

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**AVALIAÇÃO DA TECNOLOGIA DE HIDRÓLISE ÁCIDA DE
BAGAÇO DE CANA**

Autor: Fábio de Ávila Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área Desenvolvimento de Processos Químicos.

Julho – 2007

Campinas, SP – Brasil.

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

R618a Rodrigues, Fábio de Ávila
Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de
cana / Fábio de Ávila Rodrigues.--Campinas, SP: [s.n.],
2007.

Orientador: Reginaldo Guirardello
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Cinética química. 2. Bagaço de cana. 3. Hidrólise. 4.
Reatores químicos. 5. Fluidodinâmica. 6. Simulação
(Computadores). 7. Viabilidade econômica. I. Guirardello,
Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Evaluation surgarcane bagasse acid hydrolysis technology

Palavras-chave em Inglês: Reaction kinetics, Surgarcane bagasse, acid
hydrolysis, straight transport reactor, Fluid
dynamics, Simulation, Economic analysis

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

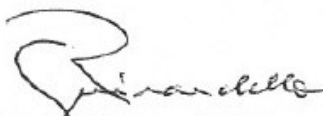
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Aline Carvalho da Costa e Carlos Eduardo Vaz Rossel

Data da defesa: 05/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

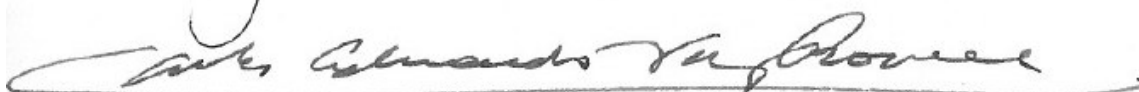
Dissertação de Mestrado defendida por Fábio de Ávila Rodrigues e aprovada em 05 de julho de 2007 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof. Dr. – Reginaldo Guirardello



Prof. Dr.(a) – Aline Carvalho da Costa

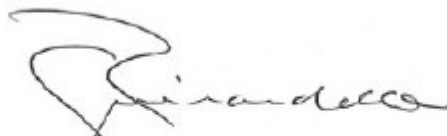


Prof. Dr. – Carlos Eduardo Vaz Rossel

Campinas – São Paulo

Julho/2007

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Fábio de Ávila Rodrigues e aprovada pela comissão julgadora em 05 de julho de 2007.



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
(orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus acima de tudo, pela iluminação e força.

Ao professor Reginaldo Guirardello pela brilhante e exemplar orientação, e sobretudo pela paciência.

Aos meus irmãos Fabrício e Rafael pelo apoio financeiro durante os meses sem bolsa.

As amizades que construí.

Aos colegas de laboratório, pela convivência.

A uma flor chamada Melissa, por permitir meu refúgio em seu desabrochar.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àquela:

*“Que ao dar a benção da vida, entregou a sua ...
Que ao lutar por seus filhos, esqueceu-se de si mesma ...
Que ao desejar o sucesso deles, abandonou seus anseios ...
Que ao vibrar com suas vitórias, esqueceu seu próprio mérito ...
Que ao receber injustiças, respondeu com seu amor ...
E que, ao relembrar o passado, só tem um pedido:
Deus, Proteja meus filhos, por toda a vida”.*

Á minha mãe Maria Ana e
Ao meu Pai Valtamir

RESUMO

RODRIGUES, F.A. *Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 138p.Tese (Mestrado).

Uma das preocupações do mundo atual é com o suprimento de energia nas próximas décadas, uma vez que a principal fonte de energia utilizada hoje é o petróleo, e por se tratar de combustível fóssil não é renovável. Em particular, o fornecimento de combustível líquido para veículos automotores é de fundamental importância. A hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos, e a subsequente fermentação do hidrolisado para obter etanol, tem sido considerada uma alternativa importante para produzir etanol em larga escala. O objetivo desse estudo foi avaliar a tecnologia de hidrólise ácida do bagaço de cana para produzir glicose e furfural simultaneamente. O modelo cinético do reator considera a celulose como glicose potencial e partículas pequenas ($\leq 0,5$ mm), assim as reações podem ser consideradas irreversíveis de primeira ordem pseudo-homogêneas e se minimiza os efeitos difusivos. Os efeitos fluidodinâmicos no reator foram estudados. Com os melhores rendimentos do reator foi conduzida a simulação no UNISimTM do “Process Flow Diagram (PFD)” desenvolvido. A avaliação econômica teve por objetivo estudar a viabilidade econômica do processo. Em relação ao reator pode-se dizer que o modelo proposto prevê que a altas temperaturas ($T = 240$ °C), curtos tempos espaciais (30 s) e baixas concentrações de ácido sulfúrico (0,5 % peso) obtêm-se as maiores rendimento tanto de glicose quanto de furfural. Em relação à fluidodinâmica, as velocidades terminais das partículas tipo fibra e pó são muito pequenas, assim a suspensão não pode ser alimentada no topo do reator. A variável considerada na simulação no UNISimTM do diagrama de fluxo de processo desenvolvido foi a fração mássica de sólidos e a vazão mássica da suspensão de bagaço de cana. A simulação no UNISimTM conduziu a avaliação econômica das frações mássicas de sólidos de 15% e 25%. Quanto à análise econômica, o processo produz aproximadamente 2,042 milhões de kg de etanol e 1,47 milhões de kg de furfural anualmente. O investimento de capital fixo estimado foi de US\$ 1,388 milhões e de equipamento foi de US\$ 295 mil. Isso gera um lucro bruto médio anual de US\$ 0,414 milhões e tem um fluxo de caixa operacional anual de US\$ 0,174 mil.

Palavras-chave: cinética das reações, bagaço de cana, hidrólise ácida, reator de leito ascendente, fluidodinâmica, simulação, avaliação econômica.

ABSTRACT

RODRIGUES, F.A. *Evaluation sugarcane bagasse acid hydrolysis technology*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 138p. Tese (Mestrado).

One of the current concerns in the world is the energy supply for next decades, since the main energy source used nowadays is oil, a not renewable and increasingly expensive fossil fuel. Acid hydrolysis of cellulosic materials, with a subsequent fermentation of the hydrolyzed to obtain ethanol, has been considered an important alternative to produce ethanol on large scale to achieve the aims related to the production of carburetant alcohol from sugar cane.

The objective of this study was to evaluate the technology of acid hydrolysis from sugarcane bagasse to produce simultaneously glucose and furfural. The model considers fluid dynamics, the cellulose as potential glucose and small particles (≤ 0.5 mm), so the reactions can be considered pseudo-homogeneous irreversible first-order. The Process Flow Diagram was developed with the best yields of the reactor. The economic analysis the economic feasibility of the process was evaluated.

An isothermal plug flow reactor was used to study the continuous acid hydrolysis of pre-treated sugarcane bagasse. The model developed can predict glucose and furfural best yields of 75% and 50%, respectively, at 240 °C, 0.5 % wt and 30 s of residence time.

According to the fluid dynamic, the terminal velocity of fibre-type and pith-type particles are very small, thus the suspension cannot be fed at the top of the reactor. Moreover, the risk of deposition of particles in the reactor is prevented.

The variables analyzed for the simulation in UNISimTM are solids weight fraction and suspension flow rate. The simulation in UNISimTM led to economic analysis of solids weight fraction of 15% and 25%.

According to economic analysis, the optimal operational plant uses 48 (13332 kg/h) tons of sugarcane bagasse daily. It produces about 2.042 million kg of ethanol and 1.47 million kg of furfural annually. The fixed capital investment in plant and equipment is estimated at US\$ 1.388 million and US\$ 0.295 million, respectively. It generates annual gross profit of US\$ 0.417 million and has operating profits of US\$ 0.174 million.

Keywords: reaction kinetics, sugarcane bagasse, acid hydrolysis, straight transport reactor, fluid dynamics, simulation, economic analysis.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
DEDICATÓRIA.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	03
1.1. Aspectos gerais.....	03
1.2. Hidrólise dos materiais lignocelulósicos.....	06
1.3. Objetivo.....	09
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	13
2.1. Processos para hidrólise ácida.....	13
2.1.1. Processos com ácido concentrado.....	13
2.1.2. Processos com ácido diluído.....	14
2.1.2.1. Processo de percolação.....	14
2.1.2.2. Processo Contínuo.....	14
2.2. Rotas químicas para a produção de furfural e aspectos econômicos.....	16
2.3. Toxicologia, fatores de segurança e higiene industrial.....	20
2.4. Cinética da reação de hidrólise ácida.....	21
2.4.1. Modelos para hidrólise ácida de celulose.....	21
2.4.2. Modelos para hidrólise ácida da hemicelulose.....	25
2.4.2.1. Modelo A	26
2.4.2.2. Modelo B.....	27
2.4.2.3. Modelo C.....	27
2.4.2.4. Modelo D.....	29
2.4.3. Aspectos heterogêneos.....	30
2.5. Aspectos fluidodinâmicos.....	31
2.5.1. Caracterização do bagaço de cana.....	31
2.5.2. Fluidodinâmica do reator.....	35

2.6. Modelagem Matemática.....	36
3. FLUIDODINÂMICA E MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR DE HIDRÓLISE ÁCIDA.....	41
3.1. Fluidodinâmica.....	41
3.2. Modelagem e simulação da cinética no reator de hidrólise ácida.....	43
3.2.1- Verificação da possibilidade de degradação da glicose.....	46
3.3. Análise dos resultados.....	46
3.4. Conclusão.....	70
4.1. Fluxograma simplificado do reator de hidrólise	75
4.2. O simulador UNISim TM : uma visão geral.....	76
4.2.1. Etapas básicas para a construção de uma simulação no UNISim TM	76
4.2.2. Inserção da planta de hidrólise ácida de bagaço de cana no simulador de processos UNISim TM	77
4.2.3. Simulação da planta de hidrólise ácida de bagaço de cana.....	80
4.2.3.1. Viscosidade de suspensões.....	87
4.2.4. Informações sumárias dos equipamentos utilizados na simulação.....	92
5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA.....	95
5.1. Aspectos gerais.....	95
5.2. Estimação de custos.....	97
5.2.1. Fator de material e condições.....	97
5.2.2. Fator de inflação.....	97
5.2.3. Custos dos equipamentos.....	99
5.3. Capital fixo investido e capita de giro.....	102
5.4. Matérias-prima e mão-de-obra.....	106
5.5. Utilidades.....	107
5.6. Custo anual do produto.....	109
5.7. Estudo da viabilidade econômica.....	112
5.7.1. Descrição dos termos usados na análise econômica.....	112
5.7.1.1. Anualização do capital fixo investido.....	113
5.7.1.2. Custo do “start-up”	115
5.7.1.3. Taxa de operação (fração da capacidade).....	115
5.7.1.4. Receitas (venda dos produtos).....	116

5.7.1.5. Custo total anual do produto (depreciação não incluída).....	117
5.7.1.6. Depreciação anual.....	120
5.7.1.7. Lucro bruto anual.....	120
5.7.1.8. Lucro líquido anual.....	122
5.7.1.9. Fluxo de caixa operacional anual.....	123
5.7.2. Estudo da viabilidade econômica- casos 1 e 2.....	124
6. CONCLUSÃO.....	129
6.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	130
Referências Bibliográficas.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Modelo cinético simplificado para a decomposição da glicose.....	24
Figura 2.2. Característica dimensional das partículas do bagaço de cana tipo fibra.....	33
Figura 2.3. Característica dimensional das partículas do bagaço de cana tipo medula.....	33
Figura 2.4. Fenômenos envolvidos na modelagem de reatores.....	38
Figura 3.1: Perfis de concentração de celulose a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	47
Figura 3.2: Perfis de concentração de celulose a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	47
Figura 3.3: Perfis de concentração de celulose a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	48
Figura 3. 4: Perfis de concentração de celulose a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	48
Figura 3.5: Perfis de concentração de celulose a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	49
Figura 3.6: Perfis de concentração de celulose a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	49
Figura 3.7: Perfis de concentração de celulose a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	50
Figura 3.8: Perfis de concentração de glicose a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	51
Figura 3.9: Perfis de concentração de glicose a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	51
Figura 3.10: Perfis de concentração de glicose a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	52
Figura 3.11: Perfis de concentração de glicose a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	52
Figura 3.12: Perfis de concentração de glicose a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	53

Figura 3.13: Perfis de concentração de glicose a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	53
Figura 3.14: Perfis de concentração de glicose a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	54
Figura 3.15: Perfis de concentração de xilose a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	55
Figura 3.16: Perfis de concentração de xilose a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	55
Figura 3.17: Perfis de concentração de xilose a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	56
Figura 3.18: Perfis de concentração de xilose a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	56
Figura 3.19: Perfis de concentração de xilose a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	57
Figura 3.20: Perfis de concentração de xilose a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	57
Figura 3.21: Perfis de concentração de xilose a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	58
Figura 3.22: Perfis de concentração de furfural a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	59
Figura 3.23: Perfis de concentração de furfural a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	59
Figura 3.24: Perfis de concentração de furfural a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	60
Figura 3.25: Perfis de concentração de furfural a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	60
Figura 3.26: Perfis de concentração de furfural a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	61
Figura 3.27: Perfis de concentração de furfural a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	61
Figura 3.28: Perfis de concentração de furfural a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	62

Figura 3.29: Perfis de concentração de hemicelulose total a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	63
Figura 3.30: Perfis de concentração de hemicelulose total a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	63
Figura 3.31: Perfis de concentração de hemicelulose total a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	64
Figura 3.32: Perfis de concentração de hemicelulose total a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	64
Figura 3.33: Perfis de concentração de hemicelulose total a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	65
Figura 3.34: Perfis de concentração de hemicelulose total a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	65
Figura 3.35: Perfis de concentração de hemicelulose total a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.....	66
Figura 3.36: Perfis de concentração de glicose a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$	67
Figura 3.37: Perfis de concentração de glicose a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$	67
Figura 3.38: Perfis de concentração de glicose a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	68
Figura 3.39: Perfis de concentração de glicose a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$	68
Figura 3.40: Perfis de concentração de glicose a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$	69
Figura 3.41: Perfis de concentração de glicose a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	69
Figura 3.42: Perfis de concentração de glicose a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$	70
Figura 4.1. Fluxograma simplificado do reator de hidrólise ácida.....	75
Figura 4.2. Diagrama de fluxo de processo de hidrólise ácida do bagaço de cana.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Principais componentes da biomassa.....	06
Tabela 2.1. Dados do processo “TVA”.....	15
Tabela 2.2. Comparação das tecnologias de produção de furfural.....	17
Tabela 2.3. Produção de furfural no mundo.....	19
Tabela 2.4. Consumo de furfural no mundo.....	19
Tabela 2.5. Preço de furfural no mundo entre 1995-2002.....	20
Tabela 2.6. Propriedades físicas e limites de flamabilidade.....	21
Tabela 2.7. Condições dos experimentos.....	22
Tabela 2.8. Valores dos parâmetros.....	23
Tabela 2.9. Energia de ativação para cada reação.....	28
Tabela 2.10. Resultados do modelo cinético para a xilose.....	28
Tabela 2.11. Composição química aproximada do bagaço integral, fração fibra e medula para diferentes regiões geográficas em percentagens (calculado sobre o bagaço seco).....	32
Tabela 2.12. Análise granulométrica e tipos de partículas em cada peneira de uma amostra de bagaço proveniente de uma moenda 37’’ × 48’’ equipada com dois picadores e desfibrador Copersucar.....	34
Tabela 2.13: Valores da esfericidade de forma para cada peneira, para partículas tipo “pó”.....	34
Tabela 2.14: Caracterização dimensional do bagaço de cana.....	35
Tabela 3.1: Velocidade terminal (m/s) para a partícula tipo fibra a temperatura de 513,15 K.....	42
Tabela 3.2: Velocidade terminal (m/s) para a partícula tipo pó a temperatura de 513,15 K.....	42
Tabela 3.3: Velocidade mínima de fluidização (m/s) para a partícula de bagaço tipo fibra e pó a temperatura de 513,15 K.....	42
Tabela 4.1: Propriedades físicas dos componentes hipotéticos.....	77

Tabela 4.2: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 5% de suspensão de bagaço.....	81
Tabela 4.3: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 10% de suspensão de bagaço.....	82
Tabela 4.4: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 15% de suspensão de bagaço.....	83
Tabela 4.5: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 20% de suspensão de bagaço.....	84
Tabela 4.6: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 25% de suspensão de bagaço.....	85
Tabela 4.7: Constantes adimensionais para uso na equação	87
Tabela 4.8: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para as frações mássicas de 5,10, 15, 20 ,25% com 1000 kg suspensão de bagaço seco.....	89
Tabela 4.9: Balanço de massa e energia para a fração mássica de sólidos de 15%..	90
Tabela 4.10: Balanço de massa e energia para a fração mássica de sólidos de 25%.....	91
Tabela 5.1: Componentes do índice de inflação CEPCI.....	98
Tabela 5.2: Valores para “Chemical Engineering Plant Index” de 1996 a 2006. (1957-59=100).....	99
Tabela 5.3: Especificações e custo dos equipamentos para concentração de sólidos de 15%.....	101
Tabela 5.4: Especificações e custo dos equipamentos para concentração de sólidos de 25%.....	102
Tabela 5.5: Percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos para fração mássica de sólidos de 15%....	103
Tabela 5.6: Percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos para a fração mássica de sólidos de 25%.	104
Tabela 5.7: Preço e quantidades anuais de matérias-prima, produtos e co-produtos para a concentração de sólidos de 15%.....	106
Tabela 5.8: Preço e quantidades anuais de matérias-prima, produtos e co-produtos para a concentração de sólidos de 25%.....	107
Tabela 5.9: Utilidades da planta de hidrólise ácida para a concentração de sólidos	

de 15%.....	107
 Tabela 5.10: Utilidades da planta de hidrólise ácida para a concentração de sólidos de 25%.....	 108
Tabela 5.11: Determinação do custo anual total do produto para a concentração de sólidos de 15%.....	109
Tabela 5.12: Determinação do custo anual total do produto para a concentração de sólidos de 25%.....	111
Tabela 5.13: Parâmetros econômicos utilizados na análise econômica.....	113
 Tabela 5.14: Fluxo de caixa para fração mássica de 15% e vazão de 6666 kg/h.....	 122
Tabela 5.15: Fluxo de caixa para fração mássica de 25% e vazão de 4000 kg/h.....	123
Tabela 5.16: Fluxo de caixa para fração mássica de 15% e vazão de 13332 kg/h.....	124
Tabela 5.17: Fluxo de caixa para fração mássica de 25% e vazão de 8000 kg/h.....	125
Tabela 5.18: Medidas de rentabilidade para os casos 1 e 2.....	126

Nomenclatura

C – concentração de glicose potencial, g/L

C_p^0 = custo de compra do equipamento as condições padrões, US\$

C_p = custo de compra do equipamento corrigido pelos fatores materiais e de condições, US\$

C_{p2} = custo de compra do equipamento corrigido com a inflação, US\$

$C_0, C_1, H_{10}, H_{20}, C_4$ – condições iniciais para as equações 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.7

D_p = diâmetro da partícula, m

V – volume do reator, L

v_o – vazão volumétrica, L/min

k_i – constante da taxa, min^{-1}

E_i – energia de ativação, cal/mol

R – constante universal dos gases, $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T – temperatura, K

G – concentração de glicose, g/L

H_1 – concentração de hemicelulose 1, g/L

H_2 – concentração de hemicelulose 2, g/L

H – concentração de hemicelulose total, g/L

O – concentração de oligômero, g/L

X – concentração de xilose, g/L

F – concentração de furfural, g/L

M_{GP} = massa de glicose potencial, g

m_{Hi} = massa de hemicelulose 1 e 2 ($i = 1, 2$)

$V_{T\text{suspensão}}$ = volume total da suspensão, L

u_{mf} = velocidade mínima de fluidização, m/s

v_t = velocidade terminal da partícula, m/s

v_∞ = velocidade terminal da partícula isolada, m/s

d_p = abertura da peneira, mm

Letra Gregas

τ - tempo espacial (tau), min

ρ_L = densidade do fluido, kg/m³

ρ_p = densidade da partícula, kg/m³

ρ_o = densidade aparente, kg/m³

μ_{eff} = viscosidade efetiva

μ_o = viscosidade do meio dispersante

ϕ = fração em volume das esferas

ϕ_{max} = máxima fração volumétrica de material

ε = porosidade do leito

ε_b = porosidade do bagaço

Capítulo 1

*A evolução é muito clara: ou você
se adapta ou você morre.*

1- Introdução

1.1- Aspectos gerais

Uma das preocupações do mundo atual é com o suprimento de energia nas próximas décadas, uma vez que a principal fonte de energia utilizada hoje é o petróleo, e por se tratar de combustível fóssil não é renovável. O petróleo ainda representa 40% da energia utilizada no mundo, e até 2020 o consumo saltará dos atuais 85 milhões de barris/dia para 110 milhões de barris/dia, ou seja, 31 bilhões de barris/ano para 40 bilhões de barris/ano. E ainda, o recente retorno aos aumentos no preço do petróleo, as perspectivas de esgotamento das reservas, os riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis e os compromissos mais sólidos com a questão ambiental desde a assinatura do Protocolo de Quioto fizeram renascer a atenção nas fontes alternativas de energia (BASTOS, 2007).

Existem diversas fontes de energia que, embora não possam substituir o petróleo em sua totalidade, pelo menos podem contribuir para diminuir o seu consumo. Entre elas, uma de particular interesse é o uso do etanol como combustível para veículos automotores.

