol anidro (fluxo 20), tendo como principais insumos a cana-de-açúcar e a palha, além de correntes de água e insumos químicos necessários em determinados processos. Como subprodutos foram considerados o etanol de segundo grau (fluxo 17), a vinhaça (fluxo 18), a flegmaça (fluxo 19), o bagaço excedente (fluxo 4), a água destinada aos sistemas de resfriamento (fluxo 62) e a eletricidade excedente. Já os círculos nomeados desde a letra A até a G, são considerados distribuidores de fluxos.

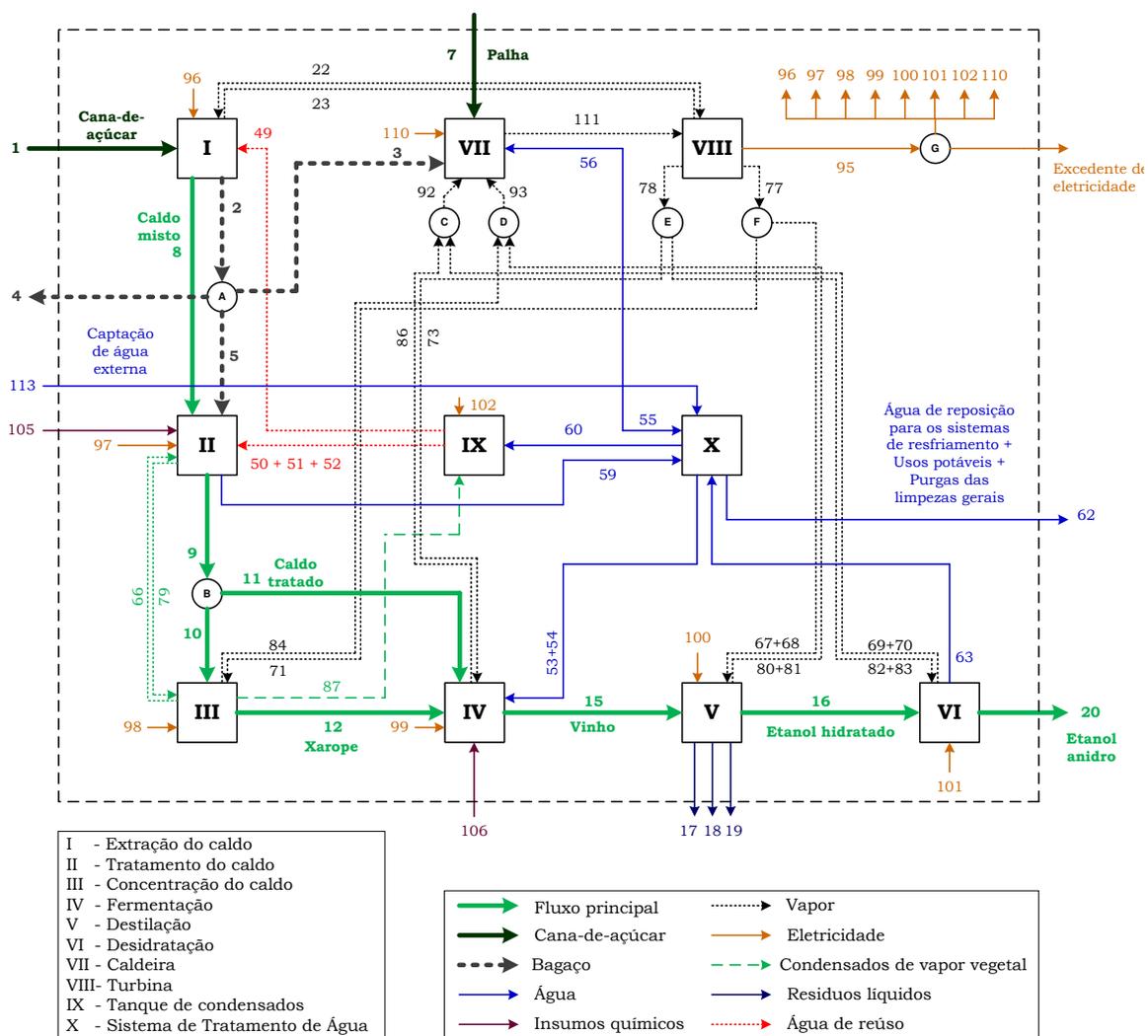


Figura 6.2: Diagrama de fluxos de exergia utilizado para a análise exergética e de custo exergético - Caso I

A Tabela 6.1 apresenta a descrição de todos os fluxos envolvidos em cada subsistema bem como o valor das exergias calculadas de acordo às metodologias descritas anteriormente. A Tabela B.1 no Apêndice B fornece em detalhe os principais dados de operação desses fluxos.

Tabela 6.1: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso I

Entradas		Saídas			
Descrição	B (kW)	Descrição	B (kW)		
I - Extração do caldo					
1	Cana-de-açúcar	800.225	2	Bagaço produzido	383.391
22	Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	37.211	23	Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	23.864
49	Água de embebição	2.255	8	Caldo misto	377.543
96	Energia Elétrica	1.500			
II - Tratamento do caldo					
5	Bagacilho	6.926	9	Caldo tratado	375.279
8	Caldo misto	377.543	59	Condensado da lavagem do filtro	362
50	Água para diluição do polímero	104	79	Condensado da sangria do vapor vegetal	1.952
51	Água para lavagem da torta	287			
52	Água de diluição do leite de cal	54			
66	Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	12.308			
97	Energia Elétrica	1.200			
105	Óxido de cálcio	136			
III - Concentração do caldo					
10	Caldo tratado para concentração	108.054	12	Xarope (brix 65%)	105.453
71	Vapor de escape para concentração do caldo	15.534	66	Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	12.308
79	Condensado da sangria do vapor vegetal	1.952	84	Condensado do vapor de escape na concentração do caldo	2.572
98	Energia Elétrica	1.200	87	Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	2.228
IV - Fermentação					
11	Caldo tratado para preparação do mosto	267.225	15	Vinho	305.226
12	Xarope (brix 65%)	105.453	86	Condensado do vapor de escape para esterilização do mosto	1.045
53	Água de lavagem dos gases da fermentação	184			
54	Água para a diluição do fermento	982			
73	Vapor para esterilização do mosto	5.568			
99	Energia Elétrica	900			
106	Ácido sulfúrico	2			

Tabela 6.1: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso I (cont.)

V - Destilação					
15	Vinho	305.226	16	Etanol hidratado	253.271
67	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de destilação	13.327	17	Etanol de segundo grau	6.944
68	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de retificação	9.096	18	Vinhaça	45.173
100	Energia Elétrica	450	19	Flegmaça	806
			80	Condensado do vapor na coluna de destilação	2.207
			81	Condensado do vapor na coluna de retificação	1.506
VI - Desidratação					
16	Etanol hidratado	253.271	20	Etanol anidro	254.557
69	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de desidratação	2.586	63	Água recuperada da destilação	159
70	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de recuperação	928	82	Condensado do vapor na coluna de desidratação	485
101	Energia Elétrica	450	83	Condensado do vapor na coluna de recuperação	174
VII - Caldeira					
3	Bagaço para cogeração	112.725	55	Purga da caldeira	139
56	Água de reposição para a caldeira	139	111	Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	95.562
92	Retorno dos condensados do vapor (6 bar)	1.704			
93	Retorno dos condensados do vapor (2.5 bar)	6.285			
110	Energia Elétrica	854			
VIII - Turbina					
23	Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	23.864	22	Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	37.211
111	Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	95.562	77	Vapor de escape para o processo (2.5 bar)	37.942
			78	Extração de vapor para o processo (6 bar)	9.079
			95	Energia elétrica gerada	27.954
IX - Tanque de Condensados					
60	Déficit de água no tanque de condensados	880	49	Água de embebição	2.255
87	Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	2.228	50	Água para diluição do polímero	104
102	Energia Elétrica	300	51	Água para lavagem da torta	287
			52	Água de diluição do leite de cal	54
X - Sistema de tratamento de água					
55	Purga da caldeira	139	53	Água de lavagem dos gases da fermentação	184
59	Condensado da lavagem do filtro	362	54	Água para a diluição do fermento	982
63	Água recuperada da destilação	159	56	Água de reposição para a caldeira	139
113	Captação de água externa	5.120	60	Déficit de água no tanque de condensados	880
			62	Reposição resfriamento + usos potáveis + purgas limpezas gerais	3.151

Por outro lado, a planta é mais que um conjunto de fluxos e unidades, porque cada uma destas últimas tem uma função produtiva em particular que contribui a atingir o objetivo final da produção (LOZANO e VALERO, 1993). Assim, foi identificado para cada subsistema que fluxo ou conjunto de fluxos compõe o produto e quais os recursos consumidos visando avaliar a eficiência de cada subsistema entre a relação da exergia do produto e do insumo (Tabela 6.2).

Na extração do caldo, foi considerado como produto o caldo misto, sendo o bagaço um subproduto da operação, e considerado como combustível do sistema de cogeração.

Nas seguintes etapas, o caldo tratado, o xarope, o vinho, o etanol hidratado e anidro, são os produtos para os processos de tratamento, concentração, fermentação, destilação e desidratação, respectivamente.

Já o objetivo da caldeira é o aumento de exergia do vapor (diferencia de exergia dos fluxos que entram e saem), enquanto, no caso da turbina, a fim de obter energia elétrica, a exergia suprida durante a expansão do vapor é considerada como insumo.

O sistema de tratamento de água fornece as demandas internas tanto com água captada fora da planta como água tratada dos efluentes internos como as purgas da caldeira, o condensado da lavagem do filtro rotativo e a água recuperada do processo de desidratação.

Tabela 6.2: Definição dos produtos e insumos para os subsistemas - Caso I

Subsistema	Insumo	Produto
I Extração do caldo	$B_1+B_{49}+B_{96}+(B_{22}-B_{23})-B_2$	B_8
II Tratamento do caldo	$B_5+B_8+B_{50}+B_{51}+B_{52}-B_{59}+(B_{66}-B_{79})+B_{97}+B_{105}$	B_9
III Concentração do caldo	$B_{10}+B_{98}+(B_{71}-B_{84})-(B_{66}-B_{79})-B_{87}$	B_{12}
IV Fermentação	$B_{11}+B_{12}+B_{14}+(B_{73}-B_{86})+B_{53}+B_{54}+B_{99}+B_{106}$	B_{15}
V Destilação	$B_{15}+B_{100}+(B_{67}-B_{80})+(B_{68}-B_{81})-(B_{17}+B_{18}+B_{19})$	B_{16}
VI Desidratação	$B_{16}-B_{63}+B_{101}+(B_{69}-B_{82})+(B_{70}-B_{83})$	B_{20}
VII Caldeira	$B_3+B_7+(B_{56}-B_{55})+B_{110}$	$B_{111}-(B_{92}+B_{93})$
VIII Turbina	$B_{111}-(B_{22}-B_{23})-(B_{77}+B_{78})$	B_{95}
IX Tanque de condensados	$B_{60}+B_{87}+B_{102}$	$B_{49}+B_{50}+B_{51}+B_{52}$
X Sistema de tratamento de água	$B_{55}+B_{59}+B_{63}+B_{113}$	$B_{53}+B_{54}+B_{56}+B_{60}+B_{62}$

6.2.2. Análise exergética da produção de etanol de primeira e segunda geração

Para esta análise os sistemas foram divididos em treze volumes de controle, os primeiros dez representando os mesmos da produção de etanol de primeira geração, enquanto os outros três estão compostos por: o subsistema que envolve o pré-tratamento do bagaço e a sua hidrólise enzimática para obter um licor de glicose diluído, o subsistema da etapa de concentração do licor de glicose e por último aquele representando o reator UASB, onde três efluentes gerados durante lavagem do bagaço pré-tratado e a hidrólise enzimática são seus insumos: o licor de pentoses, o condensado do vapor para o pré-tratamento do bagaço e o efluente da prensagem da torta de lignina. Sendo eles utilizados com o fim de alcançar dois objetivos, a produção de biogás e a recuperação do efluente para ser reusado e suprir as necessidades hídricas internas da planta.

Caso II – Concentração do licor de glicose a través do sistema de evaporação de múltiplo efeito

O esquema usado para o Caso II é apresentado na Figura 6.3 e na Tabela 6.3 são descritos todos os fluxos envolvidos no esquema para cada subsistema ademais do valor das exergias obtidas para cada um deles. Na Tabela B.2 no Apêndice B são fornecidos com maior detalhe os principais dados termodinâmicos de operação nesse caso.

Tabela 6.3: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso II

Entradas		Saídas	
Descrição	B (kW)	Descrição	B (kW)
I - Extração do caldo			
1 Cana-de-açúcar	800.225	2 Bagaço produzido	383.391
22 Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	36.809	23 Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	23.864
49 Água de embebição	2.255	8 Caldo misto	377.543
96 Energia Elétrica	1.500		
II - Tratamento do caldo			
5 Bagacilho	6.926	9 Caldo tratado	375.282
8 Caldo misto	377.543	59 Condensado da lavagem do filtro	361
50 Água para diluição do polímero	104	79 Condensado da sangria do vapor vegetal	1.952
51 Água para lavagem da torta	287		
52 Água de diluição do leite de cal	54		
66 Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	12.308		
97 Energia Elétrica	1.200		
105 Óxido de cálcio	136		

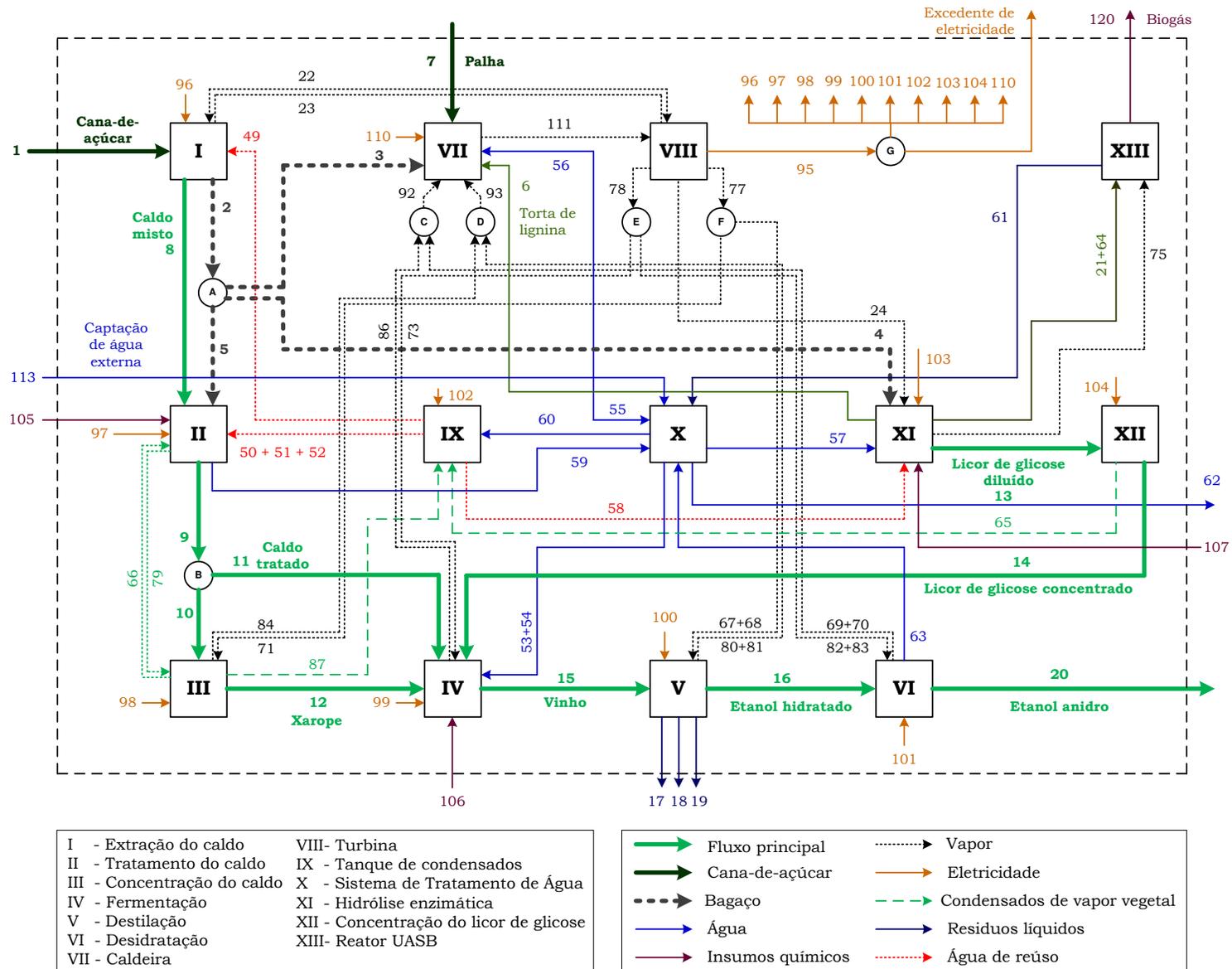


Figura 6.3: Diagrama de fluxos de exergia utilizado para a análise exergética e de custo exergético - Caso II

Tabela 6.3: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso II (cont.)