Como combustível, as características do etanol quanto a emissões derivam de: possuir baixa toxicidade, comparado com o diesel e gasolina; ter 34,7% de oxigênio, exigindo menor relação ar/combustível, gerando emissões menores; não ter enxofre; ter menor reatividade fotoquímica que os HC no diesel e gasolina, reduzindo as emissões de precursores de “*smog*” fotoquímico; como molécula única, com baixo teor de carbono, quase não forma particulados; ser biodegradável. Finalmente, como elevador de octanagem, substitui aditivos como o metil terc-butil éter (MTBE), etil terc-butil éter (ETBE), chumbo, e outros com emissões indesejáveis (MACEDO *et al.*, 2005).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de bioetanol. Na safra de 2005/2006 foram produzidos 26,055 milhões de toneladas de açúcar, 15,913 bilhões de litros de etanol e 386,58 milhões de toneladas de cana de açúcar, conseqüentemente 104,38 milhões de toneladas de bagaço (considerando que 1 tonelada de cana de açúcar rende 270 kg de bagaço, 50 % umidade) (Revista Exame, 2006). Estima-se que o excedente anual de bagaço

varie de 5 a 12 milhões de toneladas e de palha de 54,12 milhões de toneladas (considerando que cada tonelada de cana colhida sobram 140 kg de palha (base seca)). O desperdício de material celulósico corresponde a dois terços da área plantada de cana (o bagaço e a palha hoje são usados na geração de energia, queimados ou deixados no campo) e, atualmente, apenas um terço da biomassa contida na planta é aproveitada para produção de etanol ou açúcar (BASTOS, 2007).

Nos últimos anos vem se observando no mundo um grande interesse pela utilização de resíduos agrícolas na obtenção de combustíveis renováveis, tais como o bioetanol. No Brasil, apesar da grande produção deste combustível a partir da sacarose de cana de açúcar, a produção de álcool de fontes alternativas de substrato pode ser interessante, principalmente se associada à indústria já existente. A utilização do bagaço de cana de açúcar como fonte alternativa de carboidratos para a produção de etanol vem sendo estudada por vários pesquisadores (NEUREITER *et al.*, 2002; BANERJEE & PANDEY, 2002; KARR *et al.*, 1998).

A cana de açúcar é uma das mais ricas fontes de carboidrato na natureza. De uma tonelada de cana de açúcar, obtém-se 150 kg de açúcares fermentescíveis e 140 kg de bagaço seco contendo:

- a) kg de celulose (43%)
- b) kg de xilanas (25%)
- c) kg de lignina (23%)

além de 4 kg de ácido acético (3% em grupos acetílicos nas heteroxilanas), 6 kg de extratos incluindo sacarose (4%) e 3 kg de cinzas (2%). É importante observar que esse balanço de material não leva em conta o consumo de energia, que nas usinas é suprido com a queima do próprio bagaço. Para um processo completamente auto-sustentável, sem o uso de combustíveis fósseis, é preciso descontar a quantidade de bagaço de cana consumida para gerar energia para esse processo.

Considerando que a quantidade de açúcares fermentescíveis encontrada no bagaço pode ser recuperada, por exemplo, com 90% de eficiência após 2 etapas de tratamento ácido, o rendimento teórico de açúcares fermentescíveis na cana de açúcar em sua totalidade (caldo e bagaço) pode chegar a 227 kg/ton, com o bagaço contribuindo com um

aumento de 50% no etanol produzido. Assim, se promove o aumento da produção sem promover a expansão de área plantada, de forma a evitar a competição com as áreas produtoras de alimentos ou entrar em áreas protegidas como florestas.

O bagaço é usado para gerar energia porque tem pouco rendimento econômico, já que a venda de energia constitui mais uma fonte de renda para os usineiros e hoje representa 8% do faturamento das usinas de açúcar. Quando se transformar em matéria-prima do etanol, as usinas terão um bom motivo para investir em sua otimização energética, fazendo da palha o combustível da caldeira (OLIVERIO, 2004).

O grande desafio para a utilização da palha para produzir energia, no entanto, está no custo de recolhê-la nas lavouras, transportá-la para a indústria e manuseá-la, e nas técnicas e tipos de máquinas disponíveis para estes fins.

Trabalhos realizados no Brasil, que buscam tecnologia e desenvolvimento, para a colheita/ transporte da palha, incluindo a avaliação de sua disponibilidade real, têm concluído que é possível recuperar 40% a 50% da palha, com custos de 0.6 - 1.0 US\$/GJ dependendo do processo. A legislação que restringe gradualmente a queima pré-colheita deverá atuar positivamente para que este resíduo seja incorporado ao sistema de geração de energia nos próximos anos (aproximadamente 20% da cana está sendo colhida de forma mecanizada, na maior parte dispensando as queimadas, no estado de São Paulo essa percentagem sobe para 25%). Por outro lado, tecnologias comerciais podem levar, comprovadamente a redução de consumos na área de processos da usina resultando em excedentes de bagaço de até 45% (MACEDO *et al*, 2005). O poder calorífero do bagaço com 50% de umidade é de 1800 Kcal/kg e o da palha com 30% de umidade é de 2200 kcal/kg.

As iniciativas nacionais contemplam o desenvolvimento de novas tecnologias de etanol com base na biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos da produção de etanol da cana-de-açúcar e a instalação de biorrefinarias, mas dentro de um enfoque e de uma estratégia própria decorrente da especificidade da cana em termos de custos e balanço energético positivo (BASTOS, 2007).

1.2- Hidrólise dos materiais lignocelulósicos

Materiais lignocelulósicos tais como os produtos agrícolas e florestais e seus resíduos são fontes renováveis de energia.

A composição da biomassa vegetal é variável de acordo com a espécie, mas em média apresenta os seguintes valores:

Tabela 1.1: Principais componentes da biomassa.

Principais componentes	Madeira	Resíduos agrícolas (% massa em base seca)
Celulose	40-45	40
Hemicelulose	15-30	15-26
Lignina	20-35	22-30
cinzas	até 1 %	1-8

A celulose é um polímero linear de alto peso molecular formada de unidades D-glicose unidas por ligações β 1-4 e podem aparecer como material altamente cristalino. Em sua estrutura duas unidades de glicose adjacente são ligadas pela eliminação de 1 molécula de H_2O entre seus grupos hidroxílicos no carbono 1 e carbono 4 (CANETTIRE, 2004). O grau de polimerização depende da espécie vegetal (varia de 2000 a 15000). Para a celulose extraída da madeira o valor é 10000.

As hemiceluloses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares (pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses) que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e também a cristalinidade tornando-a mais facilmente hidrolisada que a celulose (CANETTIRE, 2004). O grau de polimerização para a hemicelulose é igual a 200 unidades de açúcar ao contrário de 7000-15000 moléculas de glicose por polímero como visto na celulose.

A lignina é um polímero que possui uma estrutura polifenólica complexa, formado principalmente de unidade de fenilpropano oxigenado, que no processo de hidrólise

permanece inalterada; assim a lignina é um resíduo sólido que pode ser separado dos açúcares. O peso molecular da lignina nativa é 20000 g/gmol.

A tradicional matéria prima para a obtenção de açúcares fermentescíveis via hidrólise ácida tem sido a madeira, mas devido às propriedades físicas e óbvias vantagens do ponto de vista econômico, os resíduos agrícolas têm mostrado ser a matéria prima mais favorável para a indústria de sacarificação, especialmente no cenário brasileiro. Sem dúvida alguma, o etanol é o mais importante produto final obtido pela fermentação do hidrolisado, porém outros produtos também podem ser obtidos.

Para obter os açúcares da celulose, principalmente a glicose, e da hemicelulose, principalmente a xilose, é preciso um pré-tratamento do material que remova a lignina, e então uma hidrólise, quebrando as ligações nos polímeros e liberando os monômeros (glicose, xilose, etc).

Há inúmeras opções de processo, todas elas com um pré-tratamento do material. Pré-tratamentos (remoção da lignina e separação da hemicelulose, em alguns casos) são físicos (picadores, moagem), físico-químicos (auto-hidrólise: descompressão com vapor, com amônia ou com CO₂), químicos (com ozônio, ácidos diluídos ou concentrados, alcalino) ou com solventes (para dissolver a lignina, como no processo Dedini-Copersucar) (MACEDO *et al.*, 2005).

No processo de explosão a vapor são provocadas modificações acentuadas na estrutura dos materiais lignocelulósicos devido principalmente à rápida evaporação da água intracelular e do cisalhamento provocado pelo deslocamento do material do reator para o ciclone. Este processo pode causar degradação dos açúcares formados originando compostos tóxicos ao metabolismo microbiano, como furfural, hidroximetilfurfural e compostos fenólicos (CANETTIERE, 2004).

A hidrólise alcalina proporciona baixos rendimentos na liberação de açúcares e gera um maior volume de efluentes quando comparada com outros processos de hidrólise (CANETTIERE, 2004).

A hidrólise pode ser feita com catálise ácida ou enzimática; em alguns processos a hidrólise (sacarificação) e a fermentação são feitas simultaneamente (Simultaneous Scarification Fermentation) (MACEDO *et al.*, 2005).

A hidrólise ácida é eficiente, a quantidade de açúcares fermentescíveis encontrada no bagaço pode ser recuperada com 90% de eficiência após 2 etapas de tratamento ácida e

barata. No entanto, ela pode gerar produtos que inibem a fermentação e os açúcares podem ser degradados, devido ao tempo de hidrólise.

A hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos é um processo muito estudado por apresentar especificidade da reação, ausência de reações secundárias (que levariam à perda de rendimento), ausência de formação de produtos secundários (inibidores da fermentação alcoólica) e reação em condições suaves que não requerem altas pressões e temperaturas ou ambientes corrosivos para os equipamentos (BASTOS, 2007). A cristalinidade da celulose, a proteção da lignina e as configurações espaciais do complexo celulose-hemicelulose-lignina tornam este tipo de hidrólise um processo lento e pouco econômico. A estrutura capilar das fibras de celulose e a presença de metais diminuem a eficiência da hidrólise enzimática (CANETTI, 2004).

É bem conhecido que a celulose tem duas frações: região amorfa- facilmente hidrolisável e outra micro cristalina –muito resistente ao ataque. Por isso nos processos clássicos com ácidos, a hidrólise requer dois estágios com ácido diluído (~2%), e por outro lado, o processo que usa enzima requer um pré-tratamento para extrair a hemicelulose e lignina, sem o qual a enzima não tem acesso ao centro ativo da celulose e não pode agir.

Uma avaliação, feita em 2001, com quantificação das expectativas futuras, indica que os processos com catálise ácida apresentam hoje melhor resultado – em termos de custos finais – mas os enzimáticos parecem ter maior potencial de redução de custos, nos próximos anos (NIEVES, 2001).

Estrategicamente, parece pertinente desenvolver um processo eficiente de hidrólise ácida da celulose e hemicelulose do bagaço de cana (ainda que com limitações de rendimento) como alternativa tecnológica de respaldo (“back-up”) no sentido de prevenir incertezas associadas ao desenvolvimento de processos enzimáticos competitivos, bem como quanto garantir fornecimento (“supply assurance”) das enzimas a preços adequados (INOVAÇÃO UNICAMP, 2007).

1.3- Objetivo

O objetivo dessa dissertação é a avaliação da tecnologia de hidrólise ácida para a produção de glicose e furfural simultaneamente. Este estudo foi realizado através das seguintes etapas:

- 1) Análise de mercado e de tecnologias de hidrólise ácida para a produção de glicose e furfural. Informações de empresas que fabricam o produto no Brasil e no mundo, as quantidades produzidas, preço de mercado e tecnologia utilizada,
- 2) Busca de propriedades toxicológicas das substâncias envolvidas na rota química,
- 3) Modelagem da fluidodinâmica do reator líquido – sólidos particulados,
- 4) Pesquisa da cinética das reações envolvidas no processo em análise e das condições da reação,
- 5) Modelagem do reator de hidrólise ácida de bagaço de cana,
- 6) Estudo do sistema de separação para correntes saindo do sistema,
- 7) Simulação do processo de hidrólise ácida a partir do diagrama de fluxo de processo desenvolvido,
- 8) Análise econômica do processo.

A etapa de simulação do reator de hidrólise ácida fez uso de dados disponíveis de patentes e trabalhos da literatura, tendo por objetivo determinar as condições mais adequadas para a produção de glicose e furfural simultaneamente. A co-produção de glicose (etanol) e furfural apresenta ser lucrativa, ou seja, a produção de furfural ajuda a planta de etanol a tornar viável economicamente (KAYLEN *et al.*, 2000)

A pesquisa de patentes foi feita no endereço <http://inventors.ca/ipsearch.htm> e também nos sites principais: “*U.S. Patents Full-Text & Drawings*” U.S. ou “*U.S. Patents, incl. Drawings*” (IBM) e “*World Intellectual Property Organization*” (WIPO). A análise econômica tem por objetivo estudar a viabilidade de implantação do processo.

Esse trabalho é dividido em capítulos. O capítulo 1 apresenta aspectos gerais da hidrólise ácida e enzimática . O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos itens 1, 2, 3 e 4.

O capítulo 3 apresenta os resultados da fluidodinâmica e a modelagem do reator de hidrólise ácida.

O capítulo 4 apresenta o balanço de massa e energia do processo de hidrólise ácida do bagaço de cana baseado nos resultados da modelagem do reator.

O capítulo 5 apresenta a viabilidade econômica de implantação e operação do processo de hidrólise ácida, além do resumo das utilidades e matérias-prima do processo.

No capítulo 6 são apresentadas as considerações finais.

Capítulo 2

*Se quisermos ser uma borboleta temos
que ficar dentro do casulo.*

2- Revisão bibliográfica

A seguir serão apresentadas as referências bibliográficas mais relevantes para a concepção e realização deste trabalho, além de uma revisão dos processos de hidrólise ácida, das rotas químicas para a produção furfural, dos aspectos econômicos e de toxicologia, higiene industrial e fatores de segurança, da cinética da reação de hidrólise ácida, dos aspectos fluidodinâmicos e da modelagem matemática de reatores.

2.1- Processos para hidrólise ácida

HON *et al.* (1991) apresenta uma revisão dos processos de hidrólise ácida a qual é apresentada a seguir.

2.1.1- Processos com ácido concentrado

A aplicação do processo com ácido sulfúrico concentrado foi extensivamente estudado antes e depois da 2ª guerra mundial, e aplicações práticas foram feitas nos Estados Unidos, Itália e Japão. Um processo chamado Peoria foi desenvolvido por “Northern Regional Research Laboratory” em Illinois, e outro processo chamado de “Jordany-Reon” foi desenvolvido em Bozen, Itália. Um processo diferente também foi desenvolvido no Japão com a ajuda do governo em 1948 e foi chamado de Hokkaido. Uma planta industrial usando este processo foi construída em Asahikawa, Hokkaido em 1963 com uma capacidade de 100 toneladas de madeira seca por dia. Entretanto a planta foi forçada a parar a operação após um ano, devido principalmente a circunstâncias econômicas. Esse processo basicamente consiste de três etapas: a) pré-hidrólise com vapor superaquecido a 185 °C e 2h, b) pré-hidrolisado foi misturado com 80% ácido sulfúrico e mantido de 60 a 65 °C por 3 a 5 min, c) após a hidrólise a mistura diluída com água e resíduo insolúvel foi filtrada.

As razões básicas pelas quais a planta em Asahikawa parou após um ano foram: 1) a sacarificação da madeira foi economicamente viável somente em uma situação de emergência tal como a guerra, 2) conversões insuficientes e não-homogêneas da fração de

hemicelulose a furfural no estágio de pré-hidrólise foi outro sério problema, 3) severa corrosão das partes metálicas da planta. Enfim, a hidrólise com ácido concentrado de biomassa é limitada pela corrosão e custo alto de recuperação de ácido.

2.1.2- Processos com ácido diluído

O primeiro processo prático, “The Scholler-Tornesch”, foi desenvolvido na Alemanha em 1930. Foi modificado nos Estados Unidos como processo “Madison” e “Tennessee Valley Authority (TVA)”, e foi introduzido na Suíça, Alemanha e Japão. Entretanto, após a segunda guerra mundial, o processo foi usado somente na ex- União Soviética e em alguns países socialistas.

A hidrólise ácida diluída é interessante, pois a corrosão das partes metálicas durante o processo deve ser menor que na hidrólise ácida concentrada, é adequada para a operação em larga escala. Entretanto, esse processo também tem vários problemas. No processo de ácido diluído não é possível esperar o inchamento da região cristalina da celulose.

2.1.2.1- Processo percolação

O processo de percolação é aquele em que a solução ácida é continuamente ou intermitentemente substituída com a solução ácida fresca, assim a degradação de açúcares no hidrolizado pode ser diminuída. O processo “Scholler-Tornesch, Madison” e “TVA” todos basicamente dependem da percolação. No caso do processo “Scholler-Tornesch”, a madeira foi tratada com 0,8 % a 1,2% de ácido sulfúrico por 10 a 14 h, com isso a solução resultante continha 4% de açúcar. As condições reacionais foram melhoradas no caso do processo “Madison”. A temperatura do tratamento foi aumentada de 160 a 165 °C. Assim, a concentração de açúcar foi aumentada para 5-15%. Entretanto, processo de percolação tem grandes problemas como longo período de tratamento e baixa concentração de açúcar. O processo de percolação não é apropriado para materiais fibrosos de baixa densidade.

2.1.2.2- Processo Contínuo

A “American Can Company” trabalhou na hidrólise ácida de material ligninocelulósico usando um “plug-flow reactor (PFR)”. As condições reacionais foram: temperatura de 205 °C, tempo de residência de 4,5 min, concentração de ácido sulfúrico 1,5 %, tamanho da partícula de 1 a 2 mm. Rendimento de glicose e furfural do valor teórico foram de 40 % e 35%, respectivamente.

O processo “New York University” utiliza papel e serragem. O processo consiste de duas extrusoras idênticas que operam continuamente com tempo de residência de 10 a 60 s. O rendimento de glicose foi de 50-60%.

O instituto de tecnologia da Geórgia (GIT) desenvolveu um novo processo de sacarificação da madeira com dois estágios de tratamento com explosão a vapor, um pré-tratamento e o estágio da hidrólise, usando um “plug-flow reactor (PFR)” a alta pressão. As condições reacionais foram: concentração de ácido sulfúrico, 1%; pressão, 20,4 atm; tempo de residência, 5 min. Mais informações podem ser encontradas em HON *et al.* (1991).

O “Tennessee Valley Authority (TVA)” operou uma planta piloto de hidrólise ácida diluída. A unidade demonstrou viabilidade técnica e boa performance (BIOMASS CONVERSIONS TEAM, 1996). A tabela 2.1 mostra parâmetros operacionais para esse processo (KAYLEN, 2000).

Tabela 2.1: Dados do processo “TVA” (KAYLEN, 2000).

Co-produto	lignina	celulose	Hemicelulose
Etanol (gals.)		200 (lb/ton) ¹	2000 (lb/ton) ¹
		cecgl (0,6) ¹	cehx (0,85) ¹
		mxe (0,514) ¹	mxe (0,514) ¹
		cege (0,95) ¹	cexe (0,6) ¹
		drd (0,98)/6,65 (lb/gal.)	drd (0,98)/6,65 (lb/gal)
Furfural (ton)			cehx (0,85) ¹
			mxh (0,9) ¹
			fre (0,995) ¹
			fewt (0,9261) ¹

¹cecgl: eficiência de conversão (EC) de celulose a glicose; cecg, cege: EC de glicose a CO₂, etanol; cehx: EC de hemicelulose a xilose; cexc, cexe: EC de xilose a CO₂, etanol; drd: taxa de recuperação na destilação; fewt:

concentração em peso de furfural; fre: eficiência de recuperação de furfural; mx: fração máxima do teórico de xilose a furfural

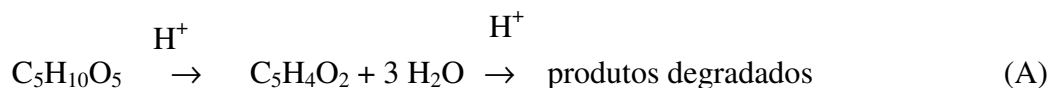
Iniciaram a operação em 2004 quatro plantas experimentais (EUA: 10 – 20 milhões de galões/ano), com tecnologias diferentes (duas com ácido diluído, dois estágios; uma com ácido concentrado; uma com catálise enzimática). As matérias-primas foram o bagaço de cana, lixo urbano, resíduos agrícolas e resíduos da indústria de madeira.

No Brasil, a tecnologia em desenvolvimento é o processo DHR (Dedini Hidrólise Rápida, um desenvolvimento conjunto da Dedini e Copersucar); este processo é uma variante dos processos que utilizam solvente orgânico. Atualmente, obtêm-se cerca de 100 litros de etanol por tonelada de bagaço hidrolisado, esperando-se atingir uma produtividade 80% superior com o aperfeiçoamento da tecnologia. No estágio atual, não se recupera para etanol os açúcares derivados de hemicelulose; mas as análises técnico-econômicas são animadoras, quando este processo é utilizado nas usinas em associação com o sistema convencional existente (OLIVÉRIO, 2004).

2.2- Rotas químicas para a produção de furfural e aspectos econômicos

O furfural é um líquido amarelo claro, com um odor característico intenso, obtido através da transformação de diferentes tipos de resíduos agrícolas. As suas duas principais aplicações são como solvente seletivo no refino de petróleo para a produção de óleos lubrificantes e como matéria-prima para transformar em álcool furfurílico, que é utilizado na produção de resina sintética para moldes de fundição. Ainda é utilizado na produção de inseticidas, germicidas, fungicidas, corantes, na industrialização de resinas sintéticas, de fibras artificiais, de plásticos e na indústria farmacêutica.

Furfural é exclusivamente produzido a partir de material lignocelulósico por desidratação com ácido sulfúrico ou clorídrico das pentoses (principalmente a xilose) que está presente em quantidades significativas na hemicelulose.



A tecnologia industrial para a produção de furfural tem reatores batelada e contínuos onde a fração da hemicelulose de material lignocelulósico é convertida em monossacarídeos (pentoses) por hidrólise ácida. A matéria-prima é enviada a um digestor e misturada com uma solução aquosa de ácidos inorgânicos. O sistema é mantido a temperatura desejada pela injeção de vapor para o digestor. Do reator a mistura reacional passa por um flash para minimizar a perda de furfural através de reações secundárias de degradação e condensação, depois é recuperado em uma série de colunas de destilação.

Quase todas as plantas industriais de furfural utilizam o processo batelada. Elas operam com rendimento inferior a 50%, necessitam de grande quantidade de vapor e geram bastante efluente. A Westpro (modificou a tecnologia chinesa de furfural Huaxia) utiliza o processo contínuo. Esse processo utiliza reatores de leito fixo, processo de separação contínuo, que fornece elevados rendimentos de furfural, incluindo subprodutos a baixo custo de produção (WIN, 2005). Um resumo das principais diferenças entre as tecnologias para a produção de furfural é mostrada na tabela 2.2 a seguir. Os dados são um direcionamento e deveria ser tratado com precaução. Huaxia é a mais confiável porque eles estão atualmente em produção. Vedernikov fez um custo detalhado. Supra Yield e Universidade de Melbourne & Hermescec estão em estágio de conceito (BUSINESS *et al.*, 2006).

Tabela 2.2: Comparação das tecnologias de produção de furfural (BUSINESS *et al.*, 2006).

Variável	Tecnologia Huaxia	Supra Yield	Tecnologia Vedernikov	Universidad e de Melbourne & Hermescec
Estágio de desenvolvimento	comercializado	laboratório	Piloto & no mínimo comercial	laboratório
Capacidade (toneladas/ano de produto total)	4500	5900	6900	6500
Utilização da	100	100	100	100

capacidade assumida

Materiais usados	10000	10000	10000	10000
(tonelada de massa seca)				
Índice de massa seca de pentosanas	22	22	22	22
Recuperação total de produto (% massa seca biomassa)	45	59	69	65%
Produto principal	Furfural	Furfural	Furfural	Fenol
Rendimento de furfural (% do teórico)	35	+50	+75	-
Produção de furfural (toneladas)	770	1100	1650	-
Potência (KWh/tonelada de furfural)	400	-	650	-
Ácido sulfúrico (tonelada/tonelada furfural)	0,55	-	0,22	0
Emissões	-	-	-	-
Investimento capital (\$/tonelada de venda de produto)	405	150	850	234
Co-produtos	Álcool metílico, acetona, acético, levúnico	- ácido	Ácido etanol	acético, Furfural, celulose

Continuação da Tabela 2.2

A produção atual de furfural no mundo é de 250000 t/ano, a um preço estável de \$1000/t. A capacidade operacional global é estimada ser de aproximadamente de 225000

toneladas métricas por ano. Os principais produtores, o consumo e o preço de furfural no mundo são mostrados nas tabelas 2.3, 2.4 e 2.5, respectivamente (WIN, 2005).

Tabela 2.3: Produção de furfural no mundo (WIN, 2005).

País	Matéria-prima	Produção (t/ano)
China	Sabugo de milho	200000
Tailândia	Sabugo de milho	8500
República Dominicana	Bagaço	32000
África do Sul	Bagaço	20000
Espanha	Sabugo de milho	6000
Outros (Índia & América do Sul)	Sabugo de milho/bagaço	<15000
Rússia (usado internamente)	sabugo de milho	-
Total		>280000

Tabela 2.4: Consumo de furfural no mundo (WIN, 2005).

País/continente	Furfural (t/ano)
Europa	12000
Estados Unidos	8000
Meio-Oeste	7000
Japão	6000
Taiwan	5000
América do Sul	5000
China	5000
Austrália	550
África do Sul	1450
Outros	50000
total	100000

Tabela 2.5: Preço de furfural no mundo entre 1995-2002 (WIN, 2005).

Ano	Faixa preço (\$/t)	Comentários
1995	675-1250	Seca na China
1996	840-1845	Seca na China
1997	860-1225	Seca na China
1998	830-990	
1999	690-865	
2000	630-705	
2001	>650	
2002	500-1100	

A China é a maior produtora e exportadora deste produto e tem metade da capacidade global. A República Dominicana também tem destaque na produção. Hoje o Brasil importa este produto, pois a Agroquímica Rafard S.A. pertencente ao grupo Rhodia que produzia o furfural a partir do bagaço da cana-de-açúcar foi fechada em 1990. O maior mercado para uso de furfural era para a produção de álcool furfurílico. Mas, agora é para o refino de óleo lubrificante. A China é a única região onde a produção de furfural é esperada crescer a um taxa média anual de 5% nos próximos cinco anos. O consumo de furfural nos Estados Unidos espera-se estabilizar a uma taxa média anual de 2% nos próximos cinco anos (WIN, 2005).

2.3- Toxicologia, Fatores de Segurança e Higiene Industrial

Quando ingerido ou inalado, o furfural pode causar dor abdominal, diarreia, dor de cabeça, vômito, dor de garganta, inconsciência devido à perda da respiração. O contato com furfural irrita a pele, as vias respiratórias e pode fazer com que os pulmões encham-se com o líquido.

Exposição crônica na pele pode levar a alergia. Se exposto na pele e nos olhos deve lavar imediatamente com grande quantidade de água. Estudos toxicológicos indicam que furfural conduziu a tumores, mutações, estragos no fígado e rins em animais. Acima de 60 °C pode ser formada mistura explosiva vapor/ar. O “*Threshold limit value*” (TLV) para o furfural é de 2 ppm. Mais informações sobre propriedades toxicológicas e segurança, das

substâncias envolvidas na hidrólise ácida, podem ser encontradas no “International Chemical Safety Cards” (ICSC) ou no “Material Safety Data Sheet” (MSDS) disponíveis nos “websites”

<http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/index.htm> e <http://www.siri.org/msds>, respectivamente. Os dados de flamabilidade e propriedades físicas são listados na tabela a seguir.

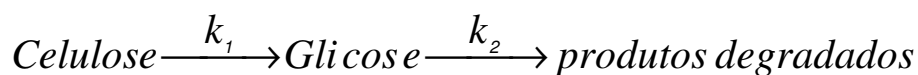
Tabela 2.6: Propriedades físicas e limites de flamabilidade do furfural

Propriedades físicas	dados de furfural
Ponto de ebulição, °C	162
Ponto de fusão, °C	-36,5
Densidade relativa (água= 1) :	1,16
Solubilidade em água, g/100ml a 20 °C:	8,3
Pressão de vapor, kPa a 20 °C	0,144
Ponto flash, °C	60 (recipiente fechado)
Temperatura de auto-ignição, °C	315
Limites de explosividade, vol% em ar	2,1-19,3
Densidade vapor relativa (ar = 1)	3,31

2.4- Cinética da reação de hidrólise ácida

2.4.1- Modelos para hidrólise ácida de celulose

O estudo inicial da hidrólise de celulose foi feito por SAEMAN (1945) que descreveu a hidrólise ácida da celulose como duas reações consecutivas pseudo-homogêneas de primeira ordem se a celulose se expressa como glicose potencial e o tamanho das partículas é suficientemente pequeno ($\leq 0,5$ mm) para que possa desprezar a resistência a difusão do ácido até o interior da partícula e a difusão dos açúcares formados até o exterior. As constantes cinéticas são funções da temperatura e da concentração de ácido. As concentrações são em massa do componente por unidade de volume de suspensão.



$$k_1 = k_{10} C_a^m \exp(-E_1 / RT) \quad (2.1)$$

$$k_2 = k_{20} C_a^n \exp(-E_2 / RT) \quad (2.2)$$

onde C_a é a concentração de ácido sulfúrico na solução aquosa, em % peso, k_{10} e k_{20} são os fatores pré-exponenciais, E_1 e E_2 são as energias de ativação e m e n são parâmetros ajustáveis.

TORRES *et al.* (1985) apresentam as faixas experimentais das variáveis e os valores dos parâmetros os quais estão nas Tabelas 2.1 e 2.2, segundo os resultados obtidos por vários autores.

Tabela 2.7: Condições dos experimentos (TORRES *et al.*, 1985).

Pesquisador	Tipo de reator	Temperatura, °C	H ₂ SO ₄ , % peso	Matéria-prima
SAEMAN (1945)	Autoclave	170-190	0,4-1,6	Glicose
McKBBBINS (1962)	Autoclave	180-260	0,12-3,8	Glicose
FAGAN (1971)	Autoclave		0,2-1	Papel
THOMPSON (1979)	PFR	180-240	0,5-2	Solka Floc ¹
GUHA (1981)	Autoclave	180-220	0,5-1,5	Pino
CHURCH (1981)	PFR	200-225	1-3	Palha
GRETHLEIN (1982)	PFR	190-240	0,5-2,5	Chopo (madeira espanhola)
FRANZIDIS I (1983)	PFR	180-240	0,6-3,8	Gicose
FRANZIDIS II (1983)	Autoclave	180-225	0,5-4	Glicose

¹ polpa de madeira purificada de Brown Paper Co.

Tabela 2.8: Valores dos parâmetros (TORRES *et al.*, 1985).

Pesquisador	k_{10}, min^{-1}	m	$E_1,$ Kcal/kgmol	k_{20}, min^{-1}	n	$E_2, \text{Kcal/kgmol}$
SAEMAN (1945)	$1,73 \times 10^{19}$	1,34	42900	$2,38 \times 10^{14}$	1,02	32870
McKBBBINS (1962)				$1,83 \times 10^{14}$	0,86	32506
FAGAN (1971)	$2,80 \times 10^{20}$	1,78	45100	$4,90 \times 10^{14}$	0,56	32800
THOMPSON (1979)	$1,22 \times 10^{19}$	1,16	42500	$3,79 \times 10^{14}$	0,69	32700
GUHA (1981)	$5,80 \times 10^{17}$	1,28	39430	$1,80 \times 10^{14}$	0,88	32110
CHURCH (1981)	$4,40 \times 10^{18}$	1,00	42900	$2,80 \times 10^{12}$	1,80	30000
GRETHLEIN (1982)	$6,12 \times 10^{15}$	0,99	35150	$3,96 \times 10^8$	0,57	21000
FRANZIDIS I (1983)				$3,84 \times 10^4$	0,57	20988
FRANZIDIS II (1983)				$2,55 \times 10^{12}$	0,90	30656

LEE *et al.* (2004) trazem um modelo cinético para a degradação da glicose. Uma série de experimentos foi conduzida a 180-230 °C e pH=1,5-2,2 usando ampola de vidro. A equação de Arrhenius e as regras de catálise ácido-base podem ser aplicadas a decomposição da glicose:

$$k^{Glu} = [k_{H_2O} + k_{H^+} \times (H^+) k_{HO^-} \times (HO^-)] \times \exp\left(\frac{-E^{Glu}}{RT}\right) \quad (2.3)$$

onde k^{Glu} é a constante da taxa de primeira ordem para a degradação da glicose, E^{Glu} é a energia de ativação, T é a temperatura da reação, e R é a constante de gás ideal. Pela regras de catálise ácido-base, o fator pré-exponencial consiste de três partes: fator ácido (K_{H^+}), fator básico (K_{HO^-}) e fator solvente (k_{H_2O}), respectivamente.

A equação obtida após o ajuste foi:

$$k^{Glu} = (2,132 \times 10^{13} + 2,148 \times 10^{15} \times 10^{-pH}) \times \exp\left(\frac{-139000}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Esse modelo pode precisamente prever as constantes das taxas de primeira ordem sob condições ácidas, especialmente em faixas de concentrações de ácido extremamente baixas ($pH = 1,5-2,2$). Além disso, a taxa de decomposição de glicose varia muito pouco com o pH na faixa de pH de 2,2 - 7,0, onde as taxas de decomposição são quase idênticas. O modelo de SAEMAN (1945), entretanto, superestima as constantes das taxas porque ignora o termo do solvente na decomposição cinética. Quando a concentração de ácido é aumentada, a tendência das linhas dos modelos cinéticos é se unir no final. Isto significa que o termo solvente é menos importante que o termo ácido e pode dessa forma ser ignorado a faixas de concentrações de ácido altas, o que o modelo de SAEMAN (1945) assume.

LEE *et al.* (2004) também trazem um esquema simplificado do modelo cinético para a decomposição da glicose envolvendo reações reversíveis mostrado na Figura 2.1.

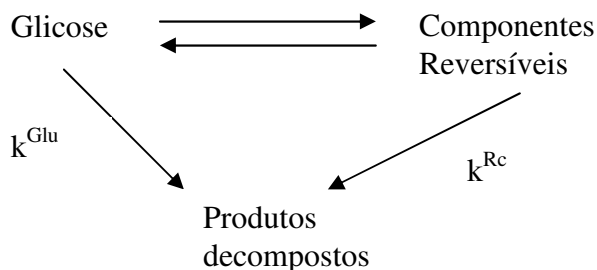


Figura 2.1: Modelo cinético simplificado para a decomposição da glicose.

Ele foi desenvolvido baseado nas seguintes suposições: Primeiro, todas as reações reversíveis são combinadas em uma reação com somente uma constante de equilíbrio, K_e . Segundo dessa forma a reação reversível é muito rápida, o equilíbrio é alcançado instantaneamente. Terceiro, os componentes reversíveis são também sujeitos a degradação ao mesmo nível de taxa que glicose. Conseqüentemente, a reação reversível não afeta a reação de primeira ordem de decomposição da glicose uma vez que o equilíbrio é alcançado. Quarto, ambas as constante da taxa k_{Glu} e constante de equilíbrio são funções do pH e temperatura. Em condições ácidas, elas são governadas pela equação de Arrhenius e

regras gerais de catálise ácida. Consequentemente, a cinética da reação é expressa pelas seguintes equações, omitindo o termo para o íon hidroxila (HO^-) sob condições ácidas:

$$k^{Glu} = \left[K_{H_2O} + K_{H^+} (H^+) \right] \times \exp\left(\frac{-E^{Glu}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

$$k_e = \left[K_{e_{H_2O}} + K_{e_{H^+}} (H^+) \right] \times \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Onde K_e é a constante de equilíbrio.

O perfil de glicose é expresso pela equação abaixo:

$$\frac{Glu}{Glu_0} = \frac{\exp(-K^{Glu} \times t)}{(1 + K_e)} \quad (2.6)$$

O modelo obtido após o ajuste dos parâmetros foi:

$$k^{Glu} = \left[2,132 \times 10^{13} + 2,148 \times 10^{15} \times (H^+) \right] \times \exp\left(\frac{-139000}{RT}\right) \quad (2.7)$$

$$k_e = \left[1,2531 - 35,37 \times (H^+) \right] \times \exp\left(\frac{-10,640}{RT}\right) \quad (2.8)$$

Este modelo inclui reações reversíveis, que prediz o comportamento de decomposição de glicose melhor que o modelo cinético de pseudo-homogêneo de primeira ordem, especialmente quando ambos pH e temperatura são altos. Os parâmetros cinéticos determinados nesse trabalho não podem ser aplicados a altas faixas de pH.

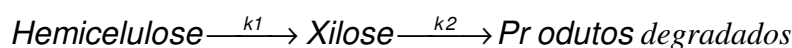
2.4.2- Modelos para hidrólise ácida da hemicelulose

WYMAN (2000) mostra uma revisão dos modelos básicos para hidrólise ácida da celulose e hemicelulose. Quase todos os modelos na literatura usam uma das três abordagens básicas chamadas de modelos A, B e C para descrever a hidrólise da

hemicelulose. Em todos os modelos, a taxa de reação tem sido assumida como reação de primeira ordem com respeito aos reagentes em cada passo da reação.

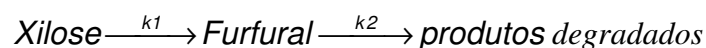
2.4.2.1- Modelo A

O modelo mais simples para descrever a hidrólise da hemicelulose é baseado em duas reações em série de primeira ordem proposto por SAEMAN (1945) para hidrólise da celulose. As reações são supostas seguir uma dependência de primeira ordem na concentração com a equação de Arrhenius para k_i .



$$k_i = A_i C_{\text{acido}}^n \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (2.9)$$

SAEMAN (1959) determinou as taxas de consumo de xilose e de desaparecimento de furfural a 160-280 °C e 0,8-0,00625 N de ácido sulfúrico em reator batelada. A concentração inicial de xilose variou de 200 a 3,125 g/l. Esses fenômenos, o do consumo de xilose e o de desaparecimento de furfural foram observados em experimentos separados.



As equações obtidas para k_1 e k_2 foram:

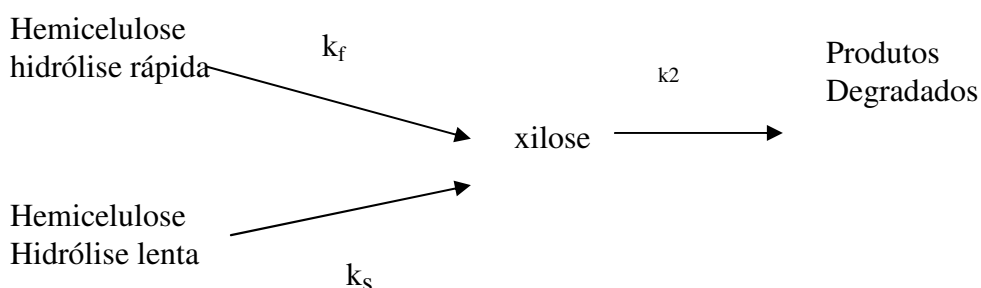
$$k_1 = \delta_{2,90} \gamma_X C_{H^+} \exp\left(-35,70\left(\frac{473,1-T}{T}\right)\right) \quad (2.10)$$

$$k_2 = \delta_{0,1070} \gamma_F C_{H^+} \exp\left(-23,48\left(\frac{473,1-T}{T}\right)\right) \quad (2.11)$$

Onde δ é a densidade relativa da água a 30 °C, C_{H^+} é a concentração de ácido sulfúrico, Normal (N), γ_X e γ_F são constantes determinadas graficamente e T é a temperatura da reação, K.

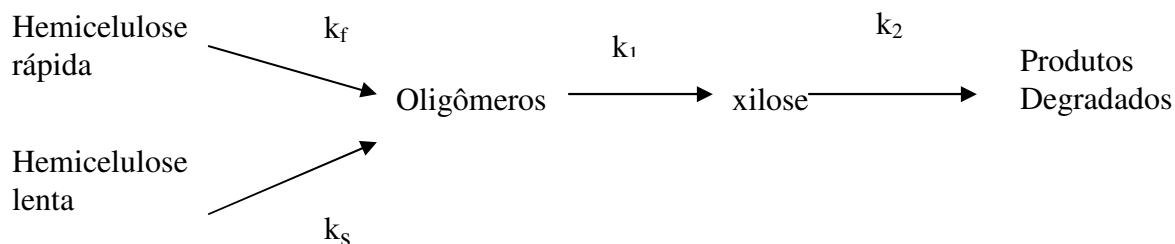
2.4.2.2- Modelo B

KOBAYASHI e SAKAI (1955) introduziram um modelo que inclui dois tipos de hemicelulose, uma hidrólise rápida e outra lenta, cada uma com suas próprias constantes cinéticas. Esta modificação foi baseada no fato de que a taxa de reação de hidrólise diminui significativamente após 70% de conversão. Dessa forma modelagem da cinética da hemicelulose foi baseada neste esquema de reação:



2.4.2.3- Modelo C

Enquanto o modelo B assume que os oligômeros quebram os monômeros muito mais rápido que eles são formados, acredita-se que pouca precisão foi perdida por omissão deste passo, uma terceira variação do modelo básico é a inclusão de um intermediário oligomérico. O mecanismo da reação é apresentado como segue:



LEE *et al.* (1996) investigaram a cinética da hidrólise ácida da hemicelulose em uma mistura de espiga de milho e palha de milho. O modelo cinético reconhece a presença de oligômeros de xilose solúveis, monômero xilose e a decomposição da xilose. Os parâmetros cinéticos foram determinados a 120-150 °C e concentração 0,44-1,9 % peso de ácido sulfúrico. Esses parâmetros são mostrados na tabela 2.9.

Tabela 2.9: Energia de Ativação para cada reação LEE *et al.* (1996).

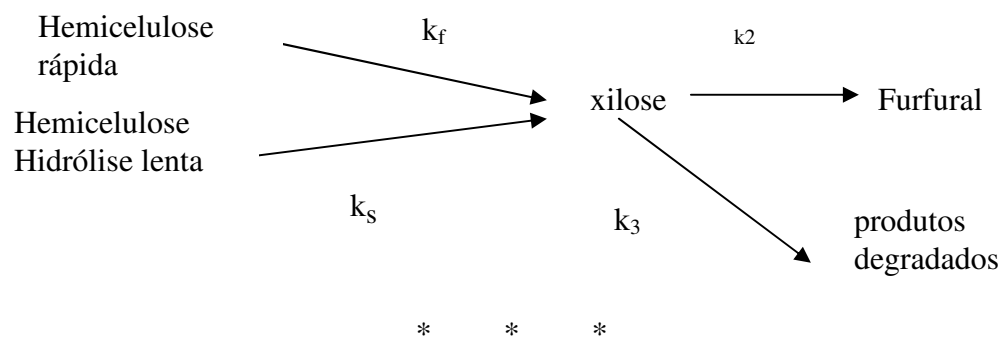
k_i	$A_i, \text{min}^{-1} (\% \text{peso/peso})^{-n_i}$	n_i
1	$1,998 \times 10^{10}$	1,0
2	$1,237 \times 10^{13}$	1,0
3	$1,046 \times 10^{14}$	1,2
4	$8,990 \times 10^{11}$	1,0

LAVARACK (2002) obteve o modelo cinético para a hidrólise ácida de hemicelulose a partir do bagaço de cana para os modelos A, B e D. Os resultados são mostrados na Tabela 2.10. Os experimentos foram conduzidos nas seguintes faixas: temperatura (80-200 °C), razão de massa sólido a líquido (1:5-1:20), tipo de matéria-prima (bagaço ou bagacilho), concentração de ácido (0,25-8 % peso), tipo de ácido (sulfúrico ou clorídrico) e tempo de reação (10-2000 min).