III - Concentração do caldo					
10	Caldo tratado para concentração	109.611	12	Xarope (brix 65%)	106.977
71	Vapor de escape para concentração do caldo	15.598	66	Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	12.308
79	Condensado da sangria do vapor vegetal	1.952	84	Condensado do vapor de escape na concentração do caldo	2.583
98	Energia Elétrica	1.200	87	Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	2.260
IV - Fermentação					
11	Caldo tratado para preparação do mosto	265.668	15	Vinho	345.469
12	Xarope (brix 65%)	106.977	86	Condensado do vapor de escape para esterilização do mosto	1.276
14	Licor de glicose concentrado	45.024			
53	Água de lavagem dos gases da fermentação	202			
54	Água para a diluição do fermento	1.097			
73	Vapor para esterilização do mosto	6.800			
99	Energia Elétrica	900			
106	Ácido sulfúrico	2			
V - Destilação					
15	Vinho	345.469	16	Etanol hidratado	277.838
67	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de destilação	14.780	17	Etanol de segundo grau	7.806
68	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de retificação	10.113	18	Vinhaça	60.366
100	Energia Elétrica	450	19	Flegmaça	1.255
			80	Condensado do vapor na coluna de destilação	2.447
			81	Condensado do vapor na coluna de retificação	1.675
VI - Desidratação					
16	Etanol hidratado	277.838	20	Etanol anidro	279.224
69	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de desidratação	2.830	63	Água recuperada da destilação	174
70	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de recuperação	1.011	82	Condensado do vapor na coluna de desidratação	531
101	Energia Elétrica	450	83	Condensado do vapor na coluna de recuperação	190
VII - Caldeira					
3	Bagaço para cogeração	223.544	55	Purga da caldeira	626
6	Torta de lignina	70.448	111	Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	154.993
7	Palha	171.644			
56	Água de reposição para a caldeira	626			
92	Retorno dos condensados do vapor (6 bar)	1.996			
93	Retorno dos condensados do vapor (2,5 bar)	9.570			
110	Energia Elétrica	5.082			

Tabela 6.3: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso II (cont.)

VIII - Turbina					
23	Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	23.864	22	Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	36.809
111	Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	154.993	24	Extração de vapor para o pré-tratamento do bagaço	8.337
			77	Vapor de escape para o processo (2.5 bar)	57.770
			78	Extração de vapor para o processo (6 bar)	10.636
			95	Energia elétrica gerada	50.610
IX - Tanque de Condensados					
60	Déficit de água no tanque de condensados	1.415	49	Água de embebição	2.255
76	Vapor flash do 5° efeito da concentração do licor de glicose	1.155	50	Água para diluição do polímero	104
87	Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	2.260	51	Água para lavagem da torta	287
88	Condensado do vapor vegetal 1° efeito (licor de glicose)	1.569	52	Água de diluição do leite de cal	54
89	Condensado do vapor vegetal 2° efeito (licor de glicose)	1.560	58	Água para hidrólise enzimática	5.590
90	Condensado do vapor vegetal 3° efeito (licor de glicose)	1.508			
91	Condensado do vapor vegetal 4° efeito (licor de glicose)	1.386			
102	Energia Elétrica	300			
X - Sistema de tratamento de água					
55	Purga da caldeira	626	53	Água de lavagem dos gases da fermentação	202
59	Condensado da lavagem do filtro	361	54	Água para a diluição do fermento	1.097
61	Efluente do reator UASB	6.805	56	Água de reposição para a caldeira	626
63	Água recuperada da destilação	174	57	Água para lavagem do bagaço pré-tratado	6.179
113	Captação de água externa	7.160	60	Déficit de água no tanque de condensados	1.415
			62	Reposição resfriamento + usos potáveis + purgas limpezas gerais	5.170
XI - Hidrólise Enzimática					
4	Bagaço para hidrólise enzimática	152.921	6	Torta de lignina	70.448
24	Extração de vapor para o pré-tratamento do bagaço	8.337	13	Licor de glicose diluído	50.726
57	Água para lavagem do bagaço pré-tratado	6.179	21	Licor de pentoses	41.860
58	Água para hidrólise enzimática	5.590	64	Água da prensagem da torta de lignina	4.810
103	Energia Elétrica	8.262	75	Vapor flash do pré-tratamento do bagaço	2.968
107	Dióxido de enxofre	1.497			

Tabela 6.3: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso II (cont.)

XI - Concentração do licor de glicose					
13	Licor de glicose diluído	50.726	14	Licor de glicose concentrado	45.024
72	Vapor de escape para concentração do licor de glicose	17.304	76	Vapor flash do 5º efeito da concentração do licor de glicose	1.155
75	Vapor flash do pré-tratamento do bagaço	2.968	85	Condensado do vapor de escape concentração glicose	2.865
104	Energia Elétrica	1.215	88	Condensado do vapor vegetal 1º efeito (licor de glicose)	1.569
			89	Condensado do vapor vegetal 2º efeito (licor de glicose)	1.560
			90	Condensado do vapor vegetal 3º efeito (licor de glicose)	1.508
			91	Condensado do vapor vegetal 4º efeito (licor de glicose)	1.386
			94	Condensado do vapor de pré-tratamento do bagaço	1.318
XIII - Reator UASB					
21	Licor de pentoses	41.860	61	Efluente do reator UASB	6.805
64	Água da prensagem da torta de lignina	4.810	120	Biogás	27.095
94	Condensado do vapor de pré-tratamento do bagaço	1.318			

De igual forma que para o Caso I, foram definidos os produtos e os insumos em cada subsistema (Tabela 6.4). As definições de insumo e produto para as etapas I até a VI são equivalentes àquelas do processo convencional, já nos outros estágios, uma série de recursos e correntes são inseridas.

No subsistema da caldeira, por um lado, a definição do produto se mantém como o aumento da exergia do vapor gerado, mas, por outro lado, o uso da torta de lignina (fluxo 6), subproduto do processo de hidrólise enzimática, acrescenta a exergia do insumo da caldeira com o fim de aumentar a geração de vapor. Durante o processo de geração de energia elétrica na turbina, um novo fluxo de vapor é derivado para o pré-tratamento do bagaço, diminuindo a exergia dos insumos.

O objetivo do reator de digestão anaeróbia é a produção de biogás, assim este carrega todas as irreversibilidades geradas durante a mecanização, enquanto o efluente líquido é derivado ao sistema de tratamento de água para uma posterior purificação.

Tabela 6.4: Definição dos produtos e insumos para os subsistemas - Caso II

Subsistema	Insumo	Produto
I Extração do caldo	$B_1+B_{49}+B_{96}+(B_{22}-B_{23})-B_2$	B_8
II Tratamento do caldo	$B_5+B_8+B_{50}+B_{51}+B_{52}-B_{59}+(B_{66}-B_{79})+B_{97}+B_{105}$	B_9
III Concentração do caldo	$B_{10}+B_{98}+(B_{71}-B_{84})-(B_{66}-B_{79})-B_{87}$	B_{12}
IV Fermentação	$B_{11}+B_{12}+B_{14}+(B_{73}-B_{86})+B_{53}+B_{54}+B_{99}+B_{106}$	B_{15}
V Destilação	$B_{15}+B_{100}+(B_{67}-B_{80})+(B_{68}-B_{81})-(B_{17}+B_{18}+B_{19})$	B_{16}
VI Desidratação	$B_{16}-B_{63}+B_{101}+(B_{69}-B_{82})+(B_{70}-B_{83})$	B_{20}
VII Caldeira	$B_3+B_6+B_7+(B_{56}-B_{55})+B_{110}$	$B_{111}-(B_{92}+B_{93})$
VIII Turbina	$B_{111}-(B_{22}-B_{23})-B_{24}-(B_{77}+B_{78})$	B_{95}
IX Tanque de condensados	$B_{60}+B_{76}+B_{87}+B_{88}+B_{89}+B_{90}+B_{91}+B_{102}$	$B_{49}+B_{50}+B_{51}+B_{52}+B_{58}$
X Sistema de tratamento de água	$B_{55}+B_{59}+B_{61}+B_{63}+B_{113}$	$B_{53}+B_{54}+B_{56}+B_{57}+B_{60}+B_{62}$
XI Hidrólise Enzimática	$B_4+B_{57}+B_{58}+(B_{24}-B_{75})+B_{103}+B_{107}-B_6-B_{21}-B_{64}$	B_{13}
XII Concentração do licor de glicose	$B_{13}+B_{104}+(B_{75}-B_{94})+(B_{72}-B_{85})-(B_{76}+B_{88}+B_{89}+B_{90}+B_{91})$	B_{14}
XIII Reator UASB	$B_{21}+B_{64}+B_{94}-B_{61}$	B_{120}

A função da hidrólise enzimática é definida como a produção do licor de glicose diluído (13), requerendo como insumos bagaço, vapor para o seu pré-tratamento, insumos químicos e água. As exergias dos subprodutos, como o licor de pentoses e a torta de lignina, são descontadas da exergia do bagaço, considerando que ele deposita uma parte da sua exergia no licor de glicose, enquanto outra fração é recuperada nos subprodutos.

A concentração do licor de glicose pelo sistema de evaporação precisa de vapor por um lado para pré-aquecê-lo e para a sua concentração propriamente dita. A primeira etapa é realizada com o vapor flash recuperado no pré-tratamento do bagaço e a segunda, com vapor proveniente do sistema de cogeração. Os condensados de vapor vegetal gerados do licor de glicose são conduzidos depois ao tanque de condensados, sendo o produto principal o licor de glicose concentrado, o qual carrega todas as irreversibilidades desse processo.

No tanque de condensados é misturada água fresca, proveniente do sistema de tratamento de água, e condensados de vapor vegetal para suprir as necessidades como a água de embebição, água para a hidrólise enzimática, entre outras demandas.

Caso III – Concentração do licor de glicose a través do sistema de separação por membranas

As principais diferenças com o Caso II são a redução do requerimento de vapor, a consequente inexistência de condensados de vapor vegetal, e a geração do permeado, subproduto composto principalmente de água, que é conduzido ao tanque de condensados para completar os requerimentos hídricos internos da planta. A Figura 6.4 apresenta o esquema usado para o Caso III enquanto na Tabela 6.5 são descritos os fluxos envolvidos bem como as suas exergias calculadas. Na Tabela B.3 no Apêndice B são fornecidos maiores detalhes dessas correntes.

Tabela 6.5: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso III

Entradas		Saídas	
Descrição	B (kW)	Descrição	B (kW)
I - Extração do caldo			
1 Cana-de-açúcar	800.225	2 Bagaço produzido	383.391
22 Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	36.809	23 Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	23.864
49 Água de embebição	2.255	8 Caldo misto	377.543
96 Energia Elétrica	1.500		
II - Tratamento do caldo			
5 Bagacilho	6.926	9 Caldo tratado	375.282
8 Caldo misto	377.543	59 Condensado da lavagem do filtro	361
50 Água para diluição do polímero	104	79 Condensado da sangria do vapor vegetal	1.952
51 Água para lavagem da torta	287		
52 Água de diluição do leite de cal	54		
66 Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	12.308		
97 Energia Elétrica	1.200		
105 Óxido de cálcio	136		
III - Concentração do caldo			
10 Caldo tratado para concentração	108.046	12 Xarope (brix 65%)	105.446
71 Vapor de escape para concentração do caldo	15.533	66 Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	12.308
79 Condensado da sangria do vapor vegetal	1.952	84 Condensado do vapor de escape na concentração do caldo	2.572
98 Energia Elétrica	1.200	87 Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	2.228

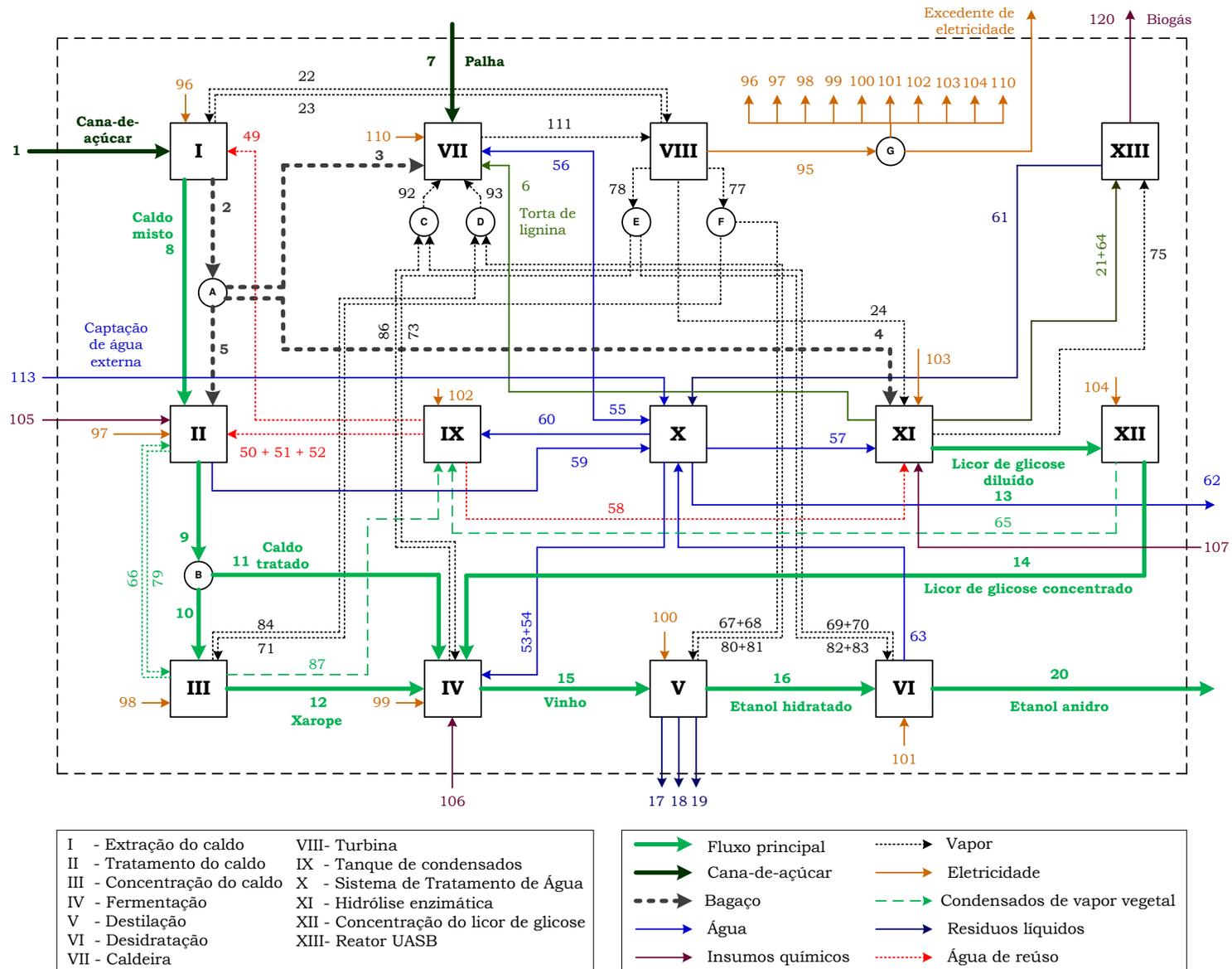


Figura 6.4: Diagrama de fluxos de exergia utilizado para a análise exergética e de custo exergético - Caso III

Tabela 6.5: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso III (cont.)

Entradas		Saídas	
Descrição	B (kW)	Descrição	B (kW)
IV - Fermentação			
11 Caldo tratado para preparação do mosto	267.232	15 Vinho	374.738
12 Xarope (brix 65%)	105.446	86 Condensado do vapor de escape para esterilização do mosto	1.594
14 Licor de glicose concentrado	79.877		
53 Água de lavagem dos gases da fermentação	216		
54 Água para a diluição do fermento	1.191		
73 Vapor para esterilização do mosto	8.494		
99 Energia Elétrica	900		
106 Ácido sulfúrico	2		
V - Destilação			
15 Vinho	374.738	16 Etanol hidratado	296.768
67 Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de destilação	15.965	17 Etanol de segundo grau	8.505
68 Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de retificação	10.896	18 Vinhaça	70.764
100 Energia Elétrica	450	19 Flegmaça	1.477
		80 Condensado do vapor na coluna de destilação	2.644
		81 Condensado do vapor na coluna de retificação	1.804
VI - Desidratação			
16 Etanol hidratado	296.768	20 Etanol anidro	297.940
69 Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de desidratação	3.008	63 Água recuperada da destilação	186
70 Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de recuperação	1.083	82 Condensado do vapor na coluna de desidratação	564
101 Energia Elétrica	450	83 Condensado do vapor na coluna de recuperação	203
VII - Caldeira			
3 Bagaço para cogeração	104.921	55 Purga da caldeira	911
6 Torta de lignina	125.097	111 Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	134.762
7 Palha	171.644		
56 Água de reposição para a caldeira	911		
92 Retorno condensados vapor (6 bar)	2.361		
93 Retorno condensados vapor (2,5 bar)	7.020		
110 Energia Elétrica	4.902		
VIII - Turbina			
23 Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	23.864	22 Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	36.809
111 Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	134.762	24 Extração de vapor para o pré-tratamento do bagaço	14.805
		77 Vapor de escape para o processo (2,5 bar)	42.368
		78 Extração de vapor para o processo (6 bar)	12.579
		95 Energia elétrica gerada	39.204

Tabela 6.5: Caracterização dos fluxos de entrada e saída por subsistema - Caso III (cont.)

Entradas		Saídas	
Descrição	B (kW)	Descrição	B (kW)
IX - Tanque de Condensados			
60 Déficit de água no tanque de condensados	1.827	49 Água de embebição	2.255
65 Água separada da membrana (permeado)	8.883	50 Água para diluição do polímero	104
87 Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	2.228	51 Água para lavagem da torta	287
102 Energia Elétrica	300	52 Água de diluição do leite de cal	54
		58 Água para hidrólise enzimática	9.925
X - Sistema de tratamento de água			
55 Purga da caldeira	911	53 Água de lavagem dos gases da fermentação	216
59 Condensado da lavagem do filtro	361	54 Água para a diluição do fermento	1.191
61 Efluente do reator UASB	12.083	56 Água de reposição para a caldeira	911
63 Água recuperada da destilação	186	57 Água para lavagem do bagaço pré-tratado	10.972
113 Captação de água externa	6.135	60 Déficit de água no tanque de condensados	1.827
		62 Reposição resfriamento + usos potáveis + purgas limpezas gerais	4.128
XI - Hidrólise Enzimática			
4 Bagaço para hidrólise enzimática	271.544	6 Torta de lignina	125.097
24 Extração de vapor para o pré-tratamento do bagaço	14.805	13 Licor de glicose diluído	90.067
57 Água para lavagem do bagaço pré-tratado	10.972	21 Licor de pentoses	74.331
58 Água para hidrólise enzimática	9.925	64 Água da prensagem da torta de lignina	8.541
103 Energia Elétrica	14.700	75 Vapor flash do pré-tratamento do bagaço	2.343
107 Dióxido de enxofre	2.661		
XII - Concentração do licor de glicose			
13 Licor de glicose diluído	90.067	14 Licor de glicose concentrado	79.877
104 Energia Elétrica	933	65 Água separada da membrana (permeado)	8.883
XIII - Reator UASB			
21 Licor de pentoses	74.331	61 Efluente do reator UASB	12.083
64 Água da prensagem da torta de lignina	8.541	120 Biogás	42.589
75 Vapor flash do pré-tratamento do bagaço	2.343		

A estrutura dos produtos e insumos de cada subsistema para o Caso III apresenta uma similitude com aquela do Caso II, se diferenciando somente na substituição dos fluxos dos condensados de vapor vegetal com a corrente do permeado (65) na concentração do licor de glicose por membranas (Tabela 6.6). Além disso, a recuperação do vapor de pré-tratamento do bagaço (75) acontece na etapa da hidrólise enzimática para o seu posterior reúso na produção de biogás.

Tabela 6.6: Definição dos produtos e insumos para os subsistemas - Caso III

Subsistema	Insumo	Produto
I Extração do caldo	$B_1+B_{49}+B_{96}+(B_{22}-B_{23})-B_2$	B_8
II Tratamento do caldo	$B_5+B_8+B_{50}+B_{51}+B_{52}-B_{59}+(B_{66}-B_{79})+B_{97}+B_{105}$	B_9
III Concentração do caldo	$B_{10}+B_{98}+(B_{71}-B_{84})-(B_{66}-B_{79})-B_{87}$	B_{12}
IV Fermentação	$B_{11}+B_{12}+B_{14}+(B_{73}-B_{86})+B_{53}+B_{54}+B_{99}+B_{106}$	B_{15}
V Destilação	$B_{15}+B_{100}+(B_{67}-B_{80})+(B_{68}-B_{81})-(B_{17}+B_{18}+B_{19})$	B_{16}
VI Desidratação	$B_{16}-B_{63}+B_{101}+(B_{69}-B_{82})+(B_{70}-B_{83})$	B_{20}
VII Caldeira	$B_3+B_6+B_7+(B_{56}-B_{55})+B_{110}$	$B_{111}-(B_{92}+B_{93})$
VIII Turbina	$B_{111}-(B_{22}-B_{23})-B_{24}-(B_{77}+B_{78})$	B_{95}
IX Tanque de condensados	$B_{60}+B_{65}+B_{87}+B_{102}$	$B_{49}+B_{50}+B_{51}+B_{52}+B_{58}$
X Sistema de tratamento de água	$B_{55}+B_{59}+B_{61}+B_{63}+B_{113}$	$B_{53}+B_{54}+B_{56}+B_{57}+B_{60}+B_{62}$
XI Hidrólise Enzimática	$B_4+B_{57}+B_{58}+(B_{24}-B_{75})+B_{103}+B_{107}-B_6-B_{21}-B_{64}$	B_{13}
XII Concentração do licor de glicose	$B_{13}+B_{104}-B_{65}$	B_{14}
XIII Reator UASB	$B_{21}+B_{64}+B_{75}-B_{61}$	B_{120}

6.1.1. Irreversibilidades e eficiência de segunda lei

Os balanços de exergia elaborados de acordo à sua definição no Capítulo 4, como a diferença das exergias dos fluxos de entrada e dos fluxos de saída, para cada subsistema e cada um dos três casos analisados, permitiram a avaliação das maiores fontes de irreversibilidades dentro do processo de produção de etanol.

A Figura 6.5 apresenta as irreversibilidades geradas em cada subsistema por litro de etanol produzido. Além disso, os resultados do cálculo das eficiências exergéticas, mostradas na Tabela 6.7, estão relacionados à identificação dos insumos e produtos acima apresentados.

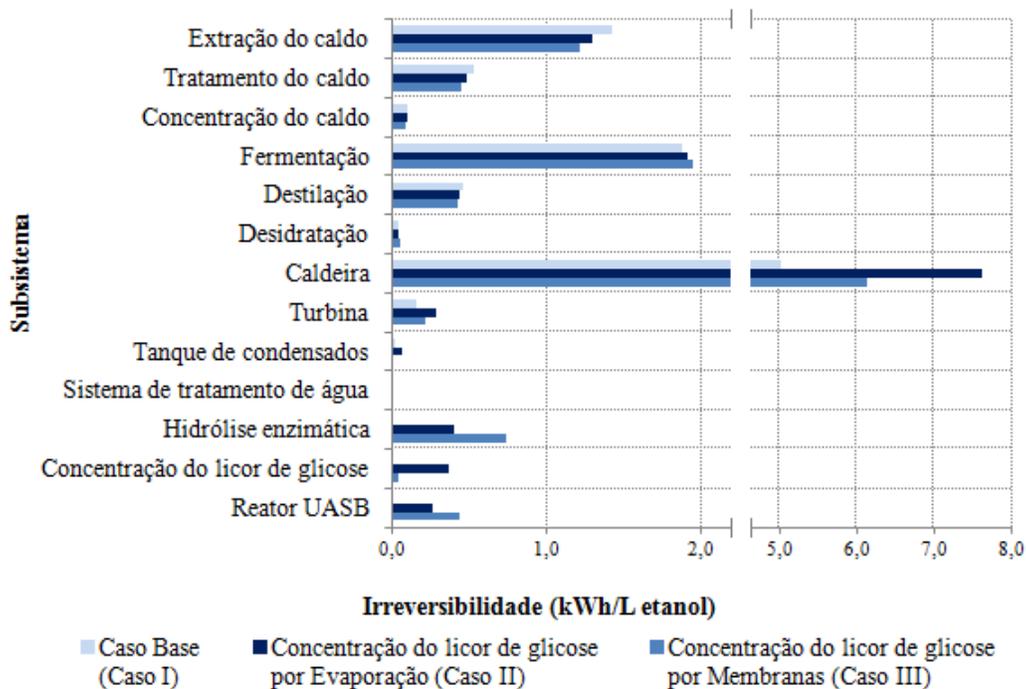


Figura 6.5: Irreversibilidade gerada por litro de etanol produzido em cada subsistema nos três casos avaliados

De acordo à Figura 6.5, o principal gerador de irreversibilidade é a caldeira. Considerando o sistema de cogeração, conjunto caldeira mais turbina, este responde por mais da metade das irreversibilidades geradas nos três casos, onde aproximadamente 96% delas ocorrem na caldeira; assim, a irreversibilidade do processo de combustão é a principal fonte de destruição de exergia. A maior irreversibilidade na caldeira ocorre no Caso II, decorrente de um maior volume de vapor produzido necessário para a etapa de concentração do licor de glicose. Por fim, melhorias como o uso de caldeiras, operando a maiores parâmetros de vapor ou sistemas avançados de cogeração como ciclos de vapor supercríticos, permitem obter um maior ganho energético e incrementar o desempenho da operação (PELLEGRINI et al., 2010). Por outro lado, se for considerado somente bagaço na produção de etanol de primeira geração, uma eficiência exérgica de 26% é alcançada na caldeira, devido a que a palha é um recurso com baixa umidade (~10%) e um alto poder calorífico, provendo, portanto, uma melhor qualidade na combustão quando comparado com o bagaço.

Tabela 6.7: Eficiências exergéticas por subsistema dos casos avaliados

Subsistema	Eficiência Exergética (%)		
	Caso I	Caso II	Caso III
I Extração	87%	87%	87%
II Tratamento do caldo	95%	95%	95%
III Concentração do caldo	96%	96%	96%
IV Fermentação	80%	81%	81%
V Destilação	94%	94%	94%
VI Desidratação	99%	99%	99%
VII Caldeira	30%	30%	30%
VIII Turbina	82%	80%	79%
IX Tanque de condensados	79%	74%	95%
X Sistema de tratamento de água	92%	97%	98%
XI Hidrólise enzimática	-	81%	79%
XII Concentração do licor de glicose	-	74%	97%
XIII Reator UASB	-	68%	68%

O segundo subsistema com maiores perdas de exergia é a fermentação, onde a ineficiência do processo ocorre principalmente pela reação bioquímica nas dornas de fermentação, bem como pela dissipação de calor devido à natureza exotérmica das reações nesse processo. A maior irreversibilidade ocorre no Caso III, sendo ela devida ao maior volume de mosto a ser fermentado, a diferença dos outros casos. Medidas de aumento da eficiência de fermentação incluem um melhor controle da temperatura das dornas ou o uso da fermentação extrativa (JUNQUEIRA et al., 2009).

Apesar de ter um ligeiro melhor desempenho exergético, comparado com o processo de fermentação, a extração do caldo se apresenta também como um grande gerador de irreversibilidades. Estas estão atreladas principalmente à perda de sacarose e ao alto consumo de potência no preparo da cana e na moagem com equipamentos de baixa eficiência como as turbinas de acionamento a vapor. Considerações, como o uso de difusores visando um aumento na recuperação de açúcares e substituição das turbinas a vapor por motores elétricos, se apresentam como alternativas para a redução delas.

Na etapa de tratamento do caldo, uma das principais perdas ocorre na torta de filtro, enquanto irreversibilidades nas colunas de destilação e desidratação são devidas fundamentalmente à transferência de massa e calor.

As irreversibilidades decorrentes da introdução da hidrólise enzimática do bagaço implicam em uma pequena parcela dentro da irreversibilidade total gerada pelo processo (Figura 6.6), representando em conjunto, hidrólise enzimática e concentração do licor de glicose, pouco mais de 5% do total. A maior irreversibilidade na hidrólise enzimática no Caso III (Figura 6.5) decorre do aumento da quantidade de bagaço a ser hidrolisado, o qual, ao não ser queimado na caldeira para produzir excedentes de vapor, é conduzido a incrementar a produção de etanol. Ademais, as baixas eficiências do processo de hidrólise estão ligadas ao pré-tratamento do bagaço e às reações que ocorrem nos reatores, onde nem todos os açúcares são recuperados frente ao ataque enzimático. Possíveis melhoras de eficiência devem ser avaliadas como o uso de outras rotas de pré-tratamento do bagaço bem como aumentos de eficiência do processo de hidrólise.

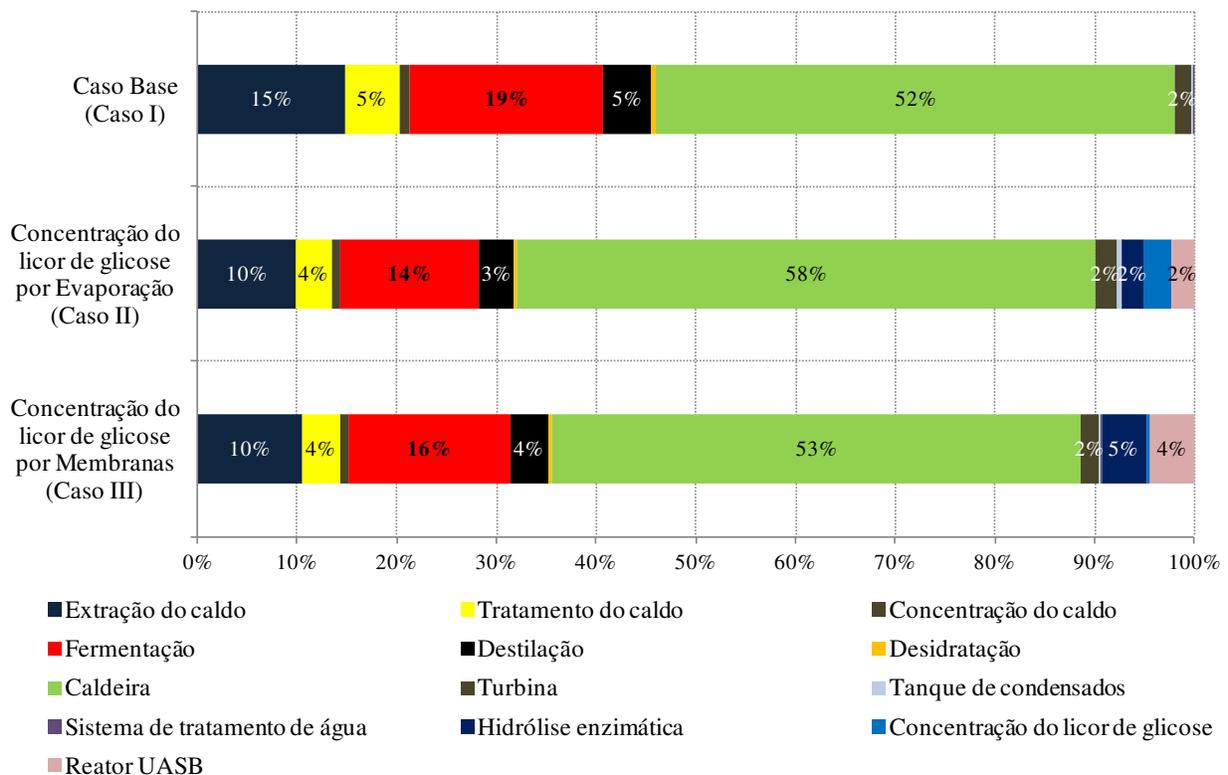


Figura 6.6: Contribuição de cada subsistema no total da irreversibilidade gerada

Nos tanques dos condensados, eficiências de diversas ordens são atingidas decorrentes da variedade qualitativa e térmica dos insumos. No Caso II, condensados de vapor vegetal com grandes exergias aumentam a carga exergética do insumo, a diferença do Caso III em que o permeado das membranas é adicionado. No caso da produção de biogás a baixa eficiência decorre das reações bioquímicas envolvidas durante a metanização da matéria orgânica dos afluentes.

Para determinar a eficiência exergética ou de segunda lei da planta são considerados como produtos principais o etanol anidro e o excedente de eletricidade na produção de etanol de primeira geração (Eq. 6.1), já para a produção integrada de etanol de primeira e segunda geração, a exergia do biogás é acrescentada à exergia dos produtos anteriores (Eq. 6.2). No primeiro caso, apesar de apresentar um grande potencial de exergia a ser aproveitado, o bagaço excedente não é considerado como produto, devido fundamentalmente a que sua produção não é o objetivo principal da planta.

$$\eta_{segundalei,1G} = \frac{B_{etanol} + B_{excedente\ eletricidade}}{B_{cana-de-açúcar} + B_{palha}} \quad (6.1)$$

$$\eta_{segundalei,1G+2G} = \frac{B_{etanol} + B_{excedente\ eletricidade} + B_{biogás}}{B_{cana-de-açúcar} + B_{palha}} \quad (6.2)$$

A Tabela 6.8 mostra os resultados dos desempenhos exergéticos de cada uma das plantas avaliadas, pode-se observar que aproveitar o excedente do bagaço para produzir mais álcool, e indiretamente eletricidade e biogás, implica em um melhor aproveitamento dos recursos quando comparado ao caso da produção convencional de etanol de primeira geração. Não obstante, se considerada a exergia do bagaço excedente como produto no Caso I, uma eficiência exergética de 55,5% é alcançada, porém, esse resultado não reflete as condições de mercado, no qual, tanto a energia elétrica como o álcool apresentam um maior valor que o bagaço.

Tabela 6.8: Eficiências exergéticas globais dos casos analisados

Caso	Eficiência 2 ^{da} lei
I	28,4%
II	34,7%
III	37,1%

6.1.1. Eficiência de primeira lei

De igual forma é avaliado o desempenho da planta segundo a eficiência convencional de primeira lei, considerando os mesmos produtos citados na seção anterior para cada cenário (Eq. 6.3 e 6.4). O conteúdo energético da cana-de-açúcar é considerado como a soma dos seus componentes principais: fibra e sacarose, considerando seus poderes caloríficos em base seca. De igual forma, para a palha é considerado o seu PCS em base seca, vezes a massa de palha seca. Os principais parâmetros para o cálculo das eficiências são mostrados na Tabela 6.9.

$$\eta_{primeira\ lei, 1G} = \frac{EE_{exc} + \dot{m}_{et} PCS_{et}}{\dot{m}_{cana} [x_{sac} PCS_{sac} + x_{fibra} PCS_{bs, bag}] + \dot{m}_{pal} x_{pal} PCS_{bs, pal}} \quad (6.3)$$

$$\eta_{primeira\ lei, 1G+2G} = \frac{EE_{exc} + \dot{m}_{et} PCS_{et} + \dot{m}_{biogás} PCS_{biogás}}{\dot{m}_{cana} [x_{sac} PCS_{sac} + x_{fibra} PCS_{bs, bag}] + \dot{m}_{pal} x_{pal} PCS_{bs, pal}} \quad (6.4)$$

Tabela 6.9: Dados para a determinação da eficiência

Parâmetro	Unidade	Valor
X _{fibra}	%	14,2
X _{pal}	%	89,95
X _{sac}	%	13,85
PCS _{bs, sac} ¹	MJ/kg	16,5
PCS _{bs, bag}	MJ/kg	18,87
PCS _{bs, pal}	MJ/kg	16,98
PCS _{biogás} ²	MJ/kg	23
PCS _{et} ³	MJ/kg	29,64

¹Blaxter (1989); ²Elia Neto (2009); ³BEN (2011)

Finalmente, na Tabela 6.10 são mostrados os resultados das eficiências, como esperado esses valores são maiores que aquelas de segunda lei, refletindo também maiores desempenhos quando considerado o uso do bagaço excedente para uma maior produção de etanol.

Tabela 6.10: Eficiências de primeira lei dos casos analisados

Caso	Eficiência 1 ^{ra} lei
I	33,8%
II	40,5%
III	42,7%

6.2. Análise do custo exergético

Continuando a análise, realizou-se a determinação dos custos exergéticos tanto dos principais produtos como dos fluxos internos das plantas dos casos analisados baseado na Teoria do Custo Exergético segundo Lozano e Valero (1993). A avaliação é realizada através de um balanço de custos exergéticos de acordo à metodologia desenvolvida na seção 4.4.1.

A aplicação do balanço de custos em todos os volumes de controle forma um conjunto de equações lineares, em que o número de variáveis é maior ao número de equações. Assim, é necessário adicionar equações arbitradas a fim de obter um conjunto com uma solução única.