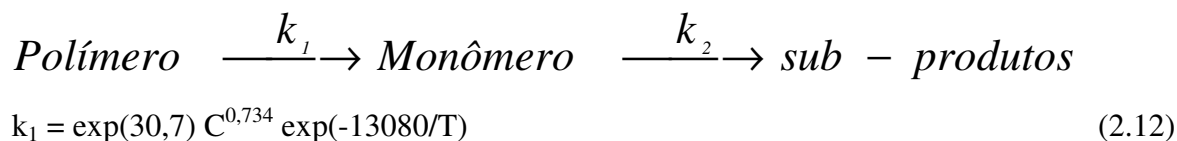
Tabela 2.10: Resultados do modelo cinético para a xilose (LAVARACK, 2002).

	Modelo A		Modelo B		Modelo D	
Matéria-prima	Bagaço	Bagacilho	Bagaço	Bagacilho	Bagaço	Bagacilho
A_1, s^{-1}	$21,6 \times 10^6$	$30,3 \times 10^9$	-	-	-	-
$E_1, \text{kJ/mol}$	82,8	105,9	-	-	-	-
A_f, s^{-1}	-	-	$97,6 \times 10^6$	$1346,0 \times 10^6$	$28,5 \times 10^6$	46370×10^6
$E_f, \text{kJ/mol}$	-	-	88,1	98,6	83,8	107,2
A_s, s^{-1}	-	-	$1,46 \times 10^6$	$11,9 \times 10^6$	$28,5 \times 10^6$	46370×10^6
$E_s, \text{kJ/mol}$	-	-	73,5	76,5	83,8	107,2
A_2, s^{-1}	$2,66 \times 10^{12}$	$2,66 \times 10^{12}$	$0,294 \times 10^{12}$	$0,353 \times 10^{12}$	$4,72 \times 10^9$	$4,72 \times 10^9$
$E_2, \text{kJ/mol}$	118,9	117,6	111,2	113,8	140,5	140,5
A_3, s^{-1}	-	-	-	-	$87,0 \times 10^{10}$	$70,6 \times 10^{10}$
$E_3, \text{kJ/mol}$	-	-	-	-	115,0	113,0
n	0,82	0,97	0,79	0,27	0,81	0,97
Coeficiente	0,88	0,96	0,88	0,83	0,88	0,96
correlação, R						

2.4.2.4- Modelo D



VÁSQUEZ *et al.* (2002) estudaram a hidrólise ácida do bagaço de cana. Os tamanhos das partículas eram menores que 0,5 mm. A hidrólise foi feita usando 2, 4 e 6 % ácido sulfúrico e a 100, 122 e 128 °C. O modelo cinético utilizado para prever as concentrações de glicose, furfural, xilose e ácido acético foi o de SAEMAN (1945).



VÁSQUEZ *et al.* (2002) comparam o valor obtido para a energia de ativação ($E_a = 109$ KJ/mol) com outros da literatura para outros materiais lignocelulósicos. Usando modelos de duas frações, o valor de $E_a = 127$ KJ/mol para madeira (MALONEY, CHAPMAN, & BAKER, 1985) e 120 KJ/mol (KIM, YUM, & PARK, 2000) e 96,3 KJ/mol (KIM & LEE, 1987) para várias madeiras foram encontrados. Para resíduos agrícolas, os valores de 80,3 e 92,3 KJ/mol foram encontrados (EKEN-SARAÇOGLU *et al.*, 1998). O valor de E_a obtido nesse trabalho também é semelhante aos relatados com outros modelos cinéticos. Por exemplo, E_a foi 65,4 KJ/mol (VEERARAGHAVAN, CHAMBER, MYLES, & LEE, 1982) e 172 KJ/mol (BHANDARI, McDONALD, & BAKHSHI, 1984) usando outros modelos cinéticos. Essas diferenças na ordem de grandeza podem ser atribuídas à variação da estrutura e composição química do material lignocelulósico empregado, que pode agir neutralizando a ação do ácido ou dificultando a acessibilidade do ácido a hemicelulose.

Os valores de k_{10} variam grandemente entre as matérias primas. RANGANATHAN, McDONALD, e BAKHSHI (1985) sugerem que estas diferenças podem ser devidas à estrutura e composição do material, que pode neutralizar o ácido.

NEUREITER *et al.* (2002), estudando a hidrólise ácida diluída do bagaço de cana, encontraram como parâmetros significativos a concentração de ácido, temperatura e tempo.

2.4.3- Aspectos heterogêneos

A cinética global de hidrólise ácida foi descrita primeiro por SAEMAN (1945) como duas reações consecutivas de primeira ordem pseudo-homogêneas. A equação cinética de primeira ordem geralmente aplica as reações em fase homogênea. Dessa forma, reação de primeira ordem é justificável para hidrólise de oligossacarídeos que são solúveis no hidrolisado médio. Este modelo cinético clássico para hidrólise da celulose é frequentemente referido como pseudo-homogêneo. Segundo LEVENSPIEL (1988) as reações não catalíticas de sólidos/solução devem ser classificadas como reações heterogêneas. O substrato está na fase sólida e o catalisador está na fase líquida. O mecanismo de reação de hidrólise inclui (CARRASCO, 1991; FENGEL & WEGENER, 1984; HARRIS, 1952):

- 1) difusão de prótons através da matriz lignocelulósica úmida
- 2) protonação do oxigênio de uma ligação éter heterocíclico entre os monômeros de açúcar
- 3) quebra da ligação do éter
- 4) geração de um carbocátion como intermediário
- 5) solvatação do carbocátion com água
- 6) regeneração do próton com co-geração do monômero de açúcar, oligômero ou polímero dependendo da posição da ligação do éter
- 7) difusão dos produtos da reação na fase líquida se é permitido pela forma e tamanho deles
- 8) reinício do passo 2

PETTERSON (2003) apresenta um modelo simples para a hidrólise heterogênea da celulose. Este modelo serve como um direcionamento para exploração adicional do processo.

Devido à dificuldade de encontrar um mecanismo severo para reações de hidrólise, é usual usar modelos simplificados para determinar a cinética de hidrólise de materiais

lignocelulósicos (VÁSQUEZ, 2002). Nesse caso, para simplificar os cálculos de estudo cinéticos, considera-se que a reação de hidrólise para a biomassa se aplica às leis que regem uma reação pseudo-homogênea, irreversível e de primeira ordem. Estudos experimentais realizados com essa reação confirmaram o seu perfeito ajuste a essas considerações (SAEMAN, 1945).

2.5- Aspectos fluidodinâmicos

2.5.1- Caracterização do bagaço de cana

A caracterização de tamanho e forma das partículas de bagaço é um trabalho delicado, na medida em que os resultados finais dependerão estreitamente da metodologia adotada. O tamanho das partículas depende do tipo de moenda e do tipo de cana moída; e tem-se uma grande variedade de tamanhos e geometrias de partículas cobrindo uma ampla faixa (NEBRA, 1985).

O material é fibroso, de baixa densidade e alto índice de umidade. É difícil caracterizar propriedades das partículas de bagaço de uma maneira usual, isto é, pela densidade da partícula, tamanho, etc (RASUL, 1999).

De um modo geral, o bagaço consiste de fibras, medula e cortiça, nas proporções mássicas de aproximadamente de 60-65%, 18-20% e 10-12%, respectivamente. As fibras possuem uma grande razão comprimento/diâmetro (cerca de 70). As medulas são de forma e tamanho irregulares com razão diâmetro/comprimento por volta de 5. As cortiças têm elevada razão/comprimento e consiste de partículas retangulares. A Tabela 2.11 fornece a composição química típica do bagaço de cana-de-açúcar proveniente de várias regiões geográficas (MACHADO, 2000).

PONCE (1983) determinou a densidade e propriedades geométricas do bagaço seco. O paralelepípedo foi escolhido como modelo geométrico para caracterizar as partículas de bagaço retidas por uma peneira de abertura 0,841 mm. As propriedades foram: largura, comprimento, espessura, volume, superfície específica relativa ao volume, superfície da face maior, diâmetro equivalente, fator de forma. A amostra foi dividida em duas partes: sub-fração A, constituída principalmente de fibras e sub-fração B, constituídas de medula. A densidade (g/cm^3) para a sub-fração A e sub-fração B foi de 0,211 e 0,0933, respectivamente. PONCE (1983) compara seus resultados com outros da literatura. Por

exemplo, a densidade (g/cm^3) de 0,2320 e 0,1464 foram obtidas por BOIZAN (1980) para uma peneira de abertura de 1,595 mm usando duas variantes do método de Ergun. BLANCO & RAMIREZ (1980), usando o método picnométrico, encontraram o valor médio de $1,53 \text{ g/cm}^3$ para o bagaço saturado, parcialmente picado.

Tabela 2.11: Composição química aproximada do bagaço integral, fração fibra e medula para diferentes regiões geográficas em percentagem (calculado sobre o bagaço seco) (MACHADO, 2000).

Origem	Tipo	Celulose	Lignina	Polioses	Cinzas
EUA (Louisiana)	Integral	58,4	21,3	29,4	2,9
	Fibra	61,4	20,7	30,0	2,0
	Medula	54,6	21,3	29,9	4,6
	Integral	56,8	22,3	31,8	2,3
Filipinas	Fibra	62,9	21,8	31,2	1,2
	Medula	55,4	22,5	33,2	2,6
	Integral	50,9	18,1	29,6	3,9
Porto Rico	Fibra	59,9	19,8	31,6	1,2
	Medula	53,9	18,8	31,9	3,2
África do Sul	Integral	45,3	22,1	24,1	1,6
	Integral	-	27,6-28,4	19,4-21,6	1,3-2,0
Havaí	Fibra	-	25,8-27,3	20,0-22,0	0,6-0,8
	Medula	-	27,6-28,8	19,3-21,5	1,8-2,4
	Integral	46,6	20,7	25,2	2,6
Cuba	Fibra	47,0	19,5	25,1	1,4
	Medula	41,2	21,7	26,0	5,5
Brasil (São Paulo)	Integral	49,1	20,3	27,8	1,6
	Fibra	51,1	20,8	26,7	0,8
	Medula	47,5	20,2	28,5	3,0

NEBRA (1985) utilizou as equações 2.13, 2.14 e 2.15 para representar o tamanho da partícula de bagaço tipo fibra e medula, respectivamente e apresenta a análise granulométrica do bagaço de cana, assim como sua densidade, determinada experimentalmente. Os resultados são mostrados nas Tabelas 2.12, 2.13 e 2.14.

$$D_{pf} = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}} \quad (2.13)$$

$$D_{pm} = \sqrt{\frac{4A_p}{\pi}} \quad (2.14)$$

$$A_p = a.l \quad (2.15)$$

Onde as dimensões a, b e l são mostradas nas Figuras 2.2 e 2.3.

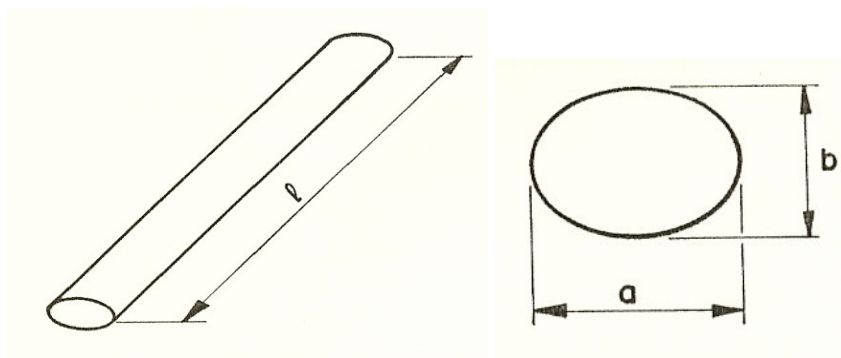


Figura 2.2: Característica dimensional das partículas de bagaço cana tipo fibra (NEBRA, 1985).

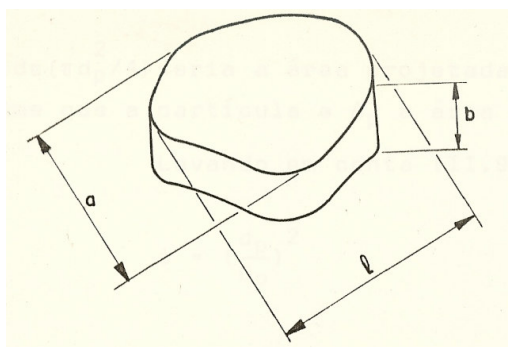


Figura 2.3: Característica dimensional das partículas de bagaço tipo medula (NEBRA, 1985).

RASUL (1999) descreve técnicas para determinar algumas propriedades físicas e geométricas do bagaço. As propriedades do material médias foram obtidas baseadas na proporção de peso dos constituintes do bagaço. As densidades de $1470 \text{ kg/m}^3 \pm 30 \text{ kg/m}^3$ e $492 \pm 15 \text{ kg/m}^3$ foram obtidos para o esqueleto do bagaço e para bagaço, respectivamente. Também determinou a porosidade do bagaço de 66%.

Tabela 2.12: Análise Granulométrica e tipos de partículas em cada peneira de uma amostra de bagaço proveniente de uma moenda $37'' \times 48''$ equipada com dois picadores e desfibrador Copersucar (NEBRA, 1985).

Malha Tyler	Peso em cada peneira (g)	%	Peso fibras (g)	Peso pó (g)	% fibras	% pó	Abertura peneira (mm)
8	6,69	18,7	6,23	0,14	98,0	2,0	2,38
14	5,42	15,1	4,83	0,59	89,0	11,0	1,19
28	9,92	27,7	2,07	0,67	76,0	24,0	0,59
48	10,03	28,0	0,1784	0,2635	40,4	59,6	0,297
65	2,02	5,6					0,210
100	1,00	2,8					0,149
F	0,71	2,0					

Tabela 2.13: Valores da esfericidade de forma para cada peneira, para partículas tipo “pó” (NEBRA, 1985).

Malha	xi (pó)	dp (mm)	Dp (mm)	φi
8	Desprezível			
14	1,84	1,68	2,71	0,38
28	6,80	0,84	1,90	0,20
48	15,38	0,42	0,84	0,25
65	2,65	0,25	0,451	0,31
100	2,15	0,18	0,356	0,26
	28,82			

Tabela 2.14: Caracterização dimensional do bagaço de cana (NEBRA, 1985).

Malhas	Tipos	%	Dp(mm)	ρ_o (Kg/m ³)
8	Fibras	20,95	3,21	210
	Pó	0	-	
14	Fibras	14,91	1,34	340
	Pó	1,84	1,68	
28	Fibras	21,55	0,49	600
	Pó	6,80	0,84	
48	Fibras	13,67	0,29	600
	Pó	20,18	0,37	

2.5.2- Fluidodinâmica do reator

O estado de movimento das partículas pode ser dividido em três regimes básicos de operação: leito fixo, leito expandido e regime de transporte. O regime de escoamento em leito fixo existe quando a força de arraste induzida sobre as partículas, pelo fluxo da mistura gás-líquido, é menor que o peso efetivo destas no sistema. Quando, por um aumento na velocidade de gás e/ou líquido, a força de arraste se iguala ao peso efetivo das partículas, o leito está no estado de mínima fluidização, o que marca o início do escoamento em leito expandido (ABREU, 1995).

Continuando-se o aumento na velocidade de gás e/ou líquido para acima da velocidade de mínima fluidização (u_{mf}), o leito continuará em regime expandido até que a velocidade de gás ou líquido dependendo de quem seja a fase contínua se iguale a velocidade terminal da partícula (v_t); a uma velocidade acima desta tem-se o regime de transporte (ABREU, 1995).

Uma vez que se esse trabalho trata de um escoamento tubular de um sistema líquido contendo sólidos em suspensão, faz-se necessário conhecer as condições em que essas partículas serão ou não arrastadas pela corrente líquida ascendente, evitando a sedimentação e entupimento do reator (ABREU, 1995).

Na falta de correlações específicas para descrever a fluidodinâmica da partícula não-isométrica, utilizam-se os resultados relativos à partícula isométrica, caracterizando a forma da partícula não-isométrica através da esfericidade (MASSARANI, 2001).

$$c_D Re^2 = \frac{4 \rho_F (\rho_S - \rho_F) g D_p^3}{3 \mu^2} \quad (2.15)$$

$$Re = \left[\left(\frac{K_1 c_D Re^2}{24} \right)^{-1,2} + \left(\frac{c_D Re^2}{K_2} \right)^{-1,2/2} \right]^{-1/1,2} \quad (2.16)$$

$$K_1 = 0,843 \log(\phi / 0,065)$$

$$K_2 = 5,31 - 4,88\phi$$

$$Re = \frac{D_p v_t \rho_F}{\mu} \quad (2.17)$$

Para corrigir o efeito da concentração de partículas, a velocidade terminal foi calculada novamente utilizando as equações 2.18 a 2.20 proposta em MASSARANI (2001).

$$Re_\infty < 0,2, \frac{v_t}{v_\infty} = \begin{cases} 0,8\varepsilon^{3,94}, & 0,5 < \varepsilon < 0,8 \\ 4,8\varepsilon - 3,8, & 0,9 < \varepsilon < 1 \end{cases} \quad (2.18)$$

$$1 < Re_\infty < 500, \frac{v_t}{v_\infty} = \frac{1}{1 + A Re_\infty^{-B}}, 0,5 < \varepsilon < 0,95 \quad (2.19)$$

$$A = 2,28\varepsilon^{-5,96}, B = 0,35 - 0,33\varepsilon$$

$$Re_\infty > 2 \times 10^3, \frac{v_t}{v_\infty} = 0,095 \exp(2,29\varepsilon), 0,5 < \varepsilon < 0,95. \quad (2.20)$$

$$u_{mf} = \frac{0.729 d_p^{1.82} [\rho_L (\rho_p - \rho_L)]^{0.94}}{\rho_L \mu_L} \quad (2.21)$$

2.6- Modelagem matemática

Pode-se definir um modelo como uma estrutura que tenta descrever de forma aproximada à realidade, baseada em um conjunto de observações experimentais. Nenhum modelo é capaz de descrever a realidade completamente porque todo dado experimental é corrompido por erros de medida e porque nem todas as variáveis podem ser controladas e/ou medidas precisamente durante os testes experimentais.

O modelo de um processo deve ser o mais simples possível, porém, preciso o suficiente para prever seu comportamento frente a mudanças nas variáveis operacionais e propriedades do sistema e permitir a obtenção de parâmetros para ampliação ou redução de escala de unidades. Para isso o modelo matemático deve representar bem os fenômenos físicos e químicos mais relevantes (CARBONELL, 1996).

A modelagem de um reator envolve a avaliação de vários fenômenos, ilustrados na Figura 2.4. Condições operacionais, geometria e dimensões do reator e propriedades físico-químicas de reagentes e produtos são variáveis de entrada do modelo, que podem ser controladas e manipuladas. Da ação combinada de todas essas variáveis resulta a fluidodinâmica do leito, força de interação entre as fases e coeficientes de transferência de massa e calor. As taxas de reação, equilíbrio termodinâmico, solubilidade e calores de reação são específicos para cada sistema reacional considerado, para os quais os mesmos devem ser obtidos. A comparação entre resultados do modelo e dados experimentais deve ser uma constante durante o desenvolvimento da modelagem, onde o modelo fornece subsídios para a otimização do número de experimentos e condições operacionais dos mesmos e os dados experimentais fornecem os parâmetros necessários na modelagem (CARBONELL, 1996).