6.2.1. Considerações na produção de etanol de primeira geração

Uma das primeiras afirmações da metodologia indica que o custo exergético de um recurso que ingressa ao sistema é igual a sua exergia. Portanto, os custos exergéticos unitários dos insumos como a cana-de-açúcar, palha, água, e insumos químicos, levam um valor unitário.

O subproduto do sistema de extração, o bagaço, é considerado com o mesmo custo exergético da cana-de-açúcar. Então:

$$k_2 = k_1 \quad (7.1)$$

É interessante mencionar neste ponto, que, atualmente, a maioria dos produtores de cana-de-açúcar é paga baseado no conteúdo de açúcar da cana de acordo à metodologia chamada CONSECANA que leva em consideração a participação da cana-de-açúcar na composição dos custos finais do açúcar e do etanol, bem como nos seus preços de mercado. Assim, as metodologias de formação de custos normalmente usadas estão baseadas em balanços de massa e em fatores de conversão para a produção de açúcar e etanol. De acordo a essa metodologia, o bagaço não tem custo, e sempre que a eletricidade gerada é vendida para a rede, o produtor da cana não participa nessa receita adicional. Esta assimetria leva à questão relacionada à atribuição de um custo ao bagaço (PELLEGRINI e OLIVEIRA JR., 2011). Portanto, assumir um custo zero para o bagaço, terá um grande impacto na distribuição dos custos nos produtos finais como o vapor, eletricidade e conseqüentemente do etanol.

Nos distribuidores (os círculos na Figura 6.2), onde nenhuma geração de irreversibilidade tem lugar, os fluxos de entrada e de saída têm o mesmo custo exergético unitário. Assim, as Equações 7.2, 7.3 e 7.4 são obtidas para o bagaço, o caldo tratado e a eletricidade, respectivamente. Para o caso das correntes de vapor, desenhadas com uma linha preta descontínua na Figura 6.2, estas são consideradas com o mesmo custo exergético unitário.

$$k_2 = k_3 = k_4 = k_5 \quad (7.2)$$

$$k_9 = k_{10} = k_{11} \quad (7.3)$$

$$k_{95} = k_{96} = k_{97} = k_{98} = k_{99} = k_{100} = k_{101} = k_{102} = k_{110} = k_{w_{exc}} \quad (7.4)$$

Todos os vetores de energia no processo: o vapor da caldeira, condensados do vapor vegetal e a sangria do vapor vegetal da concentração do caldo, são computados com o mesmo valor de custo exergético unitário, que corresponde ao valor do vapor que deixa a caldeira (Eq. 7.5). Assim, os produtos de cada volume de controle, carregam o custo exergético de todas as irreversibilidades geradas nesse volume de controle.

$$k_{71(vapor)} = k_{66} = k_{79} = k_{87} \quad (7.5)$$

Por outro lado, o tanque de condensados fornece correntes, compostas de condensados e água fresca, com a mesma qualidade termodinâmica. Portanto, o mesmo custo exergético unitário é atribuído a todas elas (Eq. 7.6).

$$k_{49} = k_{50} = k_{51} = k_{52} \quad (7.6)$$

Já na destilação, os subprodutos como o álcool de segundo grau, flegmaça e vinhaça se apresentam como um caso particular. Devido a que o álcool de segundo grau apresenta uma composição e propriedades termodinâmicas relativamente iguais ao etanol hidratado, os seus custos exergéticos unitários são considerados iguais (Eq. 7.7), enquanto que os custos unitários da vinhaça e flegmaça são contados iguais ao do fluxo principal de entrada, o vinho (Eq. 7.8).

$$k_{16} = k_{17} \quad (7.7)$$

$$k_{15} = k_{18} = k_{19} \quad (7.8)$$

Do mesmo modo que o tanque de condensados, o sistema de tratamento de água supre de água aos processos que requerem demandas mais nobres, a partir da água captada fora da planta e dos efluentes internos tratados. Assim, os seus produtos apresentam os mesmos custos exergéticos unitários (Eq. 7.9).

$$k_{53} = k_{54} = k_{56} = k_{62} \quad (7.9)$$

Ademais, o sistema de tratamento de água recebe uma série de afluentes com diferentes qualidades termodinâmicas. O custo exergético unitário do condensado da lavagem do filtro rotativo (fluxo 59), subproduto do tratamento do caldo, é considerado com o mesmo custo do caldo misto (Eq. 7.10). As purgas da caldeira (fluxo 56) são tratadas também e consideradas com a mesma qualidade do vapor (Eq. 7.11). Finalmente, o custo exergético unitário da água recuperada do processo de desidratação apresenta o mesmo valor que o do etanol hidratado (Eq. 7.12).

$$k_{59} = k_8 \quad (7.10)$$

$$k_{56} = k_{111(\text{vapor})} \quad (7.11)$$

$$k_{63} = k_{16} \quad (7.12)$$

6.2.2. Considerações na produção de etanol de primeira e segunda geração

Caso II – Concentração do licor de glicose a través do sistema de evaporação de múltiplo efeito

Todas as considerações assumidas no Caso I são mantidas para os casos II e III. Na etapa da hidrólise enzimática, as exergias dos subprodutos: torta de lignina desaguada (6) e o licor de pentoses (21) são contabilizadas como parte da exergia do bagaço não aproveitado. Desse modo, os seus custos exergéticos unitários são os mesmos.

$$k_4 = k_6 = k_{21} \quad (7.13)$$

O custo unitário do efluente da prensagem da torta de lignina (64) é considerado como um coproduto proveniente do processo de desaguamento da torta de lignina.

$$k_{64} = k_{21} \quad (7.14)$$

Os custos unitários dos requerimentos adicionais de energia elétrica seguem o mesmo perfil que dos fluxos elétricos no Caso I:

$$k_{95} = k_{103} = k_{104} \quad (7.15)$$

No tanque de condensados, o custo exergético unitário do fluxo da água para a hidrólise (58) é computado igual que os outros produtos do processo.

$$k_{49} = k_{50} = k_{51} = k_{52} = k_{58} \quad (7.16)$$

Durante a concentração do licor de glicose são produzidos condensados de vapor vegetal, cujas exergias são consideradas como parte da exergia fornecida pelo vapor de escape, assim:

$$k_{72(\text{vapor})} = k_{76} = k_{88} = k_{89} = k_{90} = k_{91} \quad (7.17)$$

No reator UASB, o biogás produzido carrega todas as irreversibilidades do processo, por tanto o efluente (61) apresenta um custo unitário igual ao principal afluente, o licor de pentoses.

$$k_{61} = k_{21} \quad (7.18)$$

Finalmente, a água para a lavagem do bagaço pré-tratado (57) é um coproduto do sistema de tratamento de água com o mesmo custo das outras correntes daquele subsistema.

$$k_{57} = k_{53} = k_{54} = k_{56} = k_{62} \quad (7.19)$$

Caso III – Concentração do licor de glicose a través do sistema de separação por membranas

As considerações estabelecidas previamente para o Caso II são mantidas neste, a exceção do permeado obtido na concentração do licor de glicose, em vez dos condensados para o Caso II, o qual é composto principalmente de água e conduzido para o tanque de condensados visando a minimização da captação de água externa. Sendo considerado como um subproduto do processo, o seu custo exergético unitário é igual àquele do insumo principal, o licor de glicose diluído.

$$k_{65} = k_{13} \quad (7.20)$$

6.2.3. Custos exergéticos

Finalmente, com as equações acima estabelecidas, o número de equações iguala ao número de variáveis. Os sistemas de equações foram resolvidos usando o software EES ® (EES, 2011), e os resultados dos custos exergéticos unitários dos principais fluxos são mostrados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: Custos exergéticos unitários dos principais fluxos da planta

Descrição do fluxo	Caso			
	I*	I	II	III
Caldo Misto (8)	1,282	1,259	1,265	1,254
Caldo Tratado (9)	1,432	1,393	1,404	1,392
Xarope (12)	1,534	1,486	1,499	1,487
Vinho (15)	1,859	1,799	2,073	2,006
Etanol hidratado (16)	2,134	2,038	2,318	2,246
Etanol anidro (20)	2,173	2,071	2,350	2,282
Vapor	3,813	3,320	3,446	3,429
Eletricidade	4,669	4,066	4,283	4,321
Água para reúso (dos condensados)	4,059	3,580	4,281	2,522
Água tratada	1,209	1,192	1,184	1,176
Licor de glicose diluído (13)	-	-	2,414	2,336
Licor de glicose concentrado (14)	-	-	3,517	2,425
Biogás (120)	-	-	1,591	1,590

I*: Bagaço para caldeira; I: Bagaço + palha para caldeira

As principais impressões, de acordo à Tabela 6.11, é que quando considerada a integração da planta convencional de produção de etanol com a hidrólise enzimática do bagaço, são obtidos leves aumentos de 13,5% e 10,2% no custo exergético unitário do etanol anidro para os casos II e III, respectivamente, quando comparados com os do Caso I, considerando a palha e bagaço como combustíveis na caldeira.

Estes resultados respondem principalmente pela introdução da hidrólise enzimática e as suas irreversibilidades associadas que são carregadas para as fases seguintes, através do licor de glicose. Além disso, o aumento dos custos exergéticos unitários do vapor e da eletricidade está ligada ao aumento dos fluxos mássicos de vapor gerados na caldeira para suprir as necessidades

térmicas adicionais da planta para concentração do licor de glicose diluído, como para as colunas de destilação e desidratação visto um aumento de etanol anidro produzido.

Por outro lado, o impacto de considerar a palha como insumo da caldeira além do bagaço está refletido quando comparados os custos exergéticos dos produtos do Caso I* e o Caso I. O maior impacto ocorre na diminuição dos custos exergéticos unitários do vapor e da eletricidade, devido ao fato de que a palha apresenta uma umidade inferior àquela do bagaço, aumentando assim o seu poder calorífico, e em consequência melhorando a eficiência exergética da caldeira.

Apesar de ter obtido as magnitudes dos custos exergéticos dos produtos e fluxos internos, esses resultados não são suficientes para brindar maiores conclusões ao respeito do impacto de cada subsistema no valor final do produto. Assim, a desagregação que oferece a formação do custo ajuda a aclarar essas questões.

6.3. A formação dos custos dos produtos

Na avaliação da formação dos custos exergéticos baseado na metodologia descrita na seção 4.4.2 é usado o software TAESS (Thermoeconomic Analysis of Energy Systems Software) partindo somente dos dados das exergias obtidas na seção 6.2 bem como da estrutura produtiva do processo (TORRES et al., 2007). O software que pode ser baixado livremente desde o site www.exergoecology.com, permite ademais obter a matriz insumo-produto dos fluxos exergéticos envolvidos no processo.

6.3.1. Formação dos custos na produção de etanol de primeira geração

A Figura 6.7 mostra como o custo exergético unitário dos produtos em cada subsistema é formado devido à irreversibilidade gerada nos diferentes equipamentos. Se todos os componentes forem ideais (sem irreversibilidades), os custos dos produtos seriam igual à unidade.

A irreversibilidade da combustão do bagaço na caldeira penaliza severamente a produção de vapor, o qual carrega essa malfunção aos outros subsistemas que precisam dele. Dessa forma, o seu impacto apresenta a maior contribuição em todos os produtos, principalmente na geração de energia elétrica, onde para produzir uma unidade exergética dele são necessários mais de quatro unidades exergéticas externas de recursos.

A consideração de igualar os custos unitários da cana-de-açúcar e do bagaço leva a que o caldo misto carregue as irreversibilidades do processo de extração do caldo aos demais produtos como pode ser observado na fatia verde da formação dos custos.

A destruição de exergia durante a fermentação afeta também significativamente à produção do vinho, e conseqüentemente do etanol hidratado e anidro.

O alto custo de produção da água de reúso a partir dos condensados decorre principalmente de ter considerado os condensados de vapor vegetal da concentração do caldo com a mesma qualidade do vapor gerado na caldeira. Assim os seus produtos carregam mais irreversibilidades da geração do vapor na formação dos custos dos outros fluxos.

No sistema de tratamento de água a formação do custo da água tratada é devida por um lado ao desempenho deste sistema e aos processos que envolvem aos afluentes que chegam a ele, como as purgas da caldeira (caldeira) e o condensado da lavagem da torta do filtro (extração do caldo).

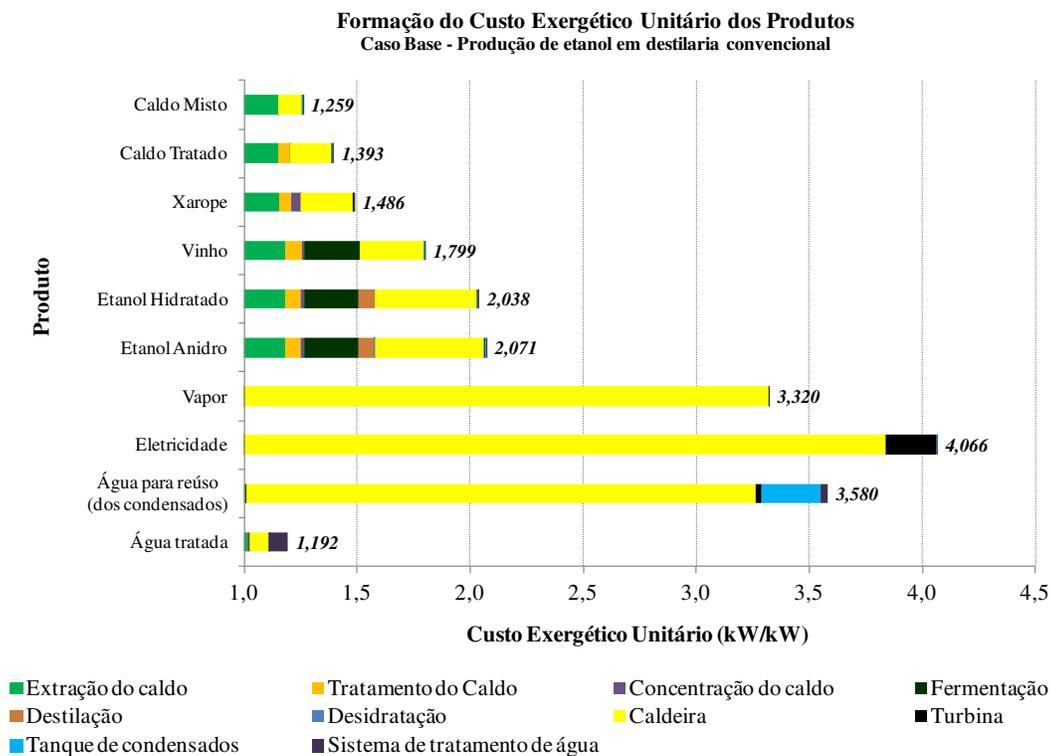


Figura 6.7: Formação do custo exergético unitário dos produtos – Caso I

6.3.2. Formação dos custos na produção de etanol de primeira e segunda geração

Caso II – Concentração do licor de glicose a través do sistema de evaporação de múltiplo efeito

A Figura 6.8 apresenta a formação dos custos exergéticos unitários dos produtos para o Caso II, onde se apresenta um aumento geral dos custos em comparação com o Caso I. A principal causa destes resultados é o aumento no vapor usado na produção do licor de glicose, o qual carrega maiores irreversibilidades a todos os produtos. Uma análise interessante seria a de avaliar por separado a produção de etanol a partir do caldo e a partir do licor de glicose.

O grande aumento no custo dos produtos do tanque de condensados (água de reuso) está ligado ao aumento dos condensados de vapor vegetal da concentração do licor de glicose, os quais estão avaliados com a mesma qualidade do vapor da caldeira.

É visível da figura o impacto que tem a hidrólise enzimática no custo exergético do licor de glicose, assim, salienta-se a procura de melhores estratégias de produção seja por alternativas de pré-tratamento ou aumentando as eficiências de conversão dos açúcares. Por outro lado, o processo de concentração do licor de glicose também afeta o custo do licor de glicose concentrado devido às perdas que ocorrem durante a evaporação.

A água proveniente do sistema de tratamento supre correntes com custos exergéticos formados principalmente pelas irreversibilidades carregadas com as purgas da caldeira, que são tratadas para o seu posterior reuso. A influência da eficiência do sistema é pequena quando comparada com o impacto das purgas.

Sendo o licor de pentoses, o principal afluente do reator UASB para produção de biogás, e cujo custo exergético unitário é igual ao do bagaço, com um valor unitário, a formação do custo do biogás esta fundamentalmente composta pela eficiência do processo de metanização da matéria orgânica no reator. Adicionalmente, como o efluente líquido é considerado como um subproduto e com um custo exergético unitário igual ao do licor de pentoses, ele não carrega nenhuma irreversibilidade que possa afetar nos custos dos produtos dos demais processos.