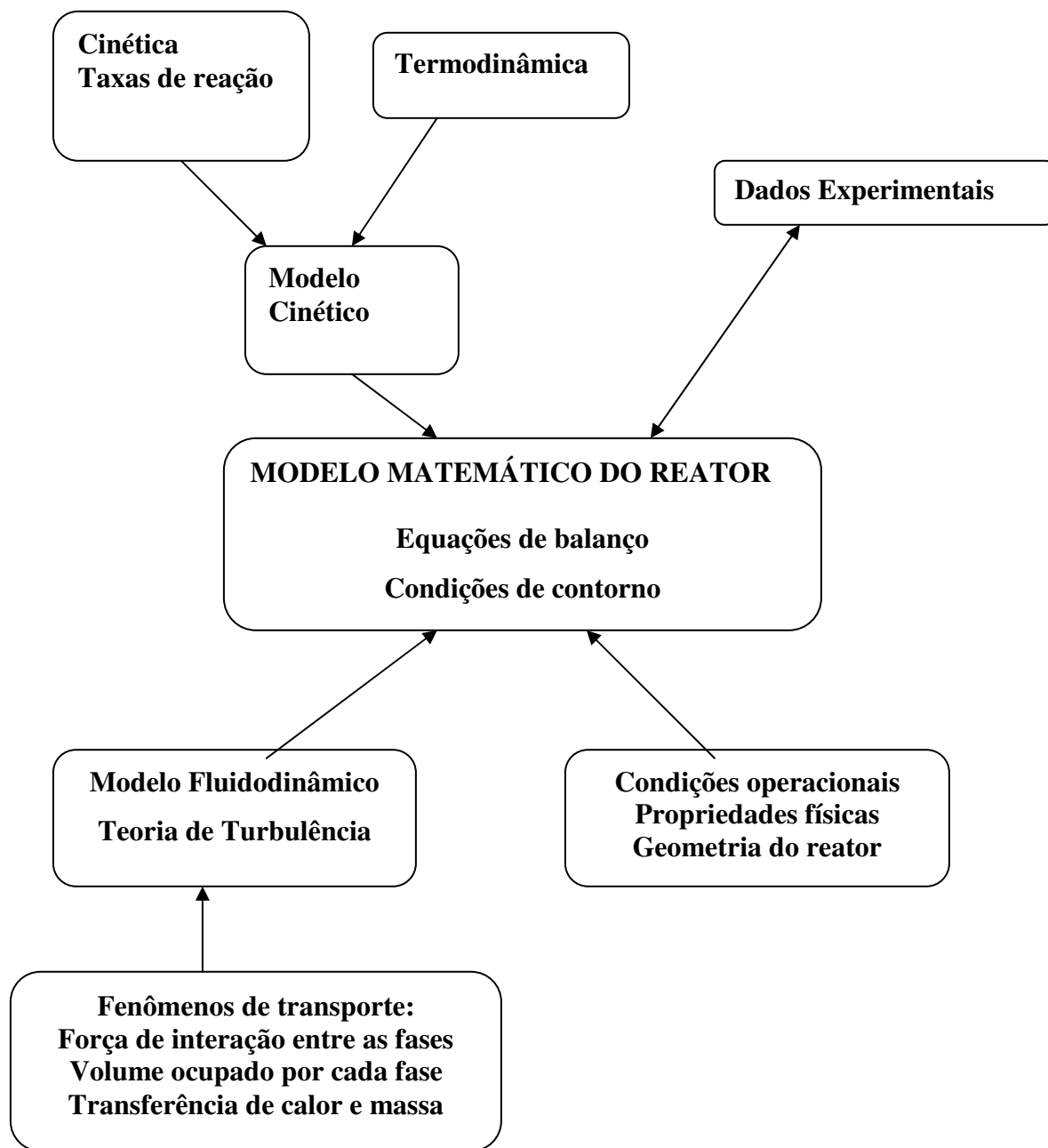


Figura 2.4: Fenômenos envolvidos na modelagem de reatores (CARBONELL, 1996).

Capítulo 3

*“Se vi mais longe que os outros é porque
estava sobre os ombros de gigantes”*

Issac Newton

3- Fluidodinâmica e modelagem da cinética no reator de hidrólise ácida

3.1- Fluidodinâmica

Para o cálculo da velocidade terminal da partícula tipo fibra e pó e da velocidade mínima de fluidização é necessário o seguinte conjunto de variáveis:

- dimensões de cada partícula
- densidade e viscosidade da água

Para as dimensões foram utilizados os dados de NEBRA (1985). A densidade da partícula foi determinada segundo a equação 3.1 que considera o efeito da tensão superficial na densidade do bagaço. A densidade do esqueleto e porosidade do bagaço usados foram o de RASUL (1999). A densidade e viscosidade da água foram determinadas a partir da temperatura. Com base nestes dados, calculou-se a velocidade terminal utilizando as equações 2.15 a 2.20 e a velocidade mínima de fluidização a partir da equação 2.21. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3.1 a 3.6.

$$\begin{aligned}
 \rho_{partícula} &= \frac{m_{esqueleto} + m_{água} + m_{ar}}{V_{partícula}} \\
 \rho_{partícula} &= \frac{\frac{m_{esqueleto}}{V_{esqueleto}} V_{esqueleto} + \frac{m_{água}}{V_{água}} V_{água} + \frac{m_{ar}}{V_{ar}} V_{ar}}{V_{partícula}} = \\
 &= \rho_{esqueleto} \left(\frac{V_{esqueleto}}{V_{partícula}} \right) + \rho_{água} \left(\frac{V_{água}}{V_{partícula}} \right) + \rho_{ar} \left(\frac{V_{ar}}{V_{partícula}} \right) = \\
 &= \rho_{esqueleto} \varepsilon_{esqueleto} + \rho_{água} \varepsilon_{água} + \rho_{ar} \varepsilon_{ar} \\
 \therefore \rho_{bagaço} &= \rho_{esqueleto} (1 - \varepsilon_{esqueleto}) + \rho_{água} \varepsilon_{água} + \rho_{ar} \varepsilon_{ar} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Onde: porosidade = $\varepsilon_b = \varepsilon_{água} + \varepsilon_{ar}$

Tabela 3.1: Velocidade terminal (m/s) para a partícula tipo fibra a temperatura de 513,15 K

Porosidade	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
leito					
$D_p(m)$					
leito					
0,00321	0,03929	0,049407	0,062121	0,078107	0,098207
0,00134	0,01419	0,027313	0,041271	0,053047	0,061727
0,00049	0,00261	0,005350	0,009820	0,016620	0,026434
0,00029	0,001825	0,003744	0,006873	0,011631	0,018499

Tabela 3.2: Velocidade terminal (m/s) para a partícula tipo pó a temperatura de 513,15 K

porosidade	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
leito					
$D_p (cm)$					
0,00271	0,011916	0,022455	0,033361	0,042387	0,048974
0,0019	0,008026	0,015637	0,023873	0,030903	0,036117
0,00084	0,004456	0,009232	0,014853	0,019950	0,023850
0,000451	0,002796	0,006072	0,010183	0,014096	0,017171
0,000356	0,002149	0,004768	0,008152	0,011447	0,014069
0,00168	0,008371	0,016366	0,025061	0,032508	0,038041
0,00084	0,004284	0,008892	0,014326	0,019262	0,023044

Tabela 3.3: Velocidade mínima de fluidização (m/s) para a partícula de bagaço tipo fibra e pó a temperatura de 513,15 K.

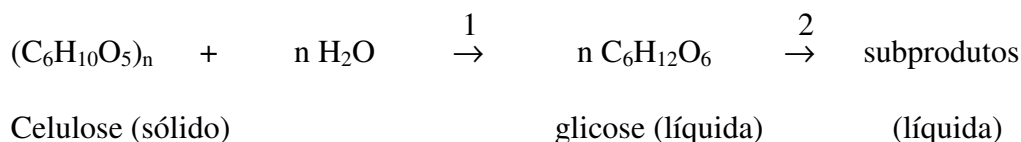
Fibra		medula	
$D_p (m)$	Velocidade mínima de fluidização (m/s)	$D_p (m)$	Velocidade mínima de fluidização (m/s)
0,00321	-	0,00271	-
0,00134	0,01147	0,0019	0,015555
0,00049	0,00424	0,00084	0,007418
0,00029	0,001815	0,000451	0,004054
		0,000356	0,002636
		0,00168	0,01332

Pelos resultados a velocidade terminal da partícula aumenta com o D_p , assim como a velocidade de mínima fluidização, como esperado. Em relação à influência da concentração de partículas, a velocidade terminal aumenta com a concentração de sólidos.

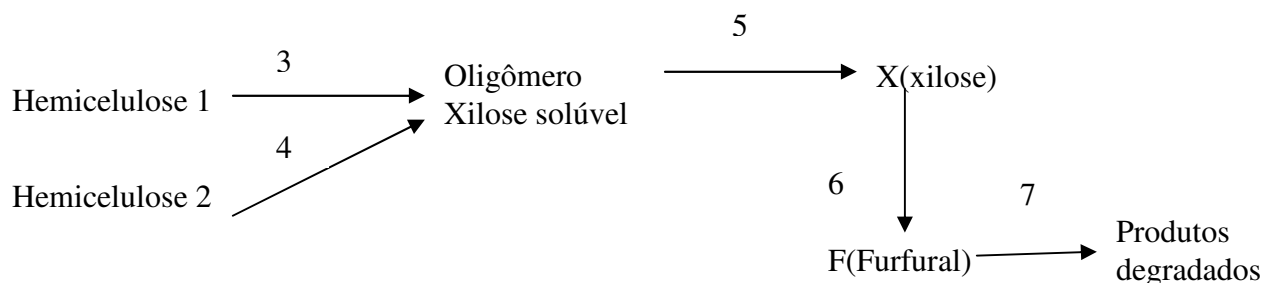
3.2- Modelagem e simulação da cinética no reator de hidrólise ácida

A malha reacional utilizada para obter as equações de balanço de massa é mostrada a seguir:

a) Hidrólise da Celulose



b) Hidrólise da Hemicelulose



O modelo proposto inicialmente para determinar os perfis de concentração de cada componente individual é representado pelas equações 3.2-3.8, com as condições iniciais segundo LEE (1996) e VÁSQUEZ (2002) a $\tau = 0$, $C = 43.2$, $G = 0$, $H_1 = 15.21$, $H_2 = 8.19$, $O = 0$, $X = 0$, $F = 0$.

Ao modelo do reator são aplicadas as seguintes considerações: cinética pseudo-homogênea de primeira ordem, concentrações em base mássica (massa/volume suspensão), considera celulose como glicose potencial a qual será gerada a partir celulose, reator PFR isotérmico.

1) Balanço para a malha (a):

1.1) Balanço para a Celulose

$$\dot{V} \frac{dC}{dV} = r_1 = \frac{dC}{d\tau} = r_1 = -k_1 C \quad C_o(\tau=0) = m_{GP} / V_{Tsuspensão} \quad (3.2)$$

onde : $\tau = V / v_o$

$$k_1 = k_{10} C_a^m \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)$$

1.2) Balanço para a Glicose

$$\frac{dG}{d\tau} = (k_1 C - k_2 G) \quad C_1(\tau=0) = 0 \quad (3.3)$$

$$\text{onde : } k_2 = k_{20} C_a^n \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)$$

2) Balanço para a malha (b):

2.1) Balanço para a Hemicelulose 1:

$$\frac{dH_1}{d\tau} = -k_3 H_1 \quad H_1(\tau=0) = m_{H1} / V_{Tsuspensão} \quad (3.4)$$

$$\text{onde : } k_i = k_{oi} A^{ni} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad i = 3, 4, 5, 6$$

2.2) Balanço para a Hemicelulose 2:

$$\frac{dH_2}{d\tau} = -k_4 H_2 \quad H_2(\tau=0) = m_{H2} / V_{Tsuspensão} \quad (3.5)$$

2.3) Balanço para o Oligômero:

$$\frac{dO}{d\tau} = (k_3 H_1 + k_4 H_2 - k_5 O) \quad O(\tau=0) = 0 \quad (3.6)$$

2.4) Balanço para a Xilose:

$$\frac{dX}{d\tau} = (k_5 O - k_6 X) \quad X(\tau=0) = 0 \quad (3.7)$$

2.5) Balanço para o Furfural:

$$\frac{dF}{d\tau} = k_6 X - k_7 F - bXF \quad F(\tau = 0) = 0 \quad (3.8)$$

A solução analítica para as equações 3.2-3.7 é representada pelas equações 3.9-3.14. A equação 3.8 foi resolvida numericamente pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg de 4^a-5^a ordem no software Maple[®]. A introdução do termo (bXF) na equação 3.8 foi proposta por SAEMAN (1959) para obter resultados mais confiáveis.

$$C = C_o e^{(-k_1 \tau)} \quad (3.9)$$

$$G = C_1 e^{(-k_2 \tau)} + \frac{k_1 e^{k_1 \tau} C_o}{k_1 + k_2} \quad (3.10)$$

$$H_1 = H_{10} e^{(-k_3 \tau)} \quad (3.11)$$

$$H_2 = H_{20} e^{(-k_4 \tau)} \quad (3.12)$$

$$O = \frac{H_{10} k_3}{k_5 - k_3} (e^{-k_3 \tau} - e^{-k_5 \tau}) + \frac{H_{20} k_4}{k_5 - k_4} (e^{-k_4 \tau} - e^{-k_5 \tau}) \quad (3.13)$$

$$X = \frac{H_{10} k_3 k_5}{(k_5 - k_3)(k_6 - k_3)} (e^{-k_3 \tau} - e^{-k_6 \tau}) + \frac{H_{20} k_4 k_5}{(k_5 - k_4)(k_6 - k_4)} (e^{-k_4 \tau} - e^{-k_6 \tau}) - \frac{k_5}{k_6 - k_5} \left(\frac{H_{10} k_3}{k_5 - k_3} + \frac{H_{20} k_4}{k_5 - k_4} \right) (e^{-k_5 \tau} - e^{-k_6 \tau}) \quad (3.14)$$

Os parâmetros cinéticos usados nas simulações foram o de SAEMAN (1959), THOMPSON (1979) e LEE (1996).

As variáveis analisadas pela simulação são a temperatura e concentração de ácido sulfúrico, visto que são as principais variáveis que atuam na eficiência da hidrólise ácida. Os valores utilizados para a temperatura nas simulações foram: 180 – 240 °C e concentração de ácido 0,5 – 2,0 % peso. Os valores escolhidos para as variáveis consideradas foram tomados de modo a cobrir as faixas de trabalho normalmente utilizadas na literatura, fornecendo conversões satisfatórias com o mínimo de reações em série, como a decomposição da glicose e furfural.

3.2.1- Verificação da possibilidade de degradação da glicose

Foi feito um estudo da possibilidade de degradação da glicose pura na entrada do reator, devido à hipótese de a suspensão apresentar acidez natural. Foi utilizada a constante cinética proposta por LEE (1999) para fazer a simulação. As variáveis utilizadas na simulação foram a temperatura e pH. A faixa de temperatura usada foi de 180 – 240 °C e pH de 3-7.

3.3- Análise dos resultados

As Figuras 3.1 a 3.7 apresentam os perfis de concentração de celulose no reator de hidrólise. No caso da variação da concentração de ácido sulfúrico observou-se que quanto maior a concentração, mais rápida é a hidrólise da celulose, ou seja, menor o tempo espacial no reator. Faz todo sentido, pois o aumento da concentração causa um aumento na taxa de hidrólise da celulose. No caso da variação da temperatura observou-se que quanto maior a temperatura, maior é o consumo de celulose, ou seja, aumento de conversão e menor o tempo espacial no reator. Faz todo sentido, pois o aumento da temperatura causa um aumento na taxa de decomposição da celulose.

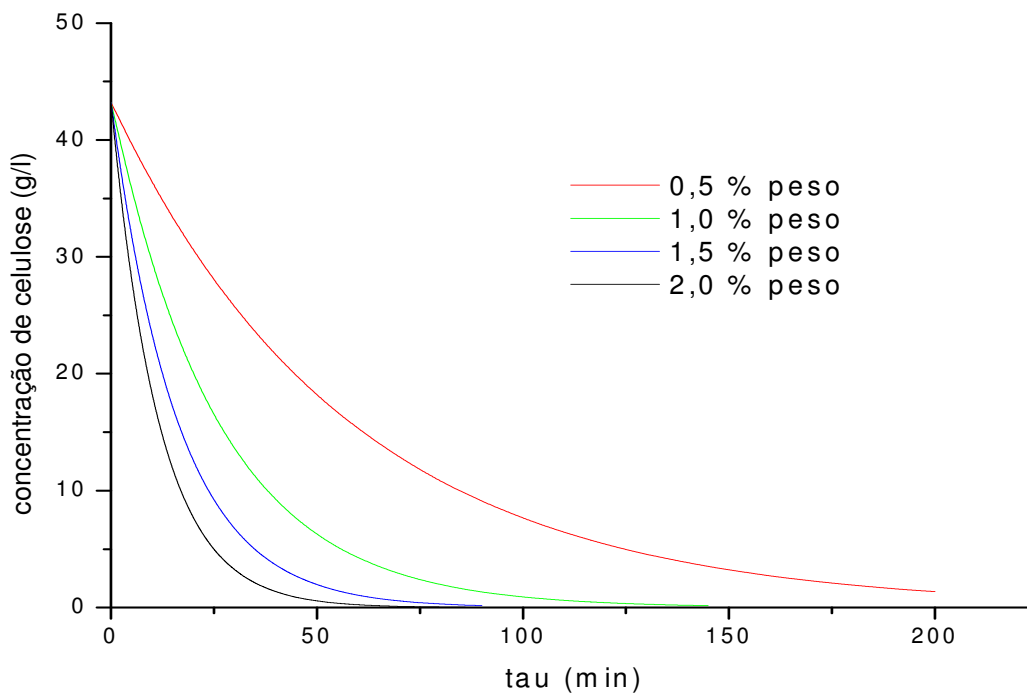


Figura 3. 1: Perfis de concentração de celulose a $T = 180^\circ\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

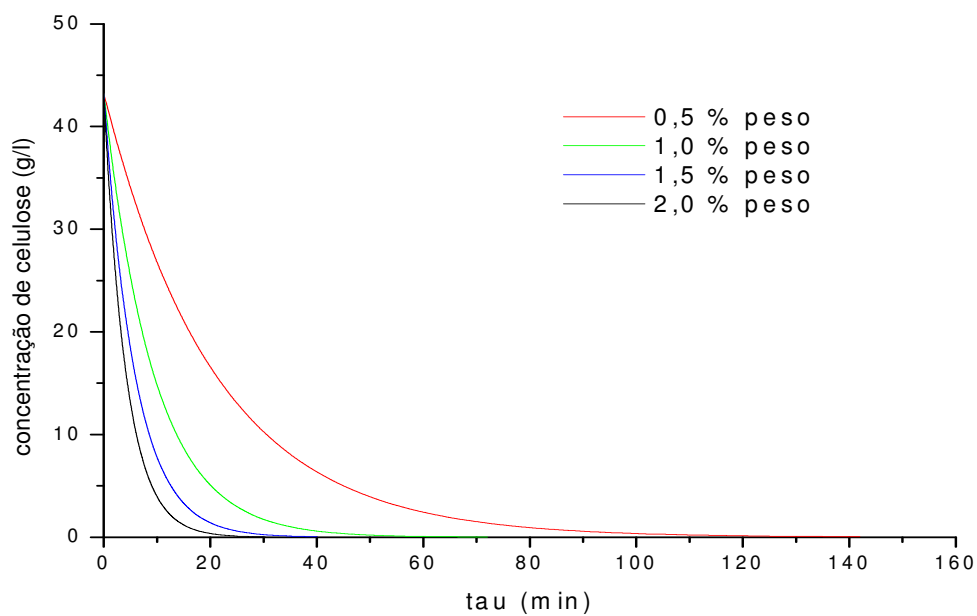


Figura 3.2: Perfis de concentração de celulose a $T = 190^\circ\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

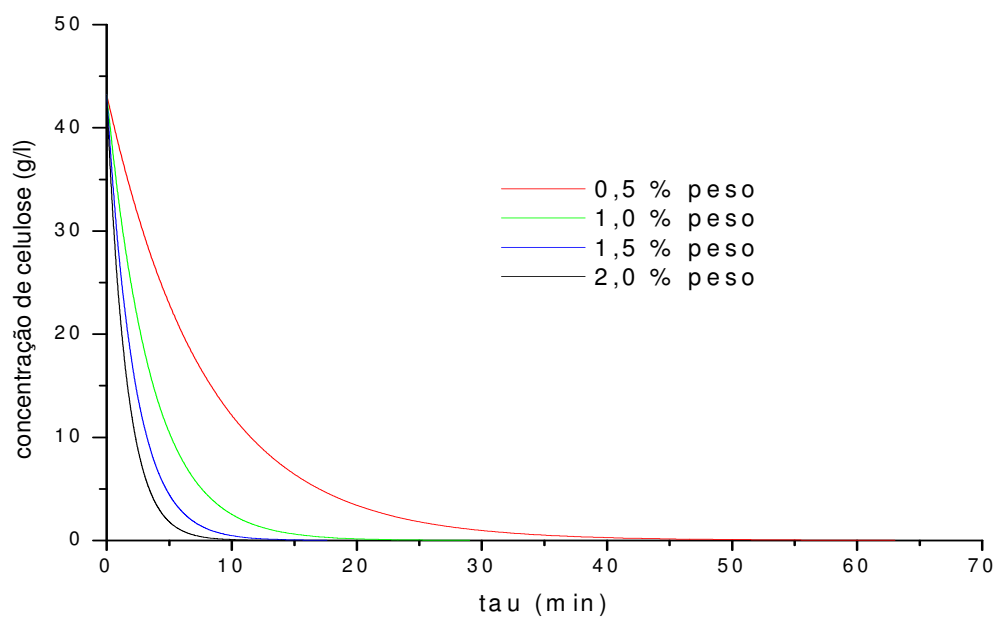


Figura 3.3: Perfis de concentração de celulose a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

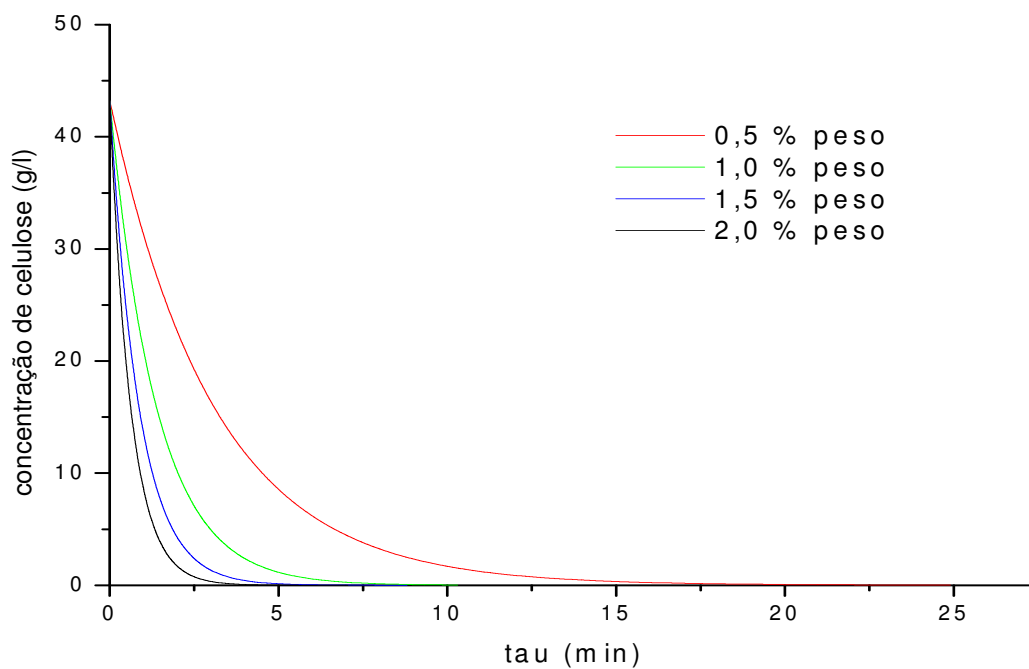


Figura 3.4: Perfis de concentração de celulose a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