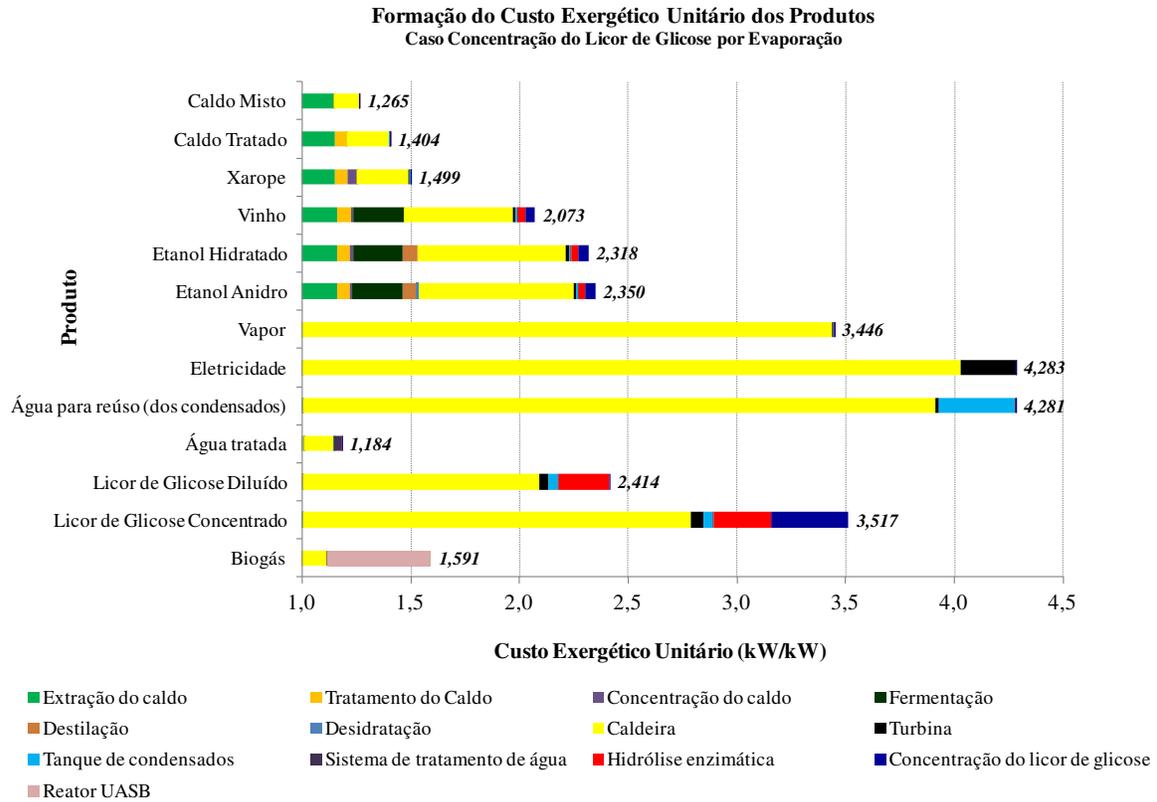


Figura 6.8: Formação do custo exergético unitário dos produtos – Caso II

Caso III – Concentração do licor de glicose a través do sistema de separação por membranas

Destacadas diferenças na formação dos custos dos produtos são encontradas quando considerado o uso de membranas (Figura 6.9). Em forma geral, todos os custos exergéticos unitários dos produtos dos treze subsistemas são menores, quando comparados com os do Caso II, a exceção do custo da eletricidade. A principal razão desse decréscimo decorre da menor produção de vapor, e menores volumes de bagaço utilizados na caldeira, derivando em menores irreversibilidades, e, portanto, em um menor custo total do vapor, o qual impacta na formação dos custos dos produtos finais de todos os subsistemas.

Partindo de que em termos de produção, o Caso III produz maiores volumes de licor de glicose e conseqüentemente de etanol, por ter um maior volume de bagaço disponível; os seus menores custos do licor de glicose diluído, quando comparados com os do Caso II, estão ligados, a um maior custo do vapor neste último. No caso da produção do licor de glicose concentrado,

devido a não precisar de vapor que penalize ao produto, como no Caso II, sua influencia é mínima na formação do seu custo exergético como pode ser visto na Figura 6.9, especificamente no tamanho da fatia azul representando a esse processo.

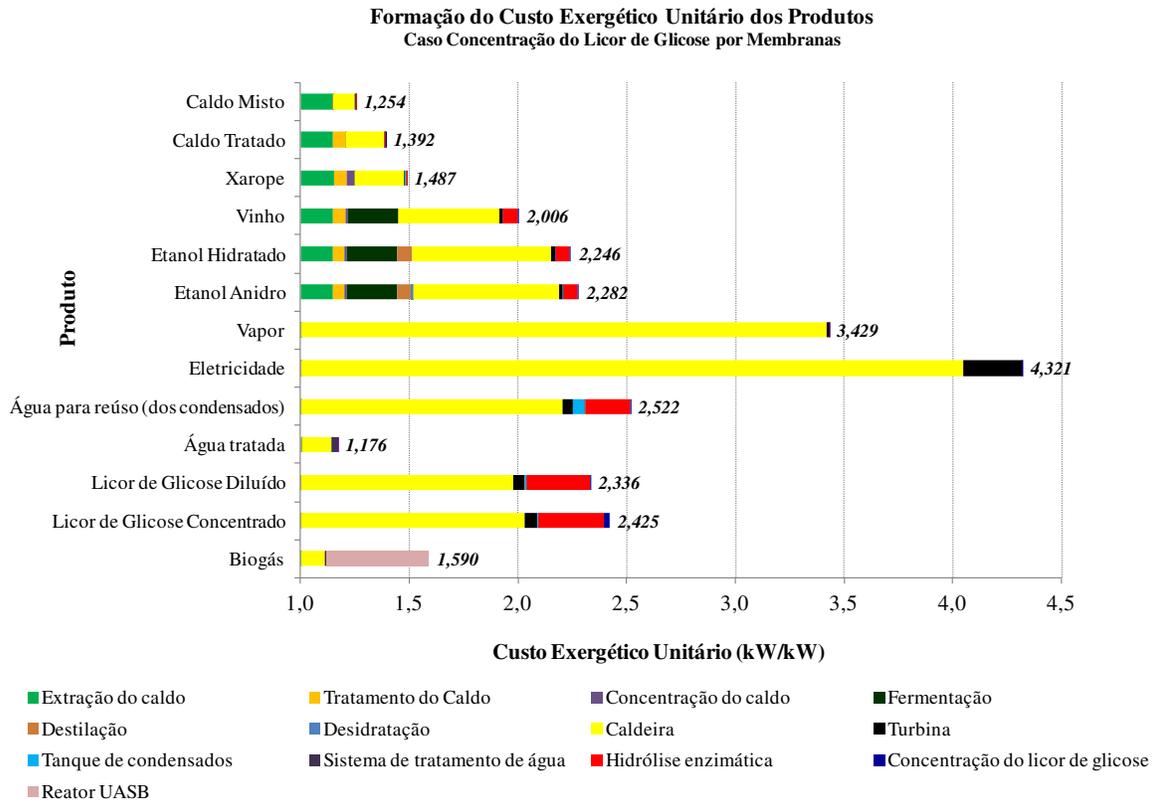


Figura 6.9: Formação do custo exergético unitário dos produtos – Caso III

A respeito da formação dos custos do vinho, etanol hidratado e anidro, produtos dos subsistemas em comum nas tecnologias de primeira e segunda geração, eles são maiores para o Caso II, no qual, apesar de produzir menores volumes de licor de glicose diluído (fatia vermelha nesses produtos na Figura 6.8), requer vapor na etapa da concentração do licor de glicose (fatia azul nesses produtos na Figura 6.8), a diferença do Caso III, em que as irreversibilidades da hidrólise enzimática são destacáveis (Figura 6.9).

No caso da água de reuso, o seu custo está formado pelos condensados da concentração do caldo, com qualidade do vapor da caldeira; pelo permeado da separação por membranas, com um custo unitário igual ao licor de glicose diluído, e por água do sistema de tratamento, com um impacto desprezível no custo final.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A sustentabilidade da produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar foi avaliada através do seu impacto no consumo de recursos hídricos durante a etapa de conversão industrial. Para atingir esse fim, o processo convencional de produção de etanol de primeira geração a partir da cana de açúcar em uma destilaria autônoma e o processo integrado de etanol de primeira e segunda geração a partir do bagaço, foram modelados.

No caso da produção integrada, foi considerado o pré-tratamento do bagaço por explosão a vapor, seguido de um processo de hidrólise enzimática considerando três níveis de concentrações de sólidos insolúveis (5%, 8% e 10%) no reator de hidrólise visando uma maior abrangência no escopo da análise. A concentração do licor de glicose, que é misturado com o mosto na fermentação, foi alcançada por meio de duas rotas: um sistema de evaporação de múltiplo efeito e outro por um processo de separação por membranas.

Do ponto de vista da gestão dos recursos hídricos, os principais resultados mostraram que o fluxo de água necessário para o processo, de 13.680 L/t de cana na destilaria autônoma, e de entre 20.000 e 25.000 L/t de cana para a usina integrada, pôde ser atendido, com uma economia de água entre 80% e 90%, quando considerado principalmente o fechamento dos circuitos de resfriamento através de torres de resfriamento ou lagoas de aspersão, bem como o fechamento do circuito da lavagem dos gases produzidos na caldeira.

Foi considerado o reúso de determinados efluentes, como os condensados de vapor vegetal do caldo e do licor de glicose, visando incrementar a minimização da captação de água da planta. Além disso, o tratamento de efluentes como o licor de pentoses, formado no pré-tratamento do bagaço; o condensado do vapor flash do pré-tratamento e o efluente da prensagem da torta de lignina, foi modelado através de um reator de digestão anaeróbia para a produção de biogás. Apesar de os dois últimos efluentes citados, não foram testados experimentalmente ainda na atualidade para aquele fim, apresentam um grande potencial com uma adequada caracterização e tratamento dos mesmos.

Finalmente, é proposta a reciclagem do efluente do reator anaeróbio dentro da planta, sendo previamente purificado em um pós-tratamento e na Estação de Tratamento de Água.

O gerenciamento proposto das correntes permitiu chegar a captações mínimas de água externa de 738 L/t de cana para o processo convencional; 955 L/t de cana, para o melhor caso com concentração de licor de glicose por evaporação; e 853 L/t de cana, no melhor caso quando considerado o uso de membranas na concentração do licor de glicose. Sendo esses volumes necessários para cobrir o déficit de água da planta e inferiores ao limite de 1.000 L/t de cana, estabelecidos atualmente para a indústria sucroalcooleira no estado de São Paulo.

Em termos de captação de água por volume de combustível produzido, relações entre 9 a 12 litros de água por litro de etanol produzido foram encontradas onde o melhor cenário ocorre no caso do uso de membranas para concentração do licor de glicose e a maiores concentrações de sólidos insolúveis (10%) no reator de hidrólise, com um valor de 9,38 L água/L etanol produzido, muito próximo àquele do processo convencional igual a 9,34 L água/L etanol produzido. Ocorrendo o pior caso, quando considerada a tecnologia de concentração por sistema de evaporação com baixas concentrações de sólidos (5%) com uma relação de 11,9 litros de água por litro de etanol produzido.

Uma análise mais abrangente a respeito da eficiência no uso dos recursos durante a produção de etanol foi realizada através da avaliação exergética do processo e dos custos exergéticos dos produtos finais. Os resultados mostraram a ocorrência de maiores irreversibilidades nos casos em que a hidrólise é considerada, mas este processo representa aproximadamente 5% da irreversibilidade total gerada devido à conversão incompleta dos açúcares durante o ataque enzimático. No entanto, o sistema de cogeração, caldeira mais turbina, é o processo onde se aloca a maior geração de irreversibilidades com um 52-58% do total, seguida pela fermentação entre 14-19%, decorrentes da reação bioquímica nas dornas de fermentação assim como pela dissipação de calor devido à natureza exotérmica das reações nesse processo. Durante o preparo e extração da cana-de-açúcar se apresentam também perdas de exergia da ordem de 10-15% em face às perdas de sacarose e o alto consumo de potência pelas turbinas de acionamento a vapor.

Considerando como produtos o etanol anidro e o excedente de eletricidade na produção de etanol de primeira geração, uma eficiência de segunda lei igual a 28% foi alcançada. Enquanto na produção integrada, o biogás produzido foi considerado também um produto, atingindo assim maiores desempenhos exergéticos nos casos avaliados, com valores de 35% e 37% para os casos de concentração do licor de glicose com sistema de evaporação e com sistemas de membranas, respectivamente. Sendo a divergência nas eficiências entre os sistemas de concentração devida a um melhor e maior uso do bagaço excedente no último caso, aumentando em consequência a produção de etanol e de biogás. No entanto, se na produção de etanol de primeira geração é considerado também o excedente de bagaço como produto, a eficiência de segunda lei aumenta até 55,5% devido à alta exergia específica que contem o bagaço, porém, esse valor não representa a destruição de exergia que aconteceria, por exemplo, se for queimado para produção de eletricidade, principalmente durante a combustão na caldeira.

A avaliação dos custos exergéticos dos produtos, que representam quanta exergia é necessária para suprir uma unidade exergética daqueles produtos, revelou um aumento de 13,5% e 10,2% para os casos de concentração do licor de glicose por evaporação e por um sistema de separação por membranas, respectivamente, quando comparados com o custo exergético do processo convencional. A influência nos custos exergéticos dos produtos no processo convencional, ao usar somente bagaço, em comparação com o uso de palha e bagaço na caldeira, foi realizada, obtendo um incremento de 5% no custo do etanol anidro e de 15% para os custos do vapor e da eletricidade. Este resultado é devido a que a palha apresenta-se como um melhor combustível por causa de ter uma menor umidade aumentando dessa forma a eficiência na produção do etanol. Finalmente, a análise através da formação dos custos se apresentou como uma ferramenta prática e útil na avaliação do impacto do desempenho dos processos internos sobre os custos dos produtos finais.

Como propostas de trabalhos a serem recomendadas seguindo a linha de pesquisa realizada neste estudo se encontram:

- Caracterização físico-química criteriosa dos efluentes na produção de etanol de primeira geração em uma destilaria autônoma, devido a que a literatura referente ao tema está focada principalmente na produção combinada de açúcar e etanol.

- Caracterização físico-química dos efluentes na produção de etanol de segunda geração e integrada ao processo convencional a partir da cana-de-açúcar para diferentes pré-tratamentos do bagaço.
- Desenvolvimento de ferramentas de otimização matemática visando a minimização da captação de água em base à qualidade das correntes internas da planta.
- Avaliação experimental de diversos tratamentos para os efluentes visando uma maior recuperação de água.
- Análise do consumo e potencial de reúso de água na produção de etanol de primeira e segunda geração:
 - Integrada termicamente.
 - Considerando a produção de etanol a partir das xiloses.
- Determinação do volume ótimo de vinhaça a ser concentrado para ser usado na fertirrigação e aumentando o volume de água a ser reaproveitado.
- Definição de políticas e diretrizes públicas que regulamentem a produção de etanol de segunda geração a partir da cana-de-açúcar no tocante à questão do consumo de recursos hídricos.
- Análise exergética para diversas alternativas de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.
- Análise termoeconômica considerando estimativas de custo de equipamentos.
- Determinação da melhor alternativa de produção do ponto de vista técnico-econômico, termoeconômico e do uso dos recursos hídricos.

Referências

ADEN, A. Water usage for current and future ethanol production. **Southwest Hydrology**, v. 6, n. 5, p. 22-23, 2007.

AHMETOVIC, E.; MARTIN, M.; GROSSMANN, I.E. Optimization of energy and water consumption in corn-based ethanol plants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 17, p. 7972-7982, 2010.

ALKAN-OZKAYNAK, A.; KARTHIKEYAN, K.G. Anaerobic digestion of thin stillage for energy recovery and water reuse in corn-ethanol plants. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 9891-9896, 2011.

ALKASRAWI, M.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Recirculation of process streams in fuel ethanol production from softwood based on simultaneous saccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98-100, n. 1-9, p. 849-861, 2002.

ALTAFINI, C.R. **Apostila sobre caldeiras**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul – Departamento de Mecânica, 2002.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica, **Edital do Leilão de Energia A-3/2012**. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/editais_geracao/documentos_editais.cfm?IdProgramaEdital=102. Acesso em: 25 de março de 2012.

ANGELIDAKI, I.; KONGJAN, P.; THOMSEN, M.H.; THOMSEN, A.B. Biorefinery for sustainable biofuel production from energy crops; conversion of lignocellulose to bioethanol, biohydrogen and biomethane. In: **11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion**, 23-27 September 2007, Brisbane, Australia.

BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 9-10, p. 2093-2113, 2000.

BAKER, R.W. **Membrane Technology and Applications**, England: McGraw Hill, 538 p., 2004.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858-875, 2011.

BALOH, T.; WITTEWER, E. **Energy manual for sugar factories**, Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens, 1995, 200 p.

BEJAN, A.; TSATSARONIS, G.; MORAN, M. **Thermal design and optimization**, New York: John Wiley & Sons, 1996, 542 p.

BEN, **Balanco Energético Nacional - Ano Base 2010**, 2011.

BERNDES, G. Bioenergy and water - the implications of large-scale bioenergy production for water use and supply. **Global Environmental Change**, v. 12, n. 4, p. 253–271, 2002.

BERNDES, G.; HOOGWIK, M.; VAN DEN BROEK, R. The contribution of biomass in the future global energy supply: A review of 17 studies. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 1, p. 1-28, 2003.

BERNDES, G. **Water demand for global bioenergy production: trends, risks and opportunities**. Berlin: WBGU, 2008, 46 p.

BLAXTER, K. **Energy metabolism in animals and man**. London: Cambridge University, 1989, 349 p.

BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**, Rio de Janeiro: BNDES, 2008, 316 p.

BÖSCH, P.; MODARRESI, A.; FRIEDL, A. Comparison of combined ethanol and biogas polygeneration facilities using exergy analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 37, p. 19-29, 2012.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: CETESB, 1993, 764 p.

BRINGEZU, S.; RAMESOHL, S.; ARNOLD, K.; FISCHEDICK, M.; VON GEIBLER, J.; LIEDTKEAND, C.; SCHÜTZ, H. **Towards a sustainable biomass strategy - What we know and what we should know**. Wuppertal Papers 163, Wuppertal Institute for Climate, Environment and Energy, 2007.

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.

CAMOLEZ, M.A.; MUTTON, M.J.R. Influencia de microrganismos contaminantes sobre o processo fermentativo. **Revista STAB – Sociedade dos Técnicos Açucareiros Alcooleiros do Brasil**, v. 23, n. 5, p. 6-9, 2005.

CARRASCO, C.; BAUDEL, H.M.; SENDELIUS, J.; MODIG, T.; ROSLANDER C.; GALBE, M.; HAHN-HÄGERDAL, B.; ZACCHI, G.; LIDÉN, G. SO₂-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 46, n. 2, p. 64-73, 2010.

CERQUEIRA, S., **Metodologias de análise termoeconômica de sistemas**, 1999. 137p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CHANDEL, A.K.; SILVERIO, S.D.S.; SINGH, O.V. Detoxification of lignocellulosic hydrolysates for improved bioethanol production. In: BERNARDES, M.A. (Ed.). **Biofuel Production – Recent Developments and Prospects**, Croatia: InTech; 2011. Part 3, cap 10, p. 225-246.

CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, M.F. **Uso de água na produção de etanol de cana-de-açúcar**, 2010. 178p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, M.F.; NEBRA, S.A. Assessing GHG Emissions, Ecological Footprint, and Water Linkage for Different Fuels. **Environmental, Science & Technology**, v. 44, n. 24, p. 9252-9257, 2010.

CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, M.F.; MOSQUEIRA-SALAZAR, K.J.; ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A. Water reuse and recycling in a sugar-ethanol plant according to the stream qualities. In: 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems, 2011, Dubrovnik. **Book of Abstracts of the 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems**, 2011.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 380 p., 2007.

CONAB, **A Geração Termoeétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil**, Brasília: Diretoria de Política Agrícola e Informações, 2011, 157 p.

COPERSUCAR. **Curso Básico sobre Tratamento do Caldo**. Piracicaba: Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e álcool do Estado de São Paulo Ltda (Copersucar), 1989.

CORTÉS, M.G.; VERELST, H.; PEDRAJA, R.E.; SUÁREZ, E.G. Simultaneous energy and water minimization applied to sugar process production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 25, p. 177-182, 2011a.

CORTÉS, M.G.; VERELST, H.; PEDRAJA, R.E.; SUÁREZ, E.G. Water and wastewater management in a sugar process production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 25, p. 839-844, 2011b.

CORTEZ, L.A.B.; ROSSELL, C.E.V.; JORDAN, R.A.; LEAL, M.R.L.V.; LORA, E.E.S.L. Necessidades de P&D na área industrial em vinhaça. 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.

ČUČEK, L.; MARTÍN, M.; GROSSMANN, I.; KRAVANJA, Z. Energy, water and process technologies integration for the simultaneous production of ethanol and food from the entire corn plant. **Computers & Chemical Engineering**, v. 35, n. 8, p. 1547-1557, 2011.

DALE, B.E. Biofuels and water: another opportunity to ‘do biofuels right’. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 4, p. 347-349, 2011.

DE CANIA, P.; DE BARI, I.; ROMANO, P. Latest frontiers in the biotechnologies for ethanol production from lignocellulosic biomass. In: BERNARDES, M.A.S. (Ed.) **Biofuel Production – Recent developments and prospects**, Parte 2, Cap. 8, p. 163-196, 2011. Croatia: InTech.

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. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**, 2011. 272p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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**, v. 36, n. 6, p. 3691-3703, 2011a.

DIAS, M.O.S.; DA CUNHA, M.P.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A.; JESUS, C.D.F.; ROSSELL, C.E.V. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 38, n. 8, p. 955-966, 2011b.

DIAS, M.O.S.; JUNQUEIRA, T.L.; JESUS, C.D.F.; ROSSELL, C.E.V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 246-252, 2012.

DI NICOLA, G.; SANTECCHIA, E.; SANTORI, G.; POLONARA, F. Advances in the development of bioethanol: A review. In: BERNARDES, M.A.S. (Ed.), **Biofuels Engineering and Technology**, Croatia: InTech. Part 4, Cap. 26, p. 611-638, 2011.

DINCER, I. The role of exergy in energy policy making. **Energy Policy**, v. 30, n. 2, p. 137-149, 2002.

DONZELLI, J.L. Preservation of agricultural soil. In: MACEDO, I.C. (Ed.). **Sugarcane's Energy – Twelve studies on Brazilian sugarcane agribusiness and its sustainability**, Sao Paulo: Berlendis; 2005. Cap. 7, p. 139-146.

EES, **Engineering equation solver**. F-chart software, 2011.

EL-HALWAGI, M.M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Synthesis of mass exchange networks. **AIChE Journal**, v. 35, n. 8, p. 1233-1244, 1989.

EL-HALWAGI, M.M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Automatic synthesis of mass exchange networks with single component targets. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 9, p. 2813-2831, 1990.

ELIA NETO, A. **Água na Indústria da Cana-de-açúcar**. Em: Workshop “Aspectos Ambientais da Cadeia do Etanol de Cana-de-Açúcar”. São Paulo, Abril 2008. Disponível em: http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/apresentacao_painel_1_andre.pdf

ELIA NETO, A. et al. **Manual de Conservação e Reúso de água na Agroindústria Sucroenergética**. Brasília; Agência Nacional de Águas, Ministério do Meio ambiente, 2009, 288p.

EL-SAYED, Y.M.; EVANS, R.B. Thermoeconomics and design of heat system. **Journal of Engineering Power**, v. 92, p. 27-34, 1970.

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.; ARTHUR CALVET, A. (Ed.). **Handbook of exergy, hydrogen energy and hydropower research**, New York: Nova Science Publishers Inc., 2009. Cap. 4, p. 125-160.

ENSINAS, A.V.; MODESTO, M.; NEBRA, S.A. Analysis of different cane juice extraction systems for sugar and ethanol production: influences on electricity generation and final products exergetic costs. In: Proceedings of 20th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. **Anais ECOS 2007**, Padova, Italy, June 25 – 28, p. 727-734, 2007.

ENSINAS, A.V.; MODESTO, M.; NEBRA, S.A.; SERRA, L.M. Reduction of irreversibility generation in sugar and ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 680-688, 2009.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE, **Going with the flow**, Edição Janeiro 2009.

ETHANOL PRODUCER MAGAZINE, **Steel in the ground – First cellulosic ethanol plants near completion**, Edição Maio 2012.

FAPESP, **Etanol de segunda geração com biogás**. 02/02/2012. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/15120>. Acesso em: 15 de março de 2012.

FARIA, A.A.A.; DUDA, R.M.; DE OLIVERIA, R.A. Concentração da vinhaça e reaproveitamento da água. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, v. 3, n. 1, 2011.

FATARELLI, D.P.; SILVA, A.C.; SILVA, A.C.; JUNIOR, O.M. Gerenciamento dos recursos hídricos na indústria canavieira no setor de fermentação e destilação. In: III Encontro Científico e Simpósio de Educação Unisalesiano. Lins, 17-21 de outubro de 2011.

FOO, D.C.Y. State-of-the-Art Review of Pinch Analysis Techniques for Water Network Synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 11, p. 5125-5159, 2009.

FRANGOPOULOS, C.A. **Thermoeconomic Functional Analysis: A Method for Optimal Design or Improvement of Complex Thermal Systems**, 1983. Ph. D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta GA, USA.

FUTASTE, **Futaste implement Cleaning Process in Xylose Production**. 25/09/2008. Disponível em: http://www.futaste.com/pharma_en/index.php?categoryid=18&m2_articleid=133. Acesso em: 25 de outubro de 2011.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Simulation of ethanol production processes based on enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials using Aspen Plus. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 34-35, n. 1, p. 93-104, 1992.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. In: SCHEPER, T. (Ed.). **Biofuels - Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, Cap. 2, p. 41-65, 2007. Berlin: Springer-Verlag.

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.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. **Biomass and Bioenergy**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.03.026>

GALBE, M.; LIDÉN, G.; ZACCHI, G. Production of ethanol from biomass – Research in Sweden. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 64, n. 1, p. 905-919, 2005.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Vapor-Liquid equilibrium data collection - Aqueous-Organic systems (Supplement I). **Dechema Chemical Data Series**, v. I, Part 1a, 1981.

GOMES, M.T.; EÇA, K.S.; VIOTTO, L.A. Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração com membranas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, n. 6, p. 633-638, 2011.

GRANSTRÖM, T.B.; IZUMORI, K.; LEISOLA, M. A rare sugar xylitol. Part I: biotechnological production and future applications of xylitol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 74, n. 2, p. 273-2766, 2007a.

GRANSTRÖM, T.B.; IZUMORI, K.; LEISOLA, M. A rare sugar xylitol. Part II: biotechnological production and future applications of xylitol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 74, n. 2, p. 273-2766, 2007b.

GUALLAR, P.J. **Análise exergética e integração térmica do processo na indústria de açúcar**, 1987. Tese (Doutorado) - Universidade de Zaragoza, Zaragoza. (Em espanhol)

GYFTOPOULOS, E.P.; BERETTA, G.P. **Thermodynamics: Foundations and Applications**. New York: Macmillan Publishing, 1991, 800 p.

HINRICHS, R.A.; KLEINBACH, M.H. **Energy: Its use and the environment**. London: Brooks Cole, 2001, 672 p.

HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. São Paulo: Mestre Jou, 1986, 1198p.

IDAE, **Guía técnica de torres de refrigeración**, Madrid: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 80 p., 2007.

IEA, International Energy Agency. **Sustainable Production of Second-Generation Biofuels**, Paris: OECD/IEA, 2010, 217 p.

IEA, International Energy Agency. **Technology Roadmap – Biofuels for Transport**, Paris: OECD/IEA, 2011a, 52 p.

IEA, International Energy Agency. **Advantage Energy - Emerging Economies, Developing Countries and the Private-Public Sector Interface**, Paris: OECD/IEA, 2011b, 60 p.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate change 2007 - Mitigation. Contribution of working group 3 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. New York: Cambridge University Press, 2007.

JORNAL CANA, **Pontas e palhas estão chegando em grande quantidade na usina. O que fazer?**, Outubro de 2010, 2010a.

JORNAL CANA, **Ultrafiltração garante alta qualidade da água industrial**, Dezembro de 2010, 2010b.

JORNAL CANA, **Tratamento de fuligem garante água de qualidade para reúso**, Dezembro de 2010, 2010c.

JORNAL CANA, **Empresa desenvolve limpeza de cana contra fluxo**, Março de 2011.

JUNQUEIRA, T.L.; DIAS, M.O.S.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M.R.; ROSSELL, C.E.V.; ATALA, D.I.P. Proposition of alternative configurations of the distillation columns for bioethanol production using vacuum extractive fermentation process. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, p. 1627-1632, 2009.

KAAR, W.E.; GUTIERREZ, C.V.; KINOSHITA, C.M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 277-287, 1998.

KADLEC, P.; BRETSCHEIDER, R.; DANDAR, A. The measurement and the calculation of physical – chemical properties of water-sugar solutions. **La Sucrerie Belge**, v. 100, p. 45-59, 1981. (Em francês)

KAWAMURA, S. **Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities**. London: Wiley, 720 p., 2000.

KESSERLINGH, S. M. **Minimização e Reúso de Água em Indústrias Sucroalcooleiras: Estudo de Caso**, 2002. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

KLEMEŠ, J.J. Industrial water recycle/reuse. **Current Opinion in Chemical Engineering**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2012.03.010>

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.

KISS, A.A.; SUSZWALAK, D.J.P.C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 70-78, 2012.

KOCHERGIN, V.; MILLER, K. Evaluation of target efficiencies for solid-liquid separation steps in biofuels production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 163, n. 1, p. 90-101, 2011.

KOTAS, T.J. **The exergy method of thermal plant analysis**, Florida, EUA: Krieger Publishing, 1985, 328 p.

KUCERA, J. **Reverse Osmosis – Industrial applications and processes**. New Jersey: John Wiley, 393 p., 2010.

KUMAR, D.; MURTHY, G.S. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, n. 4, v. 27, p. 1-19, 2011

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.

LARSSON, M.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Recirculation of process water in the production of ethanol from softwood. **Bioresource Technology**, v. 60, n. 2, p. 143-151, 1997.

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.

LEMOS, J.C.M.; CASTRO, T.M. Uma análise comparativa entre o difusor e a moenda na extração da sacarose, 2010. 67 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Franca, Franca.

LINGARAJU, B.P.; LEE, J.; YANG, Y.J. Process and utility water requirements for cellulosic ethanol production processes via fermentation pathway. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1002/ep.11604>.

LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. The pinch design method for heat exchanger networks. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 5, p. 745-763, 1983.

LOZANO, M.A.; VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**, v. 18, n. 9, p. 939-960, 1993.

LOZANO, M.A. Apostila da disciplina “**Eficiencia Energética**”, Universidade de Zaragoza, 2011.

LUCAS JR., J. de; CORTEZ, L.A.; SILVA, A. Biodigestão. In: CORTEZ, L.A.B.; SILVA-LORA, E. (Coord.). **Tecnologias de conversão energética de biomassa**. Manaus, AM: Editora Universidade do Amazonas, 1997. Cap. 10, 527 p.

MAHAN, B.; MYERS R. **Química – Um curso universitário**, Brasil: Edgard Blücher Ltda., 1995, 582 p.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 22, p. 1-18, 2012.

MADAENI, S.S.; TAHMASEBI, K.; KERENDI, S.H. Sugar syrup concentration using reverse osmosis membranes. **Engineering in Life Sciences**, v.4, n. 2, p. 187-190, 2004.

MANTELATTO, P.E.; YAMAKAWA, C.K.; PEREIRA-CESAR, A.R.; OLIVÉRIO, J.L.; BOSCARIOL, F.C.; GURGEL, M.N.A. **Process for the recovery of water and energy from the processing of sugarcane in sugar and ethanol production mills**. United States: 20110232343, 2011

MARTÍN, C. et al. Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98-100, p. 699–716, 2002.

MARTIN, M.; AHMETOVIC, E.; GROSSMANN, I.E. Optimization of water consumption in second generation bioethanol plants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3705-3721, 2011.

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.

MENON, V.; RAO, M. Recent Trends in Valorization of Lignocellulose to Biofuel. In: Satyanarayana, T.; JOHRI, B.N.; PRAKASH, A. (Ed.). **Microorganisms in Sustainable Agriculture and Biotechnology**, New York; Springer-Verlag; 2012. Part 2, cap. 18, p. 381-410.

MODARRESI, A.; KRAVANJA, P.; FRIEDL, A. Pinch and exergy analysis of lignocellulosic ethanol, biomethane, heat and power production from straw. **Applied Thermal Engineering**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.01.026>

MODESTO, M.S., **Repotenciamento em sistemas de geração de potência na indústria siderúrgica utilizando análise termoeconômica**, 2004. 248p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MODESTO, M., NEBRA, S., ZEMP, R. J. A proposal to calculate the exergy of non ideal mixtures ethanol-water using properties of excess. Proceedings of 14th European Biomass Conference & Exhibition. **Biomass for Energy, Industry and Climate Protection**. 17-21 October 2005, Paris, França, p. 124-127.

MODESTO, M.; ZEMP, R.J.; NEBRA, S.A. Ethanol Production from Sugar Cane: Assessing the Possibilities of Improving Energy Efficiency through Exergetic Cost Analysis. **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n. 4, p. 272-281, 2009.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**, Chichester, England: Wiley, 2006, 831 p.

MORJANOFF, P.J.; GRAY, P.P. Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 29, p. 733-, 1987.

MURTHY, G.S.; SRIDHAR, S.; SUNDER, M.S.; SHANKARAIHAH, B.; RAMAKRISHNA, M. Concentration of xylose reaction liquor by nanofiltration for the production of xylitol sugar alcohol. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 3, p. 221-228, 2005.

NAIK, S.N.; GOUD, V.V.; ROUT, P.K.; DALAI, A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578-597, 2010.

NAZATO, C.; SILVA, D.F.C.; FERRAZ, S.C.U.; HARDER, M.N.C. Moenda x Difusor: diferentes pontos de vista sobre o assunto, **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 1, n. 1, p. 129-139, 2011.

NEBRA, S.A.; FERNANDEZ-PARRA, M.I. The exergy of sucrose-water solutions: proposal of a calculation method. In: Proceeding of 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. **Anais ECOS 2005**, Trondheim, Noruega, Junho 20-23, p. 385-392, 2005.

NESS, B.; URBEL-PIIRSALU, E.; ANDERBERG, S.; OLSSON, L. Categorizing tools for sustainability assessment, **Ecological Economics**, v. 60, n. 3, p. 498-508, 2007.

NEVES, M.F.; ALVES, M.J.P.; CONEJERO, M.A.; TROMBIN, V.G. **Food and Fuel: The example of Brazil**, The Netherlands: Wageningen Academic Publishers, 2011, 148 p.

OJEDA, K.; KAFAROV, V. Exergy analysis of enzymatic hydrolysis reactors for transformation of lignocellulosic biomass to bioethanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, n. 1-3, p. 390-395, 2009.

OJEDA, K.; AVILA, O.; SUAREZ, J.; KAFAROV, V. Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production – Part 1. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 3, p. 270-279, 2011a.

OJEDA, K.; SÁNCHEZ, E.; KAFAROV, V. Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass - Application of exergy analysis. **Energy**, v. 36, n. 4, p. 2119-2128, 2011b.

OJEDA, K.A.; SÁNCHEZ, E.L.; SUAREZ, J.; AVILA, O.; QUINTERO, V.; EL-HALWAGI, M.; KAFAROV, V. Application of Computer-Aided Process Engineering and Exergy Analysis to Evaluate Different Routes of Biofuels Production from Lignocellulosic Biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 5, p. 2678-2772, 2011c.

OJEDA, K.; SÁNCHEZ, E.; EL-HALWAGI, M.; KAFAROV, V. Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: Comparison of SHF, SSF and SSCF pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 176-177, p. 195-201, 2011d.

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.; BOSCARIOL, F.C.; PEREIRA-CÉSAR, A.R.; GURGEL, M.N.A.; MANTELATTO, P.E.; YAMAKAWA, C.K. **Water Production Plant**. In: Proceedings of the 27th Congress of the International Society of Sugar Cane Technologists, March 7-11, 2010, Veracruz, Mexico. 2010 CDROM.

PALACIOS-BERECHE, R., **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar**, 2011. 258p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A. Energy Consumption in Ethanol Production by Enzymatic Hydrolysis – The Integration with the Conventional Process Using Pinch Analysis. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 1189-1194, 2011.

PALACIOS-BERECHE, R.; MOSQUEIRA-SALAZAR, K.J.; MODESTO, M.; ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A.; SERRA, L.M.; LOZANO, M.A. Exergetic and exergoeconomic analysis of the ethanol production by enzymatic hydrolysis process from sugarcane biomass. In: 3rd International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering. **Anais CPOTE 2012**, Gliwice, Polônia, Setembro 18-20, 2012.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 17-24, 2000.

PATE, R.C. The new generation of biofuels. In: KENNY, D.S.; WILKINSON, R. (Ed.). **The Water-Energy Nexus in the American West**, Massachusetts: Edward Elgar Publishing, 2012. Parte 2, cap. 7, p. 84-106.