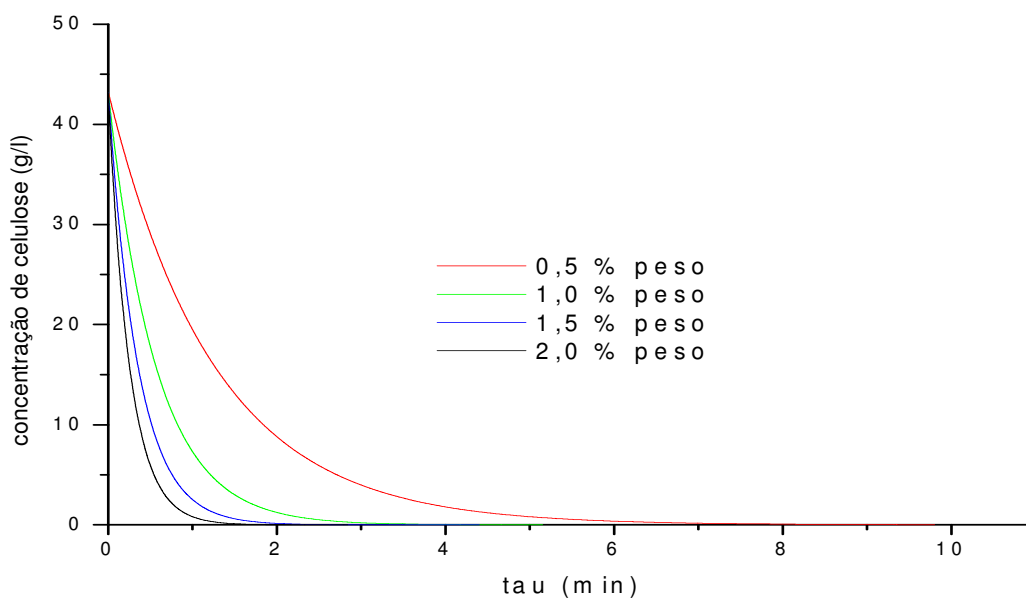


Figura 3.5: Perfis de concentração de celulose a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

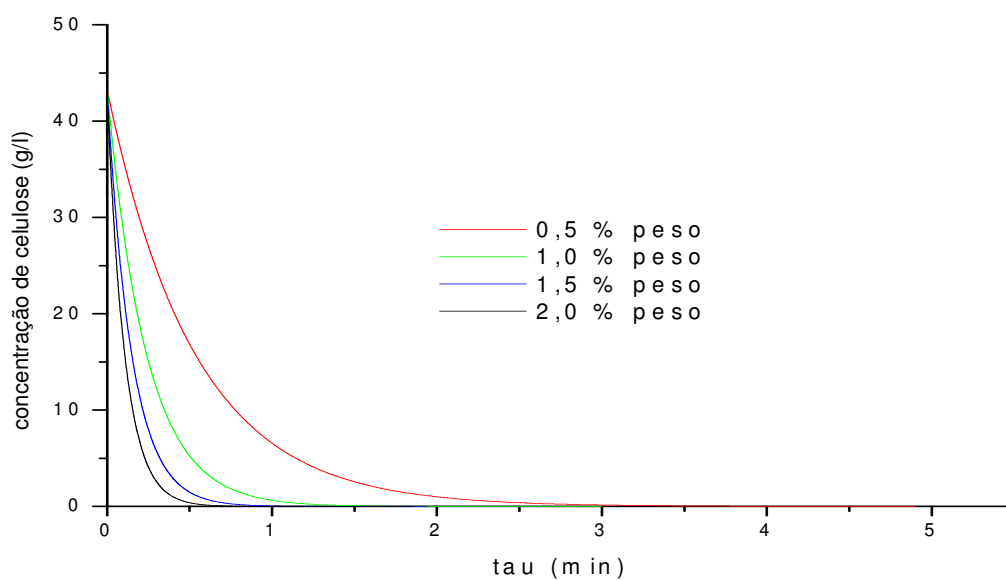


Figura 3.6: Perfis de concentração de celulose a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

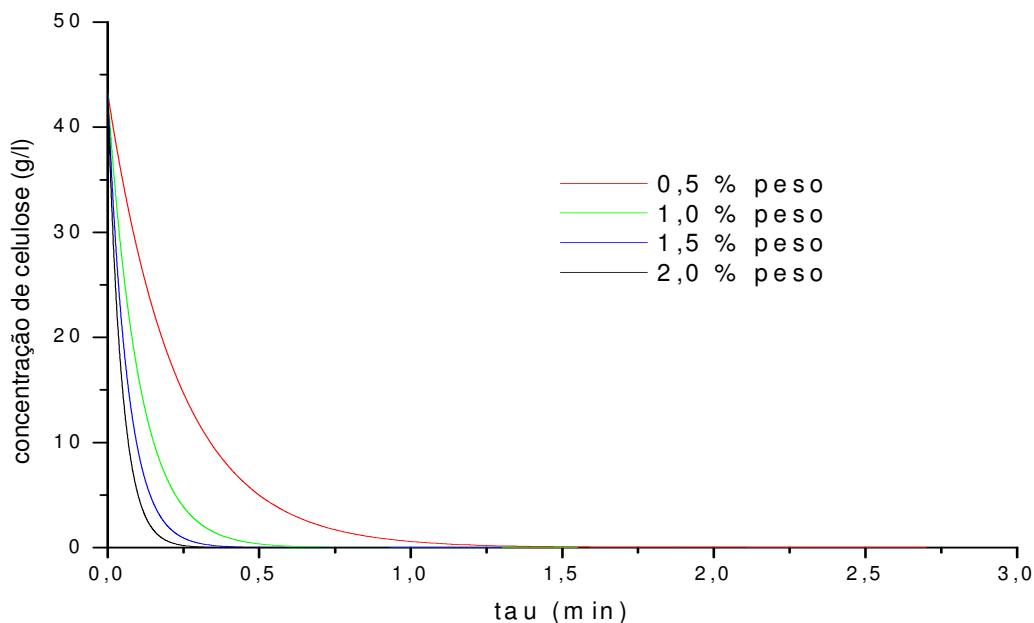


Figura 3.7: Perfis de concentração de celulose a $T = 240^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

As Figuras 3.8 a 3.14 apresentam os perfis de concentração de glicose no reator de hidrólise. No caso da variação da concentração de ácido sulfúrico observou-se que quanto maior a concentração, maior é a concentração de glicose e menor o tempo espacial no reator. A partir da concentração máxima a glicose sofre decomposição, evidenciando que ela é um intermediário de uma reação em série. Faz todo sentido, pois o aumento da concentração de ácido causa um aumento na taxa de formação da glicose e decomposição. No caso da variação da temperatura observou-se que quanto maior a temperatura, maior é a concentração de glicose, ou seja, aumento de concentração e menor o tempo espacial no reator. A partir da concentração máxima a glicose sofre decomposição. Faz todo sentido, pois o aumento da temperatura causa um aumento na taxa de formação e decomposição de glicose.

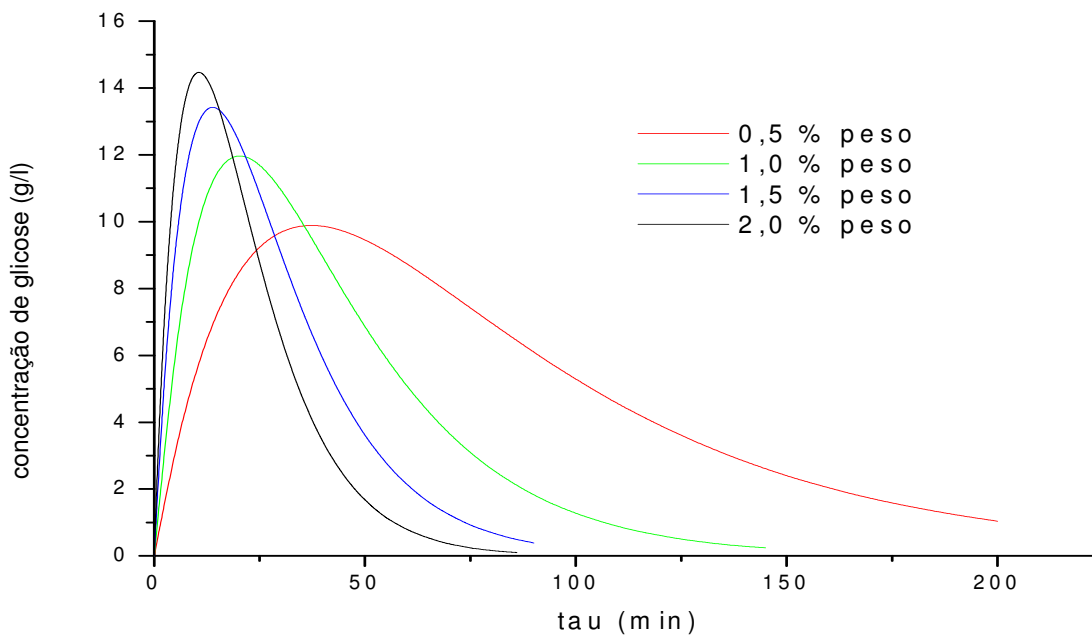


Figura 3.8: Perfis de concentração de glicose a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

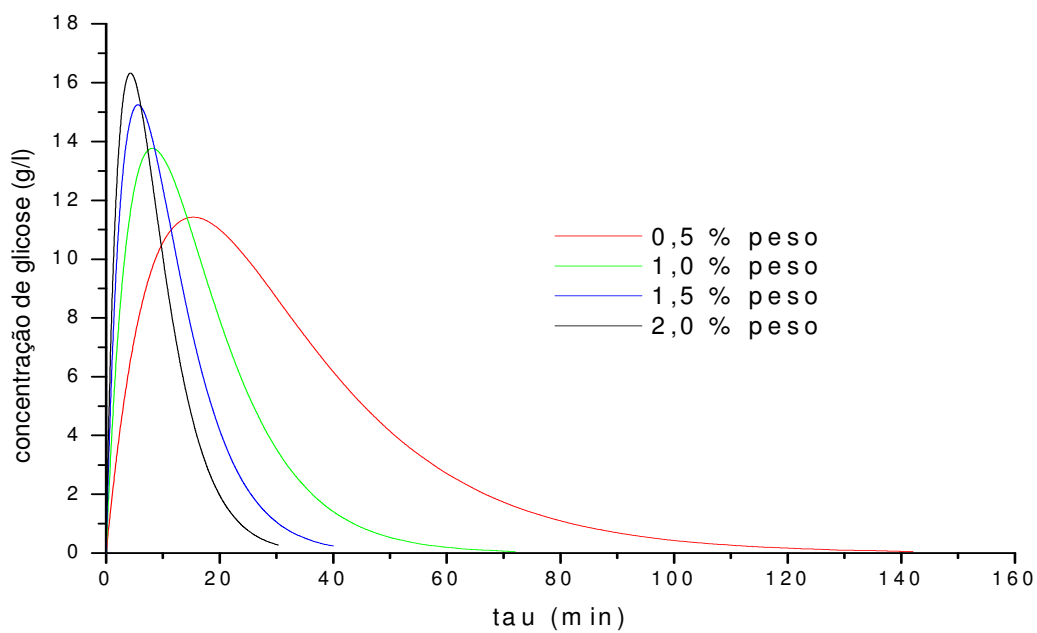


Figura 3.9: Perfis de concentração de glicose a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

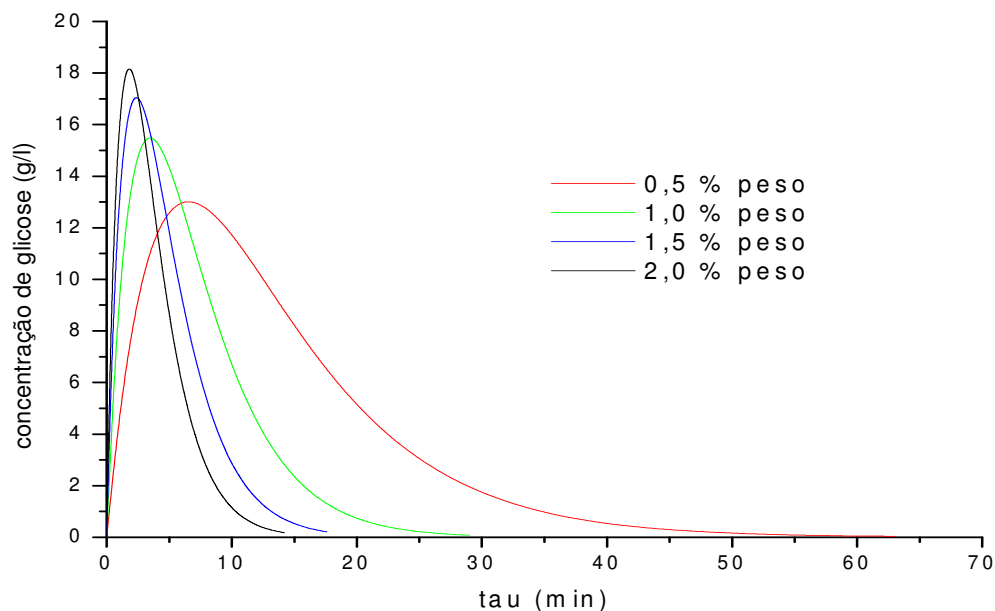


Figura 3.10: Perfis de concentração de glicose a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

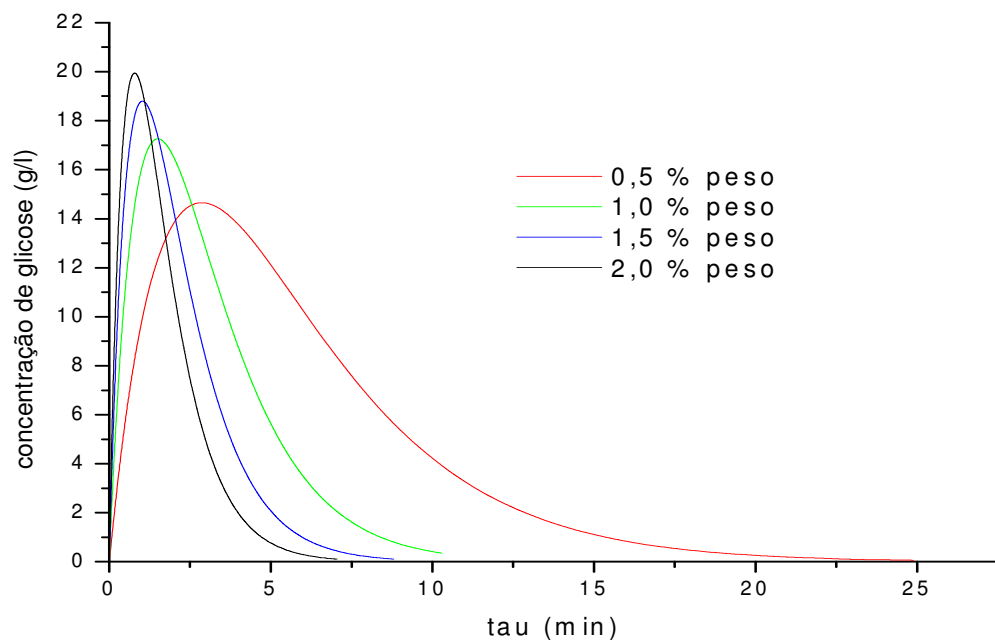


Figura 3.11: Perfis de concentração de glicose a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

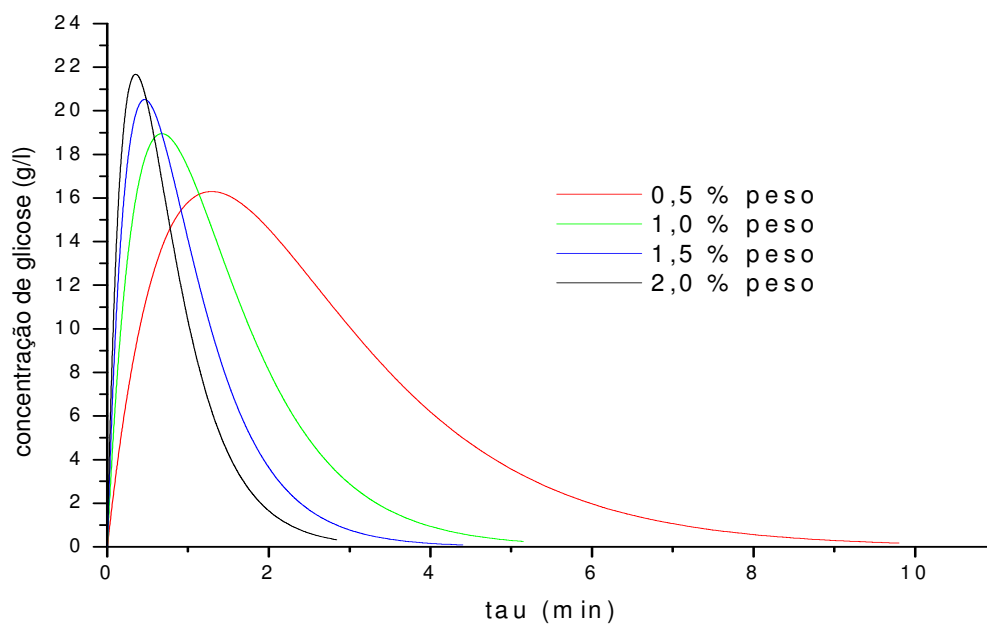


Figura 3.12: Perfis de concentração de glicose a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

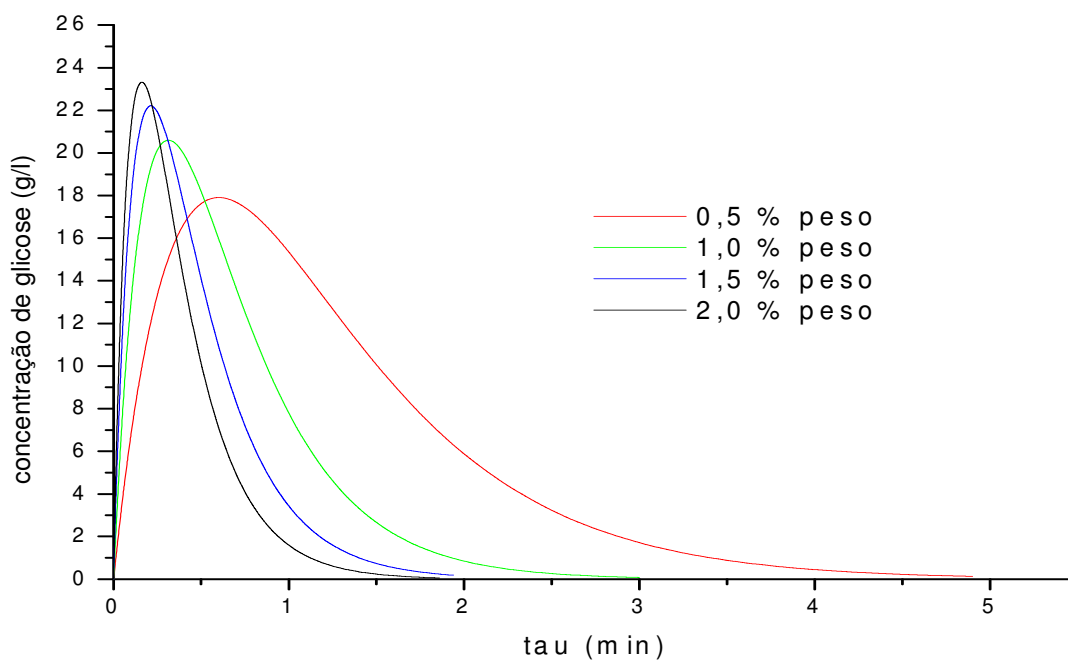


Figura 3.13: Perfis de concentração de glicose a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

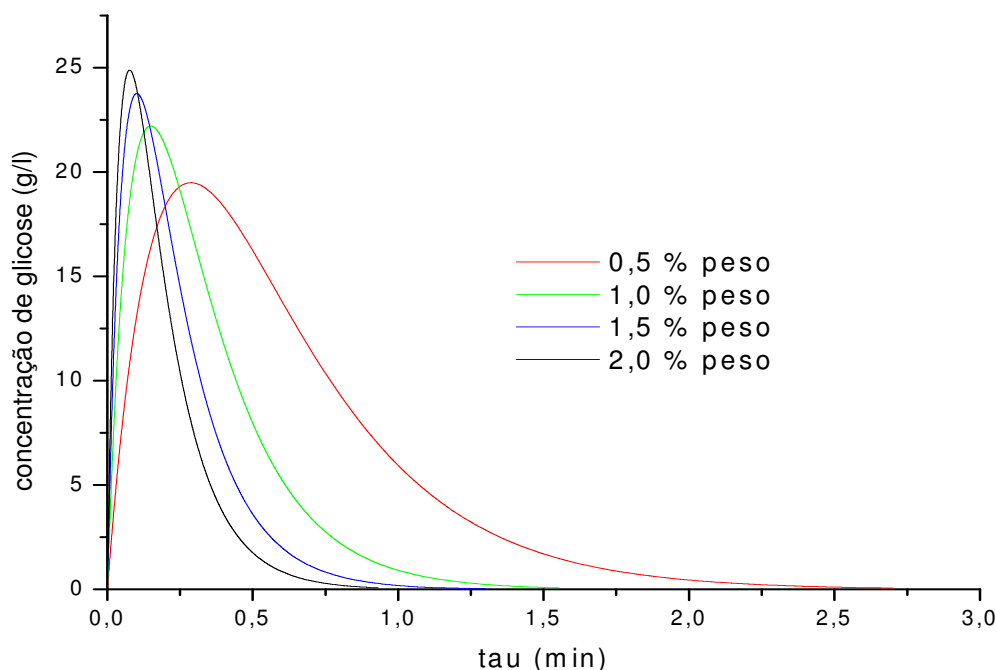


Figura 3.14: Perfis de concentração de glicose a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

As Figuras 3.15 a 3.21 apresentam os perfis de concentração de xilose no reator de hidrólise. No caso da variação da concentração de ácido sulfúrico observou-se que quanto maior a concentração, maior é a concentração de xilose e menor o tempo espacial no reator. A partir da concentração máxima atingida pela xilose, ela sofre decomposição. Faz todo sentido, pois o aumento da concentração causa um aumento na taxa de formação e decomposição da xilose. No caso da variação da temperatura observou-se que quanto maior a temperatura, maior é a concentração de xilose, ou seja, aumento de concentração e menor o tempo espacial no reator. A partir da concentração máxima a sofre decomposição. Faz todo sentido, pois o aumento da temperatura causa um aumento na taxa de formação e decomposição de xilose.

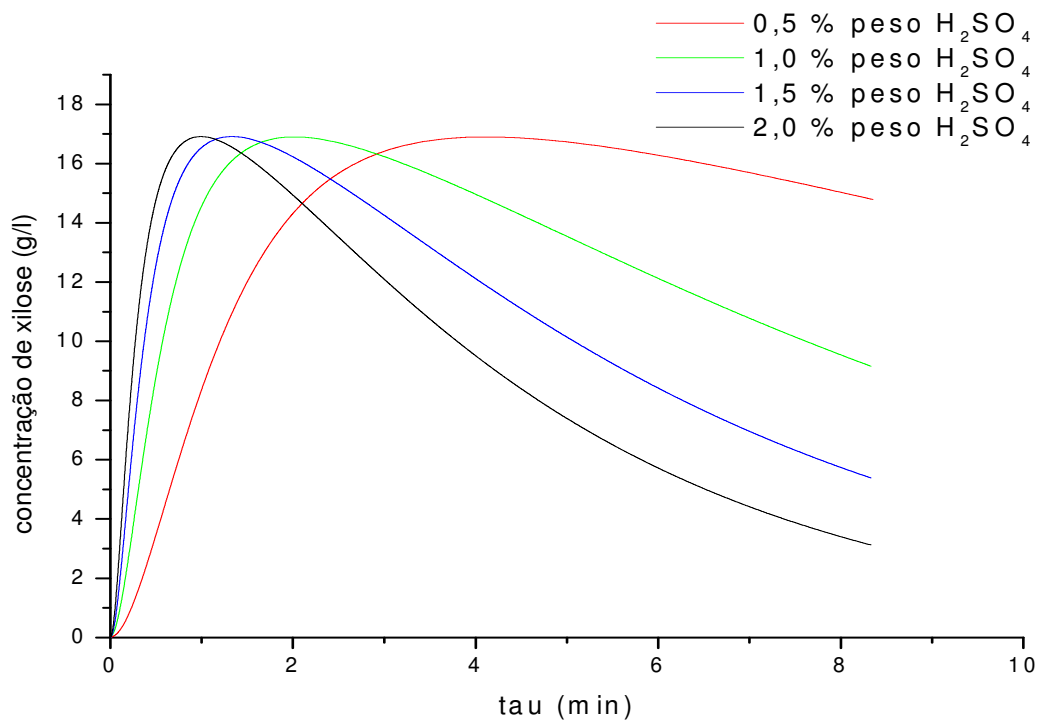


Figura 3.15: Perfis de concentração de xilose a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

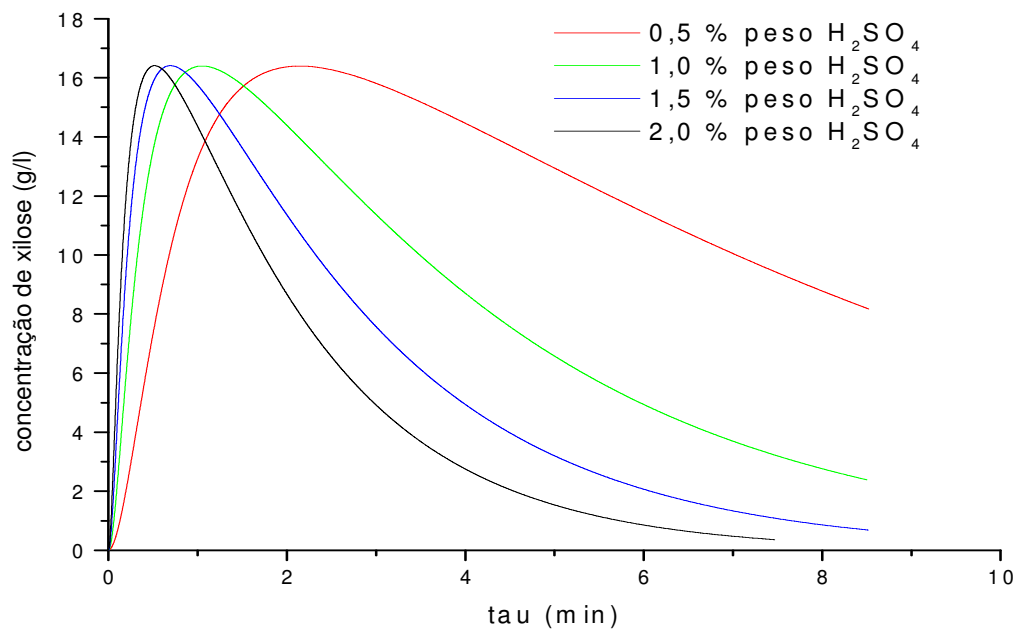


Figura 3.16: Perfis de concentração de xilose a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

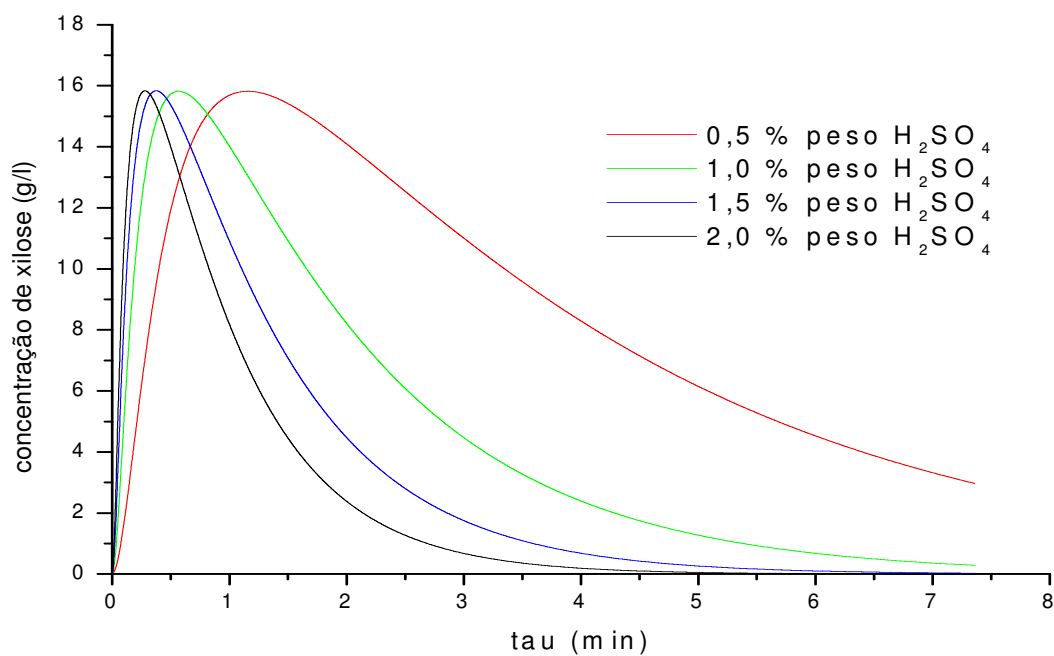


Figura 3.17: Perfis de concentração de xilose a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

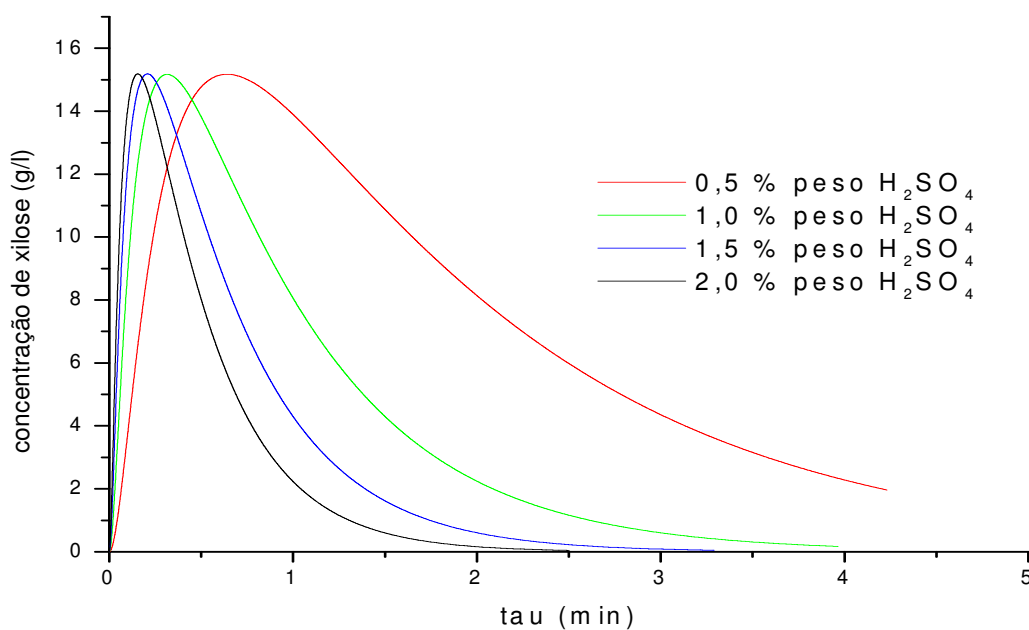


Figura 3.18: Perfis de concentração de xilose a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

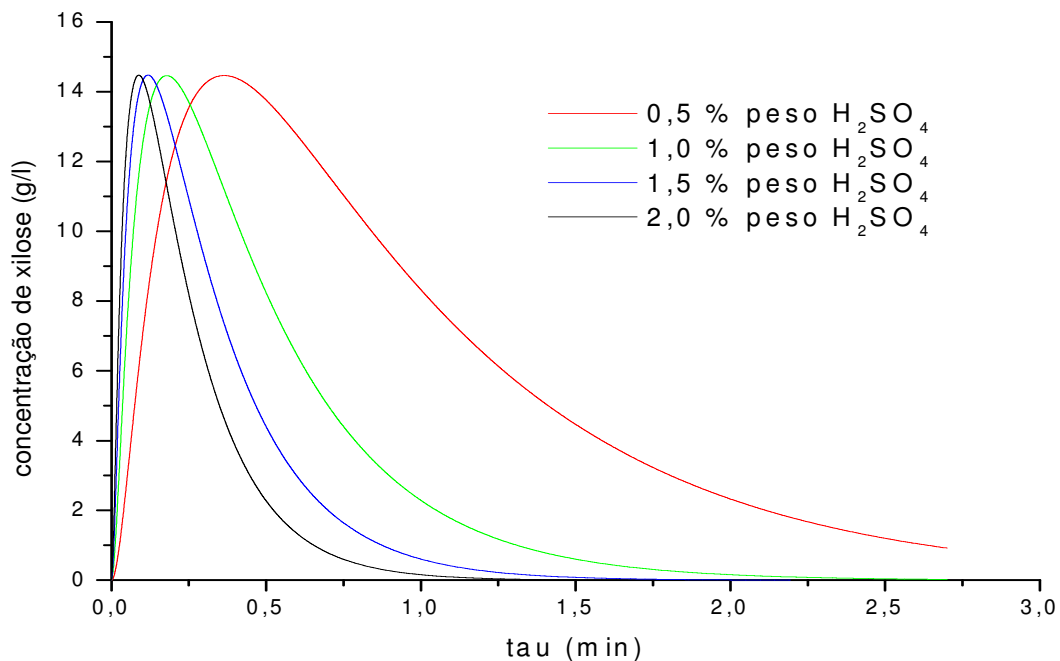


Figura 3.19: Perfis de concentração de xilose a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

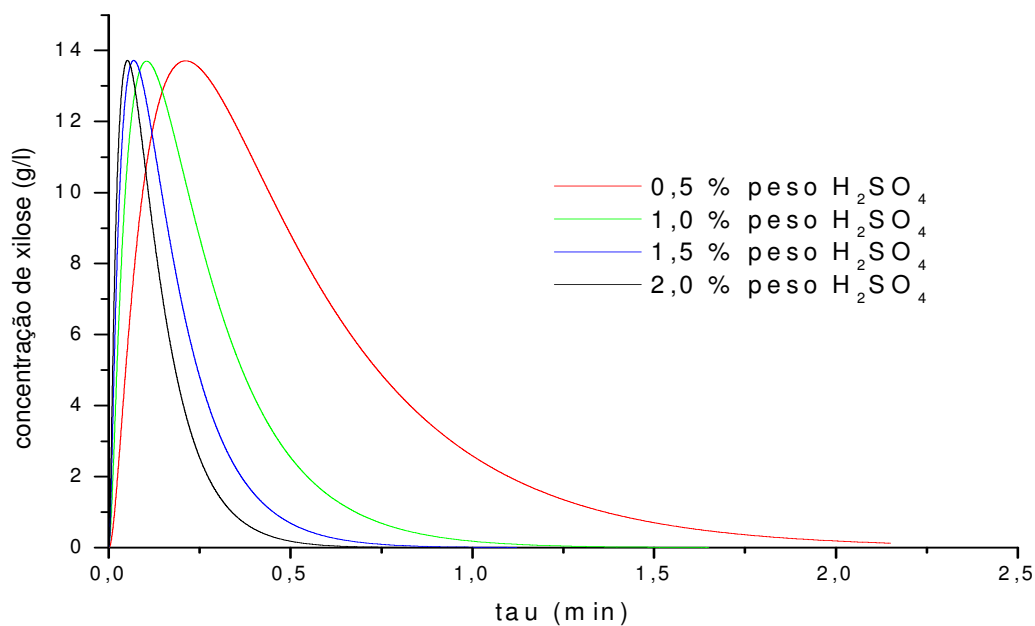


Figura 3.20: Perfis de concentração de xilose a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

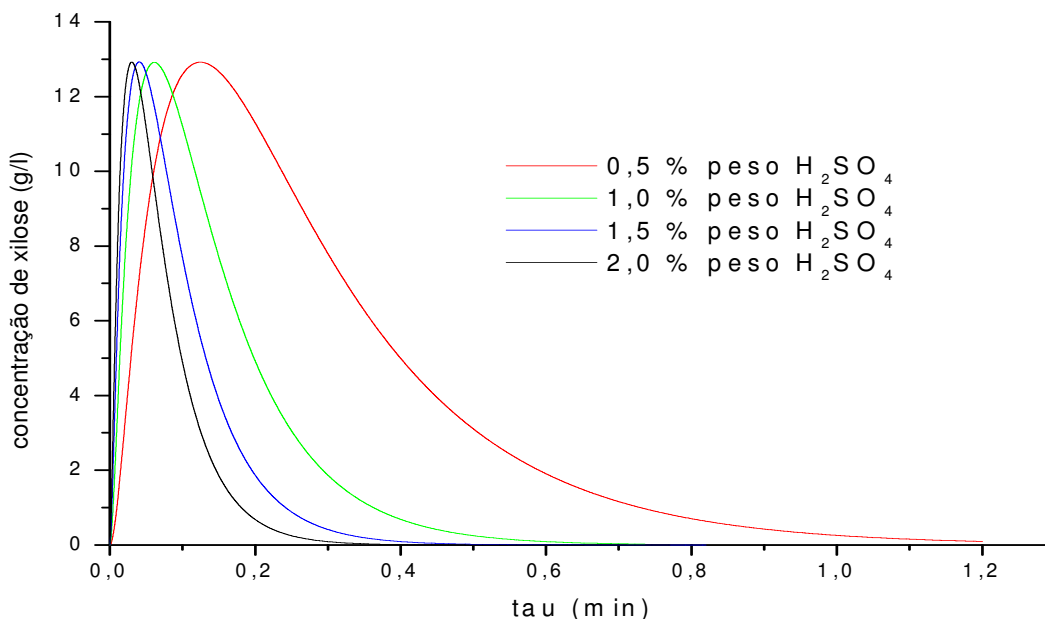


Figura 3.21: Perfis de concentração de xilose a $T = 240^\circ\text{C}$ e a várias concentrações de ácido sulfúrico.

As Figuras 3.22 a 3.28 apresentam os perfis de concentração de furfural no reator de hidrólise. No caso da variação da concentração de ácido sulfúrico observou-se que quanto maior a concentração, maior é a concentração de furfural e menor o tempo espacial no reator. Faz todo sentido, pois o aumento da concentração causa um aumento na taxa de formação de furfural. No caso da variação da temperatura observou-se que quanto maior a temperatura, maior é a concentração de furfural, ou seja, aumento de concentração e menor o tempo espacial no reator. A partir da concentração máxima ele sofre decomposição. Faz todo sentido, pois o aumento da temperatura causa um aumento na taxa de formação e decomposição de furfural.

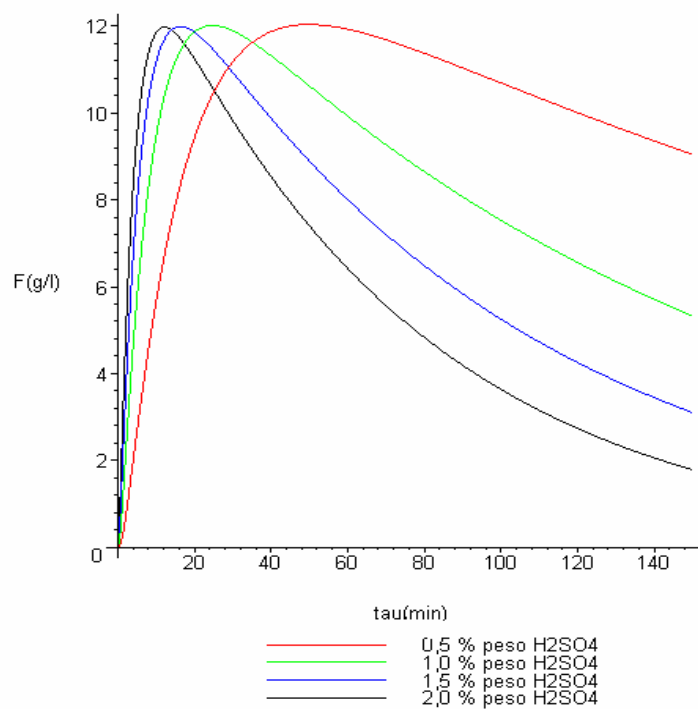


Figura 3.22: Perfis de concentração de furfural a $T = 180^\circ C$ a várias concentrações de ácido sulfúrico.

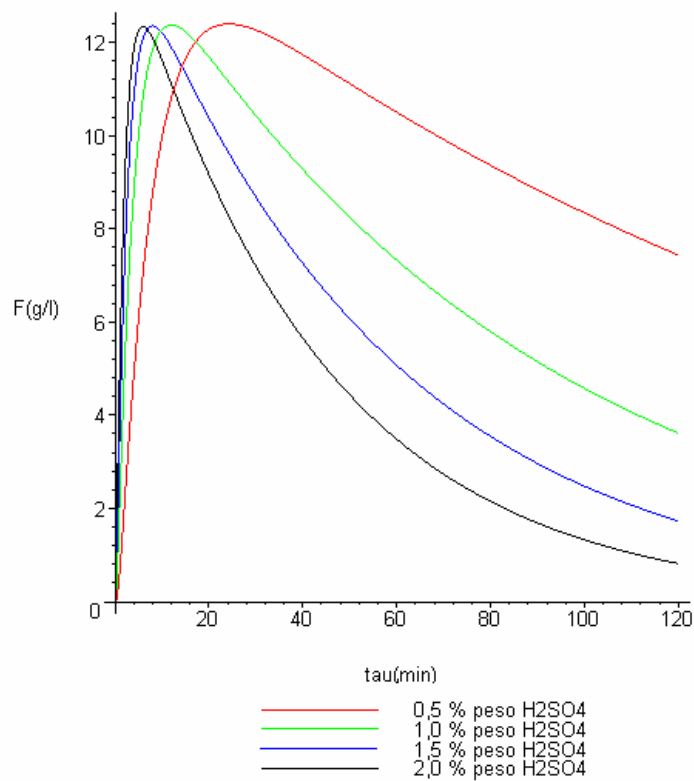


Figura 3.23: Perfis de concentração de furfural a $T = 190^\circ C$ a várias concentrações de ácido sulfúrico.