PELLEGRINI, L.F.; OLIVEIRA JR., R.S.; BURBANO, J.C. Supercritical steam cycles and biomass integrated gasification combined cycles for sugarcane mills. **Energy**, v. 35, n. 2, p. 1172-1180, 2010.

PELLEGRINI, L.F.; DE OLIVEIRA, S. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermo-economic and environmental analysis and optimization. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3704-3715, 2011.

PINZI, S.; DORADO, M.P. Vegetable-based feedstocks for biofuels production. In: LUQUE, R.; CAMPELO, J.; CLARK, K. (Ed.). **Handbook of biofuels production – Processes and technologies**, Massachusetts: Woodhead Publishing, 2011. Parte 1, cap. 4, p. 61-94.

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.

PRINS, M.J.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. Exergetic optimisation of a production process of Fischer-Tropsch fuels from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 4, p. 375-389, 2005.

QI, B.; LUO, J.; CHEN, G.; CHEN, X.; WAN, Y. Application of ultrafiltration and nanofiltration for recycling cellulase and concentrating glucose from enzymatic hydrolyzate of steam exploded wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 466-472, 2012.

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.

RABELO, S.C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A.C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7887-7895, 2011.

REIN, P. **Cane sugar engineering**, Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 2007, 768 p.

ROCHA, G. **Análise termodinâmica, termoeconômica e econômica de uma usina sucroalcooleira com processo de extração por difusão**, 2010. 148p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

ROSEN, M.A.; DINCER, I.; KANOGLU, M. Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact. **Energy Policy**, v. 36, n. 1, p. 128-137, 2008.

SANTOS, D.T.; SARROUH, B.F.; RIVALDI, J.D.; CONVERTI, A.; SILVA, S.S. Use of sugarcane bagasse as biomaterial for cell immobilization for xylitol production. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 4, p. 542-548, 2008.

SEN, D. **Reference Book on Chemical Engineering, Vol 1**. New Delhi: New Age International Publishers. 2005, 352 p.

SIMÕES, C. L. N.; SENA, M. E. R.; CAMPOS, R.. Estudo da viabilidade econômica da concentração de vinhoto através de osmose inversa. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 24, 2004. Florianópolis. **Anais eletrônicos**, 2004

SINGH, R.K.; MURTY, H.R.; GUPTA, S.K.; DIKSHIT, A.K. An overview of sustainability assessment methodologies, **Ecological Indicators**, v. 15, n. 1, p. 281-299, 2012.

SMA, Secretaria do Meio Ambiente, 2011a. **Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro**. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/cana/protocolo.pdf>. Acesso em 15 novembro de 2011.

SMA, Secretaria do Meio Ambiente, 2011b. **Regulamento das diretrizes técnicas do protocolo de cooperação que estabelece ações destinadas a consolidar o desenvolvimento sustentável da indústria da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/documentos/diretivasTecnicasUsinas.pdf>. Acesso em 15 novembro de 2011.

SMA, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2012. **Resultado das Safras**. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/index.php>. Acesso em: 30 de abril de 2012.

SOHEL, M.I.; JACK, M.W. Thermodynamic analysis of lignocellulosic biofuel production via a biochemical process: Guiding technology selection and research focus. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2617-2622, 2011.

SOLENZAL, A.I.N.; AROCHE, Y.O.; VIÑALS-VERDE, M.; SANTANA, E.M.; MARTINEZ, E.A. Purificación de hidrolizado de bagazo de caña de azúcar con carbón activado y resinas de intercambio iónico. **Ciencia y Tecnología Alimentaria**, v. 5, n. 2, p. 124-128, 2006.

SOSA-ARNAO, J.H., NEBRA, S.A. **Exergy of sugar cane bagasse**. Proceedings of 14th European Biomass Conference & Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. 17-21 Outubro 2005, Paris, França.

STARZAK, M., PEACOCK, S.D. Water activity coefficient in aqueous solutions of sucrose – A comprehensive data analysis. **Zuckerindustrie**, v. 122, n. 5, p. 380-387, 1997.

STENBERG, K.; TENGBORG, C.; GALBE, M.; ZACCHI, G.; PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Recycling of process streams in ethanol production from softwoods based on enzymatic hydrolysis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 70-72, n. 1, p. 697-708, 1998.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R. **Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes**, New York: Hemisphere Publishing Corporation., 1988, 332 p.

TABIL, L.; ADAPA, P.; KASHANINEJAD, M. Biomass Feedstock Pre-Processing – Part 1: Pre-Treatment. In: BERNARDES, M.A.S. (Ed.), **Biofuels Engineering and Technology**, Croatia: InTech. Part 2, Cap. 18, p. 411-438, 2011.

TAKARA, D.; KHANAL, S.K. Biomass pretreatment for biofuel production. In: GOPALAKRISHNAN, K.; VAN LEEUWEN, J.; BROWN, R. (Ed.). **Sustainable Bioenergy and Bioproducts - Value Added Engineering Applications**, London: Springer-Verlag, 2012, Cap. 4, p. 59-70.

TALENS, L.; VILLALBA, G.; GABARRELL, X. Exergy analysis applied to biodiesel production. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 2, p. 397-407, 2007.

TOCK, L.; GASSNER, M.; MARÉCHAL, F. Thermochemical production of liquid fuels from biomass: Thermo-economic modeling, process design and process integration analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 12, p. 1838-1854, 2010.

TORQUATO, H.; CALLADO, N.H.; PEDROSA, V.A.; PIMENTEL, I.M.C.; MENEZES, A.C.V.; OMENA, S.P.F. Caracterização da água de lavagem de cinzas e gases de caldeiras na indústria de cana de açúcar. In: VII Simpósio Regional de Recursos Hídricos do Nordeste, 2004, São Luís. **Anais do VII Simpósio Regional de Recursos Hídricos do Nordeste**, 2004.

TORREIRA, R.P. **Fluidos Térmicos**. Brasília: Hemus. 2002, 320 p.

TORRES, C.C.; CUADRA, A.V. Apostila da disciplina “**Termoeconomia**”, Universidade de Zaragoza, 2000.

TORRES, C.; VALERO, A.; PEREZ, E. Guidelines to developing software for thermoeconomic analysis of energy systems, part I: the thermoeconomic model. In: Proceedings of 20th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. **Anais ECOS 2007**, Padova, Italia, Junho 25 – 28, p.435-442, 2007.

TSATSARONIS, G. Thermoeconomic analysis and optimization of energy systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 3, p. 227-257, 1993.

TSATSARONIS, G.; PISA, J. Exergoeconomic evaluation and optimization of energy systems – Application to the CGAM problem. **Energy**, v. 19, n. 3, p. 287-321, 1994.

UDOP, União dos Produtores de Bioenergia, **Fluxogramas da Produção de Açúcar e Álcool**. Disponível em: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=29960>. Acesso em: 17 de junho de 2012.

UNICA, União da Indústria de Cana-de-açúcar, **Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro**. Disponível em: <http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode={BEE106FF-D0D5-4264-B1B3-7E0C7D4031D6}>. Acesso em: 15 de novembro 2011.

VELÁSQUEZ-ARREDONDO, H.I. **Avaliação exérgica e exergo-ambiental da produção de biocombustíveis**, 2009. 235p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

VELÁSQUEZ-ARREDONDO, H.I.; DE OLIVEIRA, S.; BENJUMEA, P. Exergy efficiency analysis of chemical and biochemical stages involved in liquid biofuels production processes. **Energy**, v. 41, n. 1, p. 138-145, 2012.

VIÑALS-VERDE, M.; MANCILHA, I.M.; ALMEIDA, J.B.; SOLENZAL, A.I.N. Métodos de purificación de hidrolizados de bagazo de caña de azúcar para la obtención de xilitol. **Ciencia y Tecnología Alimentaria**, v. 5, n. 2, p. 129-134, 2006.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 452 p., 2005.

WANG, Y.; SMITH, R. Wastewater minimization. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 7, p. 981-1006, 1994.

WEF, World Economic Forum. **Water Security: The water-food-energy-climate nexus**, Washington: Island Press, 2011, 248 p.

WENG, Y.; WEI, H.; TSAI, T.; CHEN, W.; WEI, T.; HWANG, W.; WANG, C.; HUANG, C. Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 1, p. 95-102, 2009.

WILLIAMS, P.R.D.; INMAN, D.; ADEN, A.; HEATH, G.A. Environmental and sustainability factors associated with next-generation biofuels in the US: what do we really know? **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 13, p. 4763-4765, 2009.

WINGREN, A.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of producing ethanol from softwood: Comparison of SSF and SHF and identification of bottlenecks. **Biotechnology Progress**, v. 19, n. 4, p. 1109-1117, 2003.

WOLF MACIEL, M.R. Advances in ethanol purification: alternatives e perspectives, São Paulo, 10 de Setembro de 2009. **BIOEN Workshop on process for ethanol production**. São Paulo, 2009.

WOOLEY, R.; RUTH, M.; SHEEHAN, J.; IBSEN, K.; MAJDESKI, H.; GALVEZ, A. Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis Current and Futuristic Scenarios, **National Renewable Energy Laboratory**, Colorado: NREL, 1999, 123 p.

ZHANG, J.; WANG, X.; CHU, D.; HE, Y.; BAO, J. Dry pretreatment of lignocellulose with extremely low steam and water usage for bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 6, p. 4480-4488, 2011.

ZOCCA, M. **Máquinas e Equipamentos Açúcar e Álcool**, COTIP - Colégio Técnico e Industrial de Piracicaba, 2011.

ZUURBIER, P.; VAN DE VOOREN, J. **Sugarcane Ethanol - Contributions to climate change mitigation and the environment**, The Netherlands: Wageningen Academic Publishers, 2008, 252 p.

APÊNDICE A

Tabela A.1: Consumo de água na planta integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação

Consumo de água (L/t cana)	Caso EV5	Caso EV8	Caso EV10
Embebição	300	300	300
Resfriamento de mancais	50	50	50
Resfriamento do óleo de lubrificação	400	400	400
Preparo do leite de cal (calagem)	8	8	8
Condensador do filtro rotativo	214	214	214
Lavagem da torta do filtro	30	30	30
Preparo do polímero (decantação)	15	15	15
Condensador de evaporação do caldo	641	649	654
Resfriamento do mosto	4.186	4.283	4.321
Resfriamento das dornas	4.733	4.748	4.755
Diluição do fermento (preparo do pé-de-cuba)	158	161	163
Lavagem dos gases CO ₂ da fermentação	29	30	30
Condensador da coluna de Destilação	2.927	2.994	3.020
Condensador da coluna de Retificação	868	875	878
Condensador da coluna Extrativa	732	744	749
Condensador da coluna de Recuperação	119	121	121
Resfriamento do solvente	71	71	71
Resfriamento do Etanol Anidro	100	101	102
Resfriamento dos turbogeradores	200	200	200
Lavagem de gases da caldeira	1.588	1.511	1.487
Consumo de água na caldeira	794	756	743
Água para hidrólise	742	575	499
Condensador de evaporação da glicose	4.405	3.240	2.695
Lavagem do bagaço pré-tratado	889	1.204	1.391
Limpezas gerais	50	50	50
Usos potáveis	30	30	30
TOTAL	24.277	23.359	22.976

Tabela A.2: Usos de água na planta integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de membranas

Consumo de água (L/t cana)	Caso ME5	Caso ME8	Caso ME10
Embebição	300	300	300
Resfriamento de mancais	50	50	50
Resfriamento do óleo de lubrificação	400	400	400
Preparo do leite de cal (calagem)	8	8	8
Condensador do filtro rotativo	214	214	214
Lavagem da torta do filtro	30	30	30
Preparo do polímero (decantação)	15	15	15
Condensador de Evaporação do caldo	619	619	619
Resfriamento do mosto	4.544	4.502	4.468
Resfriamento das dornas	4.791	4.783	4.778
Diluição do fermento (preparo do pé-de-cuba)	171	170	168
Lavagem dos gases CO ₂ da fermentação	31	31	31
Condensador da coluna de Destilação	3.187	3.150	3.123
Condensador da coluna de Retificação	900	888	884
Condensador da coluna Extrativa	781	773	768
Condensador da coluna de Recuperação	127	125	124
Resfriamento do solvente	73	71	73
Resfriamento do Etanol Anidro	106	105	105
Resfriamento dos turbogeradores	200	200	200
Lavagem de gases da caldeira	1.379	1.380	1.380
Uso de água na caldeira	690	690	690
Água para hidrólise	1.317	793	614
Lavagem do bagaço pré-tratado	1.578	1.661	1.711
Limpezas gerais	50	50	50
Usos potáveis	30	30	30
TOTAL	21.592	21.038	20.832

Tabela A.3: Captação de água na usina integrada com o fechamento de circuitos - Caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação

Captação efetiva de água por processo (L/t cana)	Caso		
	EV5	EV8	EV10
Embebição	300	300	300
Reposição de Resfriamento de mancais	1	1	1
Reposição de Resfriamento do óleo de lubrificação	12	12	12
Preparo do leite de cal (calagem)	8	8	8
Condensador do Filtro Rotativo	9	9	9
Lavagem da torta do filtro	30	30	30
Preparo do polímero (decantação)	15	15	15
Reposição do Condensador de Evaporação do caldo	26	26	26
Reposição de Resfriamento do mosto	126	128	130
Reposição de Resfriamento de dornas	142	142	143
Diluição do fermento (preparo do pé-de-cuba)	158	161	163
Lavagem dos gases CO ₂ da fermentação	29	30	30
Reposição do condensador de Destilação	117	120	121
Reposição do condensador de Retificação	35	35	35
Reposição do condensador da Coluna Extrativa	29	30	30
Reposição do condensador da Coluna de Recuperação	5	5	5
Reposição de resfriamento do solvente	3	3	3
Reposição de resfriamento do Etanol Anidro	4	4	4
Reposição de resfriamento dos turbogeradores	6	6	6
Reposição de lavagem de gases da caldeira	79	76	74
Reposição de água na caldeira	32	30	30
Água para hidrólise	742	575	499
Reposição do Condensador de evaporação da glicose	176	130	108
Lavagem do bagaço pré-tratado	889	1.204	1.391
Limpezas gerais	50	50	50
Usos potáveis	30	30	30
TOTAL	3.051	3.159	3.251

Tabela A.4: Captação de água na usina integrada com o fechamento de circuitos - Caso de concentração do licor de glicose por sistema de membranas

Captação efetiva de água por processo (L/t cana)	Caso		
	ME5	ME8	ME10
Embebição	300	300	300
Reposição de Resfriamento de mancais	1	1	1
Reposição de Resfriamento do óleo de lubrificação	12	12	12
Preparo do leite de cal (calagem)	8	8	8
Condensador do Filtro Rotativo	9	9	9
Lavagem da torta do filtro	30	30	30
Preparo do polímero (decantação)	15	15	15
Reposição do Condensador de Evaporação do caldo	25	25	25
Reposição de Resfriamento do mosto	136	135	134
Reposição de Resfriamento de dornas	144	143	143
Diluição do fermento (preparo do pé-de-cuba)	171	170	168
Lavagem dos gases CO ₂ da fermentação	31	31	31
Reposição do Condensador de Destilação	127	126	125
Reposição do Condensador de Retificação	36	36	35
Reposição do Condensador da Coluna Extrativa	31	31	31
Reposição do Condensador da Coluna de Recuperação	5	5	5
Reposição de Resfriamento do Solvente	3	3	3
Reposição de Resfriamento do Etanol Anidro	4	4	4
Reposição de Resfriamento dos turbogeradores	6	6	6
Reposição de Lavagem de gases da caldeira	69	69	69
Reposição de água na caldeira	28	28	28
Água para hidrólise	1.317	793	614
Lavagem do bagaço pré-tratado	1.578	1.661	1.711
Limpezas gerais	50	50	50
Usos potáveis	30	30	30
TOTAL	4.166	3.720	3.586

Tabela A.5: Potenciais efluentes para reúso na usina integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de evaporação

Correntes de Reúso (L/t cana)	Caso EV5	Caso EV8	Caso EV10
Condensado da Lavagem do Filtro	7	7	7
Condensado de Vapor de 1º Efeito (caldo)	13	14	14
Condensado de Vapor de 2º Efeito (caldo)	15	15	15
Condensado de Vapor de 3º Efeito (caldo)	17	17	17
Condensado de Vapor de 4º Efeito (caldo)	19	19	19
Condensado de Vapor de 5º Efeito (caldo)	22	22	22
Condensado de Sangria do Vapor de 1º Efeito para aquecimento do caldo	144	144	144
Água obtida no processo de desidratação	4	4	4
Purga da caldeira	32	30	30
Prensagem da torta de lignina	38	54	64
Água contida no Licor de pentoses	917	1.243	1.436
Vapor flash do Pré-Tratamento	26	35	41
Condensado de Vapor de 1º Efeito (Glicose)	116	80	64
Condensado de Vapor de 2º Efeito (Glicose)	124	87	70
Condensado de Vapor de 3º Efeito (Glicose)	132	94	76
Condensado de Vapor de 4º Efeito (Glicose)	141	101	83
Condensado de Vapor de 5º Efeito (Glicose)	148	109	91
Água de limpeza coletada (50%)	25	25	25
Purgas da lavagem de gases de caldeira	79	76	74
TOTAL	2.019	2.177	2.296

Tabela A.6: Potenciais efluentes para reúso na usina integrada – Caso de concentração do licor de glicose por sistema de membranas

Correntes de reúso (L/t cana)	Caso ME5	Caso ME8	Caso ME10
Condensado da Lavagem do Filtro	7	7	7
Condensado de Vapor de 1º Efeito (caldo)	13	13	13
Condensado de Vapor de 2º Efeito (caldo)	14	14	14
Condensado de Vapor de 3º Efeito (caldo)	16	16	16
Condensado de Vapor de 4º Efeito (caldo)	18	18	18
Condensado de Vapor de 5º Efeito (caldo)	21	21	21
Condensado de Sangria do Vapor de 1º Efeito para aquecimento do caldo	144	144	144
Água obtida no processo de desidratação	4	4	4
Purga da caldeira	28	28	28
Prensagem da torta de lignina	68	75	79
Água contida no Licor de pentoses	1.629	1.714	1.766
Vapor flash do Pré-Tratamento	46	49	50
Permeado do Processo de Membranas	1.181	658	479
Água de limpeza coletada (50%)	25	25	25
Purgas da lavagem de gases de caldeira	69	69	69
TOTAL	3.282	2.854	2.733