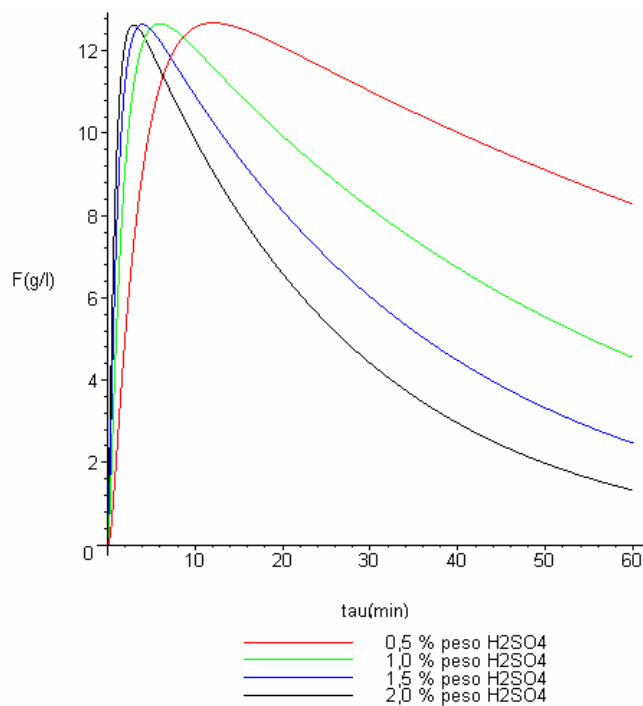


Figura 3.24: Perfis de concentração de furfural a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a várias concentrações de ácido sulfúrico.

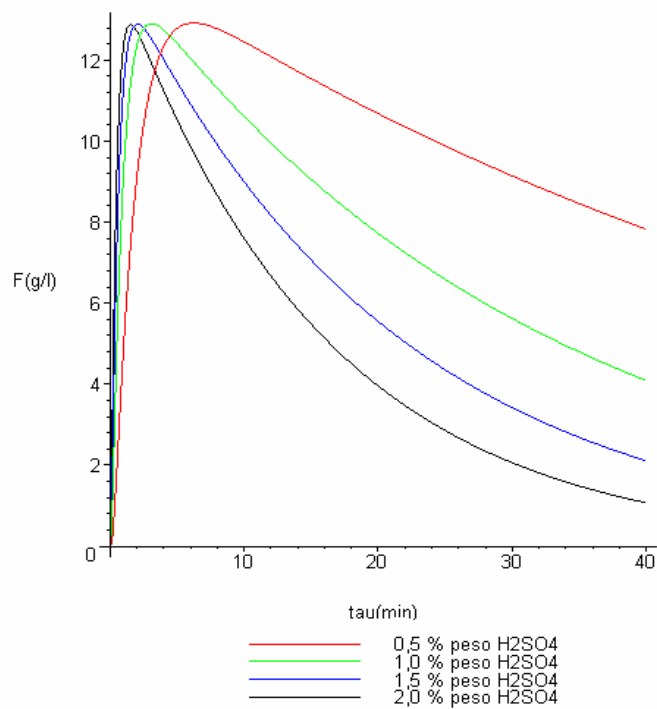


Figura 3.25: Perfis de concentração de furfural a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ a várias concentrações de ácido sulfúrico.

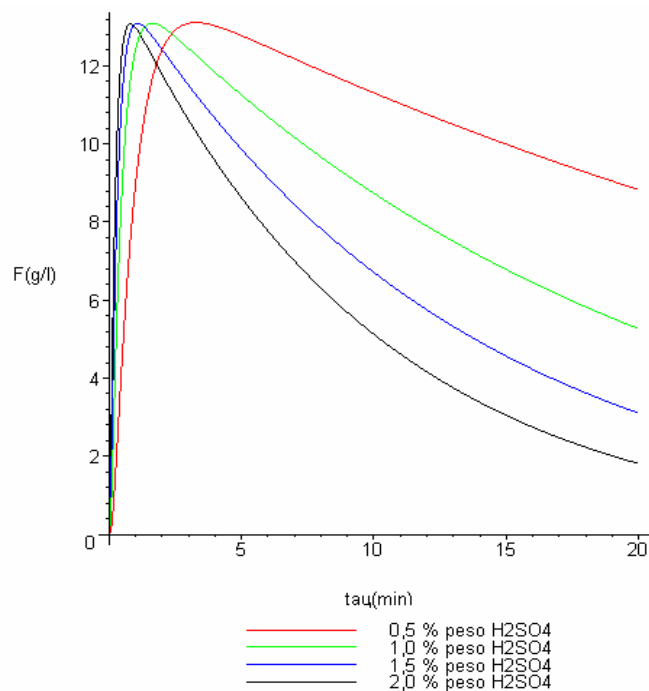


Figura 3.26: Perfis de concentração de furfural a $T = 220^\circ\text{C}$ a várias concentrações de ácido sulfúrico.

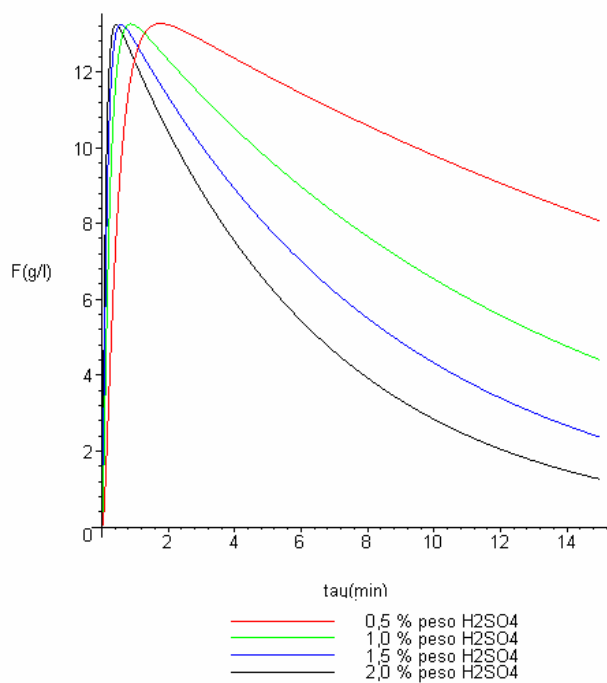


Figura 3.27: Perfis de concentração de furfural a $T = 230^\circ\text{C}$ a várias concentrações de ácido sulfúrico.

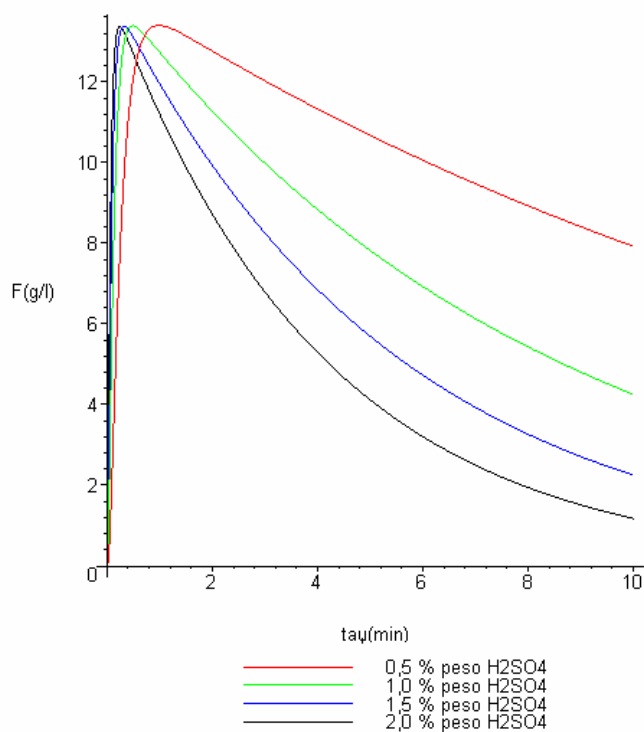


Figura 3.28: Perfis de concentração de furfural a $T = 240^{\circ}\text{C}$ a várias concentrações de ácido sulfúrico.

As Figuras 3.29 a 3.35 apresentam os perfis de concentração de hemicelulose total no reator de hidrólise. No caso da variação da concentração de ácido sulfúrico observou-se que quanto maior a concentração, mais rápida a hemicelulose total é consumida. Faz todo sentido, pois o aumento da concentração causa um aumento na taxa de decomposição da hemicelulose. No caso da variação da temperatura observou-se que quanto maior a temperatura, maior é o consumo de hemicelulose total, ou seja, aumento de conversão e menor o tempo espacial no reator. Faz todo sentido, pois o aumento da temperatura causa um aumento na taxa de decomposição da hemicelulose total.

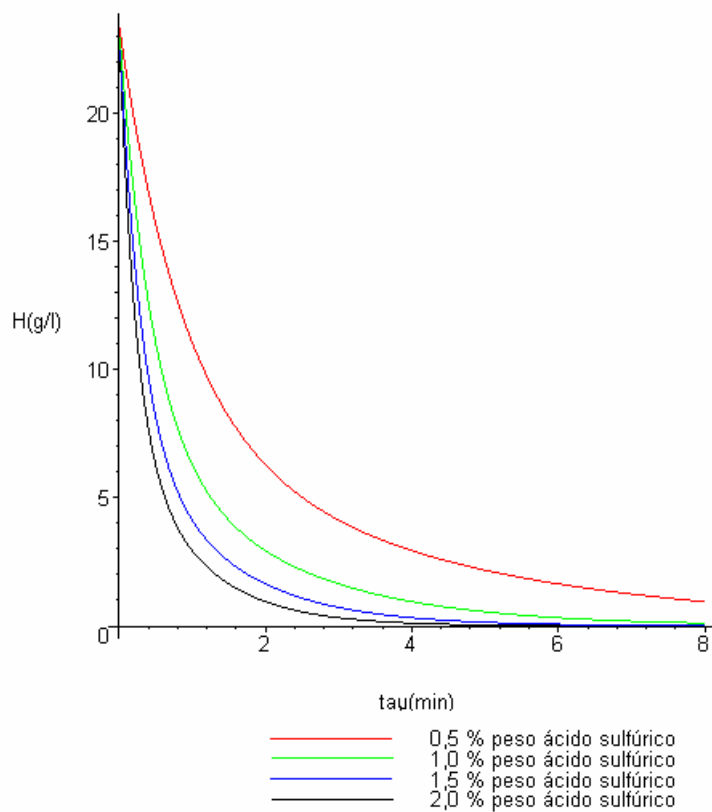


Figura 3.29: Perfis de concentrações de Hemicelulose total a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

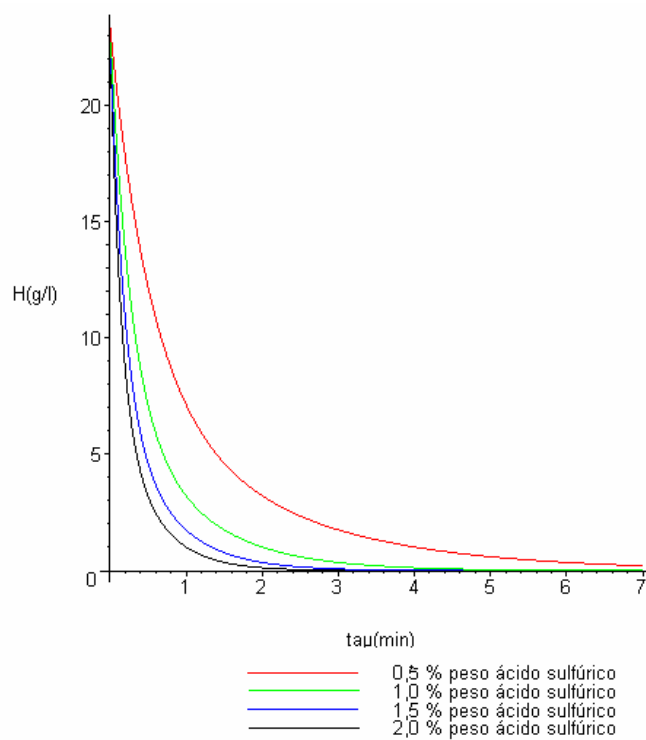
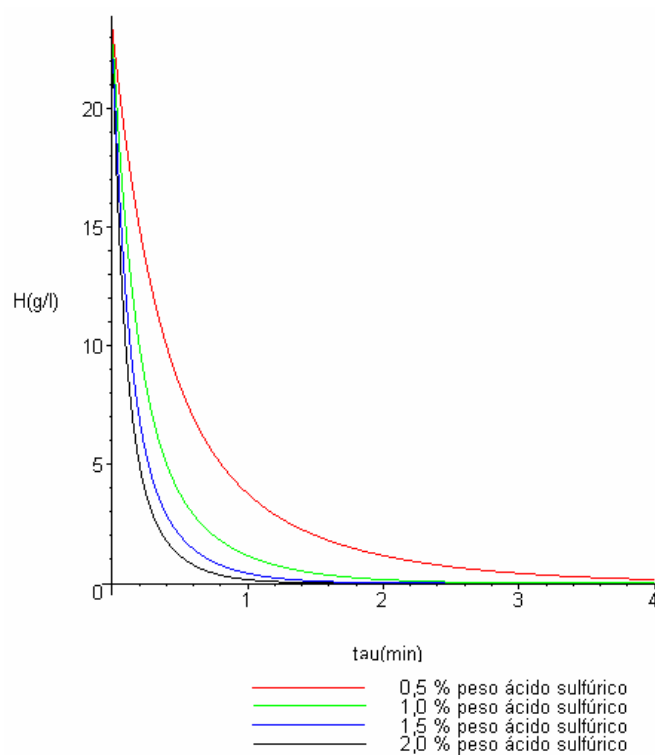
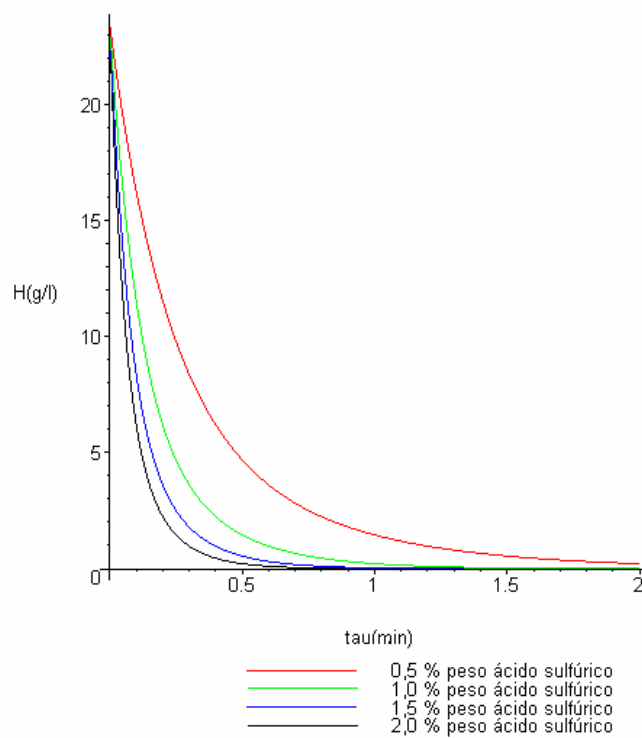
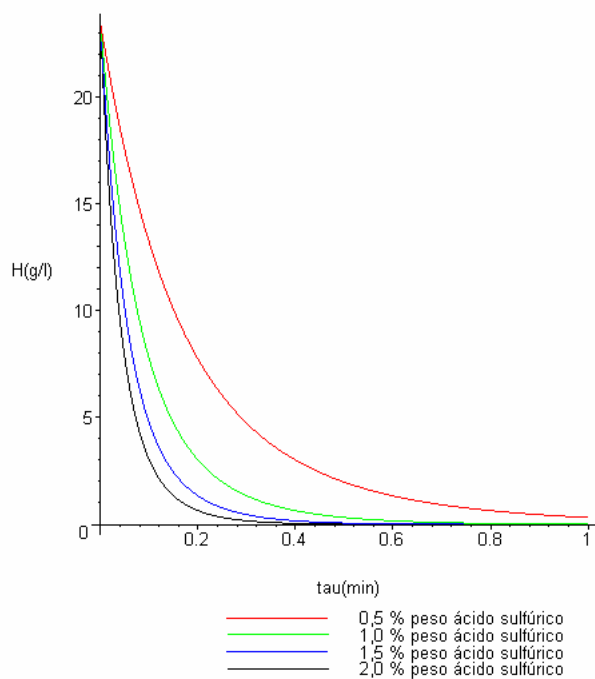
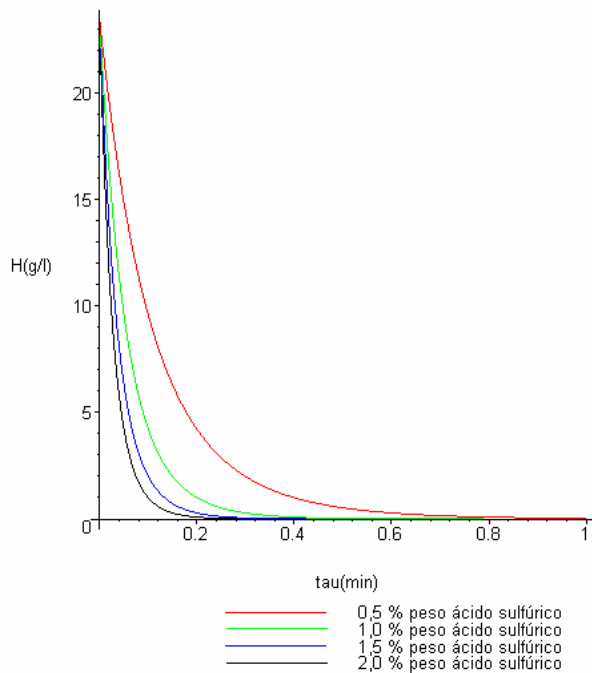


Figura 3.30: Perfis de concentrações de Hemicelulose total a $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 3.31: Perfis de concentrações de Hemicelulose total a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.Figura 3.32: Perfis de concentrações de Hemicelulose total a $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 3.33: Perfis de concentrações de Hemicelulose total a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$.Figura 3.34: Perfis de concentrações de Hemicelulose total a $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

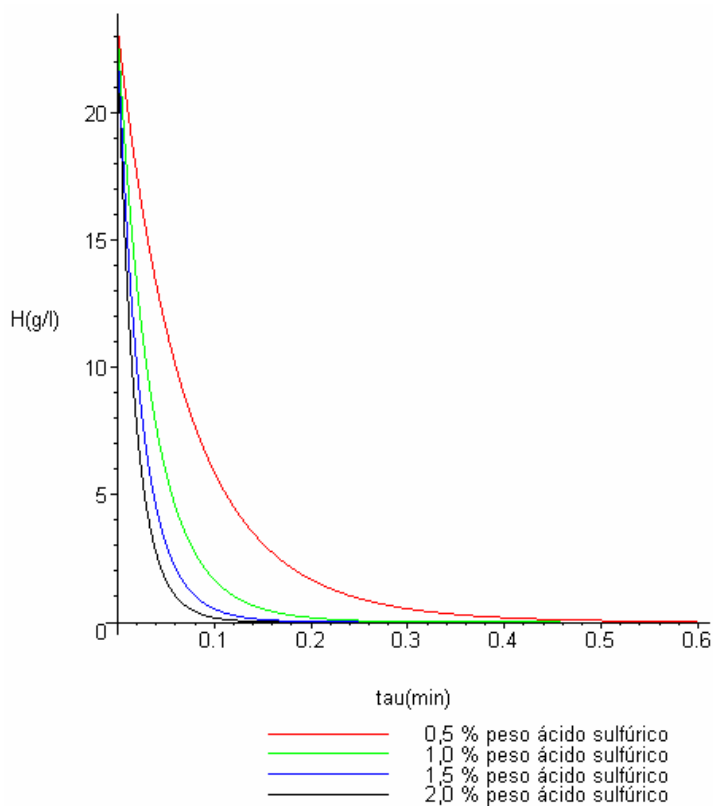
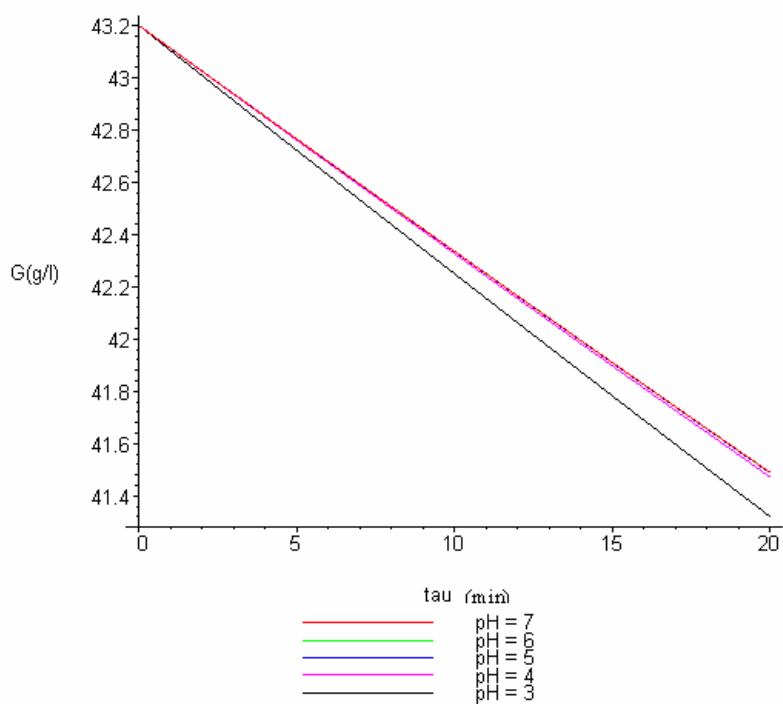