APÊNDICE B

Tabela B.1: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso I

Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
1 Cana-de-açúcar	138,9	25	1,0	16	84	-	-	5.762
2 Bagaço produzido	38,4	30	1,0	3	71	-	-	9.979
3 Bagaço para cogeração	11,3	30	1,0	3	71	-	-	9.979
4 Bagaço em excesso ou para hidrólise	26,4	30	1,0	3	71	-	-	9.979
5 Bagacilho	0,7	30	1,0	3	71	-	-	9.979
8 Caldo misto	140,0	30	1,0	15	85	-	115	2.697
9 Caldo tratado	141,1	98	1,0	15	86	-	378	2.660
10 Caldo tratado para concentração	40,6	98	1,0	15	86	-	378	2.660
11 Caldo tratado para preparação do mosto	100,5	98	1,0	15	86	-	378	2.660
12 Xarope (brix 65%)	9,2	59	0,2	65	86	-	156	11.423
15 Vinho	142,4	31	1,0	9	-	6	-	2.144
16 Etanol hidratado	9,2	82	1,2	94	-	94	274	27.635
17 Etanol de segundo grau	0,3	34	1,3	92	-	91	134	26.916
18 Vinhaça	122,1	75	1,4	3	-	-	-	370
19 Flegmaça	10,5	104	1,2	-	-	-	-	77
20 Etanol anidro	8,6	78	1,0	99	-	99	1105	29.435
22 Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	34,8	300	22,0	-	-	-	3017	1.070
23 Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	34,8	157	2,5	-	-	-	2779	686
49 Água de embebição	41,7	50	1,0	-	-	-	209	54
50 Água para diluição do polímero	2,1	25	1,0	-	-	-	105	50
51 Água para lavagem da torta	4,2	80	1,5	-	-	-	335	69
52 Água de diluição do leite de cal	1,1	25	1,0	-	-	-	105	50
53 Água de lavagem dos gases da fermentação	3,7	25	1,0	-	-	-	105	50
54 Água para a diluição do fermento	19,6	29	1,0	-	-	-	122	50
55 Purga da caldeira	2,8	29	1,0	-	-	-	122	50
56 Água de reposição para a caldeira	2,8	29	1,0	-	-	-	122	50
59 Condensado da lavagem do filtro	1,0	69	0,3	-	-	-	2625	363
60 Déficit de água no tanque de condensados	17,6	25	1,0	-	-	-	105	50
62 Reposição resfriamento + usos potáveis + purgas limpezas gerais	63,1	25	1,0	-	-	-	105	50
63 Água recuperada da destilação	0,5	61	0,2	-	-	-	2610	306

Tabela B.1: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso I (cont.)

	Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
66	Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	20,0	116	1,7	-	52	-	2700	616
67	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de destilação	19,9	127	2,5	-	-	-	2717	668
68	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de retificação	13,6	127	2,5	-	-	-	2717	668
69	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de desidratação	3,3	159	6,0	-	-	-	2757	796
70	Vapor de aquecimento do refeedor da coluna de recuperação	1,2	159	6,0	-	-	-	2757	796
71	Vapor de escape para concentração do caldo	23,2	127	2,5	-	-	-	2717	668
73	Vapor para esterilização do mosto	7,0	159	6,0	-	-	-	2757	796
77	Vapor de escape para o processo (2.5 bar)	56,8	127	2,5	-	-	-	2717	668
78	Extração de vapor para o processo (6 bar)	11,4	159	6,0	-	-	-	2757	796
79	Condensado da sangria do vapor vegetal	20,0	115	1,7	-	52	-	483	98
80	Condensado do vapor na coluna de destilação	19,9	127	2,5	-	-	-	535	111
81	Condensado do vapor na coluna de retificação	13,6	127	2,5	-	-	-	535	111
82	Condensado do vapor na coluna de desidratação	3,3	159	6,0	-	-	-	670	149
83	Condensado do vapor na coluna de recuperação	1,2	159	6,0	-	-	-	670	149
84	Condensado do vapor de escape na concentração do caldo	23,2	127	2,5	-	-	-	535	111
86	Condensado do vapor de escape para esterilização do mosto	7,0	159	6,0	-	-	-	670	149
87	Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	31,4	83	0,5	-	60	-	348	71
92	Retorno dos condensados do vapor (6 bar)	11,4	159	6,0	-	-	-	670	149
93	Retorno dos condensados do vapor (2.5 bar)	56,8	127	2,5	-	-	-	535	111
105	Óxido de cálcio	0,1	25	1,0	100	-	-	-	1.965
106	Ácido sulfúrico	0,0	29	1,0	100	-	-	-	1.666
111	Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	68,0	480	67,0	-	-	-	3366	1.405
113	Captação de água externa	102,5	25	1,0	-	-	-	105	50

Tabela B.2: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso II

	Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
1	Cana-de-açúcar	138,9	25	1,0	16	84	-	-	5.762
2	Bagaço produzido	38,4	30	1,0	3	71	-	-	9.979
3	Bagaço para cogeração	22,4	30	1,0	3	71	-	-	9.979
4	Bagaço em excesso ou para hidrólise	15,3	30	1,0	3	71	-	-	9.979
5	Bagacilho	0,7	30	1,0	3	71	-	-	9.979
6	Torta de lignina	6,5	50	1,0	-	-	-	-	10.802
7	Palha	10,8	25	1,0	-	-	-	-	15.880
8	Caldo misto	140,0	30	1,0	15	85	-	115	2.697
9	Caldo tratado	141,1	98	1,0	15	86	-	378	2.660
10	Caldo tratado para concentração	41,2	98	1,0	15	86	-	378	2.660
11	Caldo tratado para preparação do mosto	99,9	98	1,0	15	86	-	378	2.660
12	Xarope (brix 65%)	9,4	59	0,2	65	86	-	156	11.424
13	Licor de glicose diluído	105,7	50	1,0	-	-	-	206	480
14	Licor de glicose concentrado	13,8	56	0,2	-	-	-	205	3.265
15	Vinho	158,7	31	1,0	9	-	6	130	2.177
16	Etanol hidratado	10,1	82	1,2	94	-	94	274	27.635
17	Etanol de segundo grau	0,3	34	1,3	92	-	91	134	26.916
18	Vinhaça	136,3	75	1,4	3	-	-	316	443
19	Flegmaça	11,7	104	1,2	-	-	-	435	105
20	Etanol anidro	9,5	78	1,0	99	-	99	1.105	29.435
21	Licor de pentoses	130,0	37	1,0	-	-	-	157	322
22	Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	34,8	290	22,0	-	-	-	2.993	1.058
23	Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	34,8	157	2,5	-	-	-	2.779	686
24	Extração de vapor para o pré-tratamento do bagaço	8,4	282	12,5	-	-	-	3.003	989
49	Água de embebição	41,7	50	1,0	-	-	-	209	54
50	Água para diluição do polímero	2,1	25	1,0	-	-	-	105	50
51	Água para lavagem da torta	4,2	80	1,5	-	-	-	335	69
52	Água de diluição do leite de cal	1,1	25	1,0	-	-	-	105	50
53	Água de lavagem dos gases da fermentação	4,0	25	1,0	-	-	-	105	50
54	Água para a diluição do fermento	21,9	29	1,0	-	-	-	122	50
55	Purga da caldeira	12,5	29	1,0	-	-	-	122	50
56	Água de reposição para a caldeira	12,5	29	1,0	-	-	-	122	50
57	Água para lavagem do bagaço pré-tratado	123,4	29	1,0	-	-	-	122	50

Tabela B.2: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso II (cont.)

	Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
58	Água para hidrólise enzimática	103,0	50	2,5	-	-	-	210	54
59	Condensado da lavagem do filtro	1,0	69	0,3	-	-	-	209	363
60	Déficit de água no tanque de condensados	28,3	25	1,0	-	-	-	126	50
61	Efluente do reator UASB	136,2	25	1,0	-	-	-	126	50
62	Reposição resfriamento + usos potáveis + purgas limpezas gerais	103,5	25	1,0	-	-	-	105	50
63	Água recuperada da destilação	0,6	61	0,2	-	-	-	2.610	306
64	Água da prensagem da torta de lignina	5,3	50	1,0	-	-	-	209	908
66	Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	20,0	116	1,7	-	-	-	2.700	616
67	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de destilação	22,1	127	2,5	-	-	-	2.717	668
68	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de retificação	15,1	127	2,5	-	-	-	2.717	668
69	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de desidratação	3,6	159	6,0	-	-	-	2.757	796
70	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de recuperação	1,3	159	6,0	-	-	-	2.757	796
71	Vapor de escape para concentração do caldo	23,3	127	2,5	-	-	-	2.717	668
72	Vapor de escape para concentração do licor de glicose	25,9	127	2,5	-	-	-	2.717	669
73	Vapor para esterilização do mosto	8,5	159	6,0	-	-	-	2.757	796
75	Vapor flash do pré-tratamento do bagaço	3,6	101	1,0	-	-	-	2.677	822
76	Vapor flash do 5º efeito da concentração do licor de glicose	20,6	56	0,2	-	-	-	2.601	56
77	Vapor de escape para o processo (2.5 bar)	86,4	127	2,5	-	-	-	2.717	668
78	Extração de vapor para o processo (6 bar)	13,4	159	6,0	-	-	-	2.757	796
79	Condensado da sangria do vapor vegetal	20,0	115	1,7	-	-	-	483	98
80	Condensado do vapor na coluna de destilação	22,1	127	2,5	-	-	-	535	111
81	Condensado do vapor na coluna de retificação	15,1	127	2,5	-	-	-	535	111
82	Condensado do vapor na coluna de desidratação	3,6	159	6,0	-	-	-	670	149
83	Condensado do vapor na coluna de recuperação	1,3	159	6,0	-	-	-	670	149

Tabela B.2: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso II (cont.)

	Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
84	Condensado do vapor de escape na concentração do caldo	23,3	127	2,5	-	-	-	535	111
85	Condensado do vapor de escape concentração glicose	25,9	127	2,5	-	-	-	535	111
86	Condensado do vapor de escape para esterilização do mosto	8,5	159	6,0	-	-	-	670	149
87	Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	31,8	83	0,5	-	-	-	348	71
88	Condensado do vapor vegetal 1° efeito (licor de glicose)	16,1	115	1,7	-	-	-	483	98
89	Condensado do vapor vegetal 2° efeito (licor de glicose)	17,3	107	1,3	-	-	-	450	90
90	Condensado do vapor vegetal 3° efeito (licor de glicose)	18,4	98	0,9	-	-	-	409	82
91	Condensado do vapor vegetal 4° efeito (licor de glicose)	19,5	83	0,5	-	-	-	348	71
92	Retorno dos condensados do vapor (6 bar)	13,4	159	6,0	-	-	-	670	149
93	Retorno dos condensados do vapor (2.5 bar)	86,5	127	2,5	-	-	-	535	111
94	Condensado do vapor de pré-tratamento do bagaço	3,6	100	1,0	-	-	-	419	365
105	Óxido de cálcio	0,1	25	1,0	-	-	-	-	1.965
106	Ácido sulfúrico	0,0	29	1,0	-	-	-	-	1.666
107	Dióxido de enxofre	0,3	25	1,0	-	-	-	-	4.892
111	Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	110,3	480	67,0	-	-	-	3.366	1.405
113	Captação de água externa	143,3	25	1,0	-	-	-	105	50
120	Biogás	0,924	55	1,0	-	-	-	-	30.233

Tabela B.3: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso III

	Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
1	Cana-de-açúcar	138,9	25	1,0	16	84	-	-	5.762
2	Bagaço produzido	38,4	30	1,0	3	71	-	-	9.979
3	Bagaço para cogeração	10,5	30	1,0	3	71	-	-	9.979
4	Bagaço em excesso ou para hidrólise	27,2	30	1,0	3	71	-	-	9.979
5	Bagacilho	0,7	30	1,0	3	71	-	-	9.979
6	Torta de lignina	11,6	50	1,0	-	-	-	-	10.802
7	Palha	10,8	25	1,0	-	-	-	-	15.880
8	Caldo misto	140,0	30	1,0	15	85	-	115	2.697
9	Caldo tratado	141,1	98	1,0	15	86	-	378	2.660
10	Caldo tratado para concentração	40,6	98	1,0	15	86	-	378	2.660
11	Caldo tratado para preparação do mosto	100,5	98	1,0	15	86	-	378	2.660
12	Xarope (brix 65%)	9,2	59	0,2	65	86	-	156	11.424
13	Licor de glicose diluído	187,6	50	1,0	-	-	-	206	480
14	Licor de glicose concentrado	23,7	50	1,7	-	-	-	183	3.373
15	Vinho	172,1	31	1,0	9	-	6	130	2.177
16	Etanol hidratado	10,7	82	1,2	94	-	94	274	27.635
17	Etanol de segundo grau	0,3	34	1,3	92	-	91	134	26.916
18	Vinhaça	148,0	75	1,4	3	-	-	316	478
19	Flegmaça	12,6	104	1,2	-	-	-	436	117
20	Etanol anidro	10,1	78	1,0	99	-	99	1.104	29.406
21	Licor de pentoses	230,8	37	1,0	-	-	-	157	322
22	Extração de vapor para as turbinas de acionamento das moendas	34,8	290	22,0	-	-	-	2.993	1.058
23	Vapor de escape das turbinas de acionamento das moendas	34,8	157	2,5	-	-	-	2.779	686
24	Extração de vapor para o pré-tratamento do bagaço	15,0	282	12,5	-	-	-	3.003	989
49	Água de embebição	41,7	50	1,0	-	-	-	209	54
50	Água para diluição do polímero	2,1	25	1,0	-	-	-	105	50
51	Água para lavagem da torta	4,2	80	1,5	-	-	-	335	69
52	Água de diluição do leite de cal	1,1	25	1,0	-	-	-	105	50
53	Água de lavagem dos gases da fermentação	4,3	25	1,0	-	-	-	105	50
54	Água para a diluição do fermento	23,8	29	1,0	-	-	-	122	50
55	Purga da caldeira	18,2	29	1,0	-	-	-	122	50
56	Água de reposição para a caldeira	18,2	29	1,0	-	-	-	122	50
57	Água para lavagem do bagaço pré-tratado	219,1	29	1,0	-	-	-	122	50

Tabela B.3: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso III (cont.)

	Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
58	Água para hidrólise enzimática	182,9	50	2,5	-	-	-	210	54
59	Condensado da lavagem do filtro	1,0	69	0,3	-	-	-	209	363
60	Déficit de água no tanque de condensados	36,6	25	1,0	-	-	-	126	50
61	Efluente do reator UASB	241,9	25	1,0	-	-	-	126	50
62	Reposição resfriamento + usos potáveis + purgas limpezas gerais	82,6	25	1,0	-	-	-	105	50
63	Água recuperada da destilação	0,6	61	0,2	-	-	-	2.610	306
64	Água da prensagem da torta de lignina	9,4	50	1,0	-	-	-	209	908
65	Água separada da membrana (permeado)	164,0	50	1,7	-	-	-	210	54
66	Sangria do vapor vegetal para aquecimento do caldo	20,0	116	1,7	-	-	-	2.700	616
67	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de destilação	23,9	127	2,5	-	-	-	2.717	668
68	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de retificação	16,3	127	2,5	-	-	-	2.717	668
69	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de desidratação	3,8	159	6,0	-	-	-	2.757	796
70	Vapor de aquecimento do refervedor da coluna de recuperação	1,4	159	6,0	-	-	-	2.757	796
71	Vapor de escape para concentração do caldo	23,2	127	2,5	-	-	-	2.717	668
73	Vapor para esterilização do mosto	10,7	159	6,0	-	-	-	2.757	796
75	Vapor flash do pré-tratamento do bagaço	6,4	101	1,0	-	-	-	2.677	366
77	Vapor de escape para o processo (2.5 bar)	63,4	127	2,5	-	-	-	2.717	668
78	Extração de vapor para o processo (6 bar)	15,8	159	6,0	-	-	-	2.757	796
79	Condensado da sangria do vapor vegetal	20,0	115	1,7	-	-	-	483	98
80	Condensado do vapor na coluna de destilação	23,9	127	2,5	-	-	-	535	111
81	Condensado do vapor na coluna de retificação	16,3	127	2,5	-	-	-	535	111
82	Condensado do vapor na coluna de desidratação	3,8	159	6,0	-	-	-	670	149
83	Condensado do vapor na coluna de recuperação	1,4	159	6,0	-	-	-	670	149
84	Condensado do vapor de escape na concentração do caldo	23,2	127	2,5	-	-	-	535	111

Tabela B.3: Dados termodinâmicos dos fluxos envolvidos na planta modelada do Caso III (cont.)

	Descrição	m (kg/s)	T (°C)	P (bar)	Brix (%)	Pz (%)	w (%)	h (kJ/kg)	b (kJ/kg)
86	Condensado do vapor de escape para esterilização do mosto	10,7	159	6,0	-	-	-	670	149
87	Condensados do vapor vegetal na concentração do caldo	31,4	83	0,5	-	-	-	348	71
92	Retorno dos condensados do vapor (6 bar)	15,8	159	6,0	-	-	-	670	149
93	Retorno dos condensados do vapor (2.5 bar)	63,4	127	2,5	-	-	-	535	111
105	Óxido de cálcio	0,1	25	1,0	-	-	-	-	1.965
106	Ácido sulfúrico	0,0	29	1,0	-	-	-	-	1.666
107	Dióxido de enxofre	0,5	25	1,0	-	-	-	-	4.892
111	Vapor gerado (480 °C - 67 bar)	95,9	480	67,0	-	-	-	3.366	1.405
113	Captação de água externa	122,8	25	1,0	-	-	-	105	50
120	Biogás	1,415	55	1,0	-	-	-	-	30.233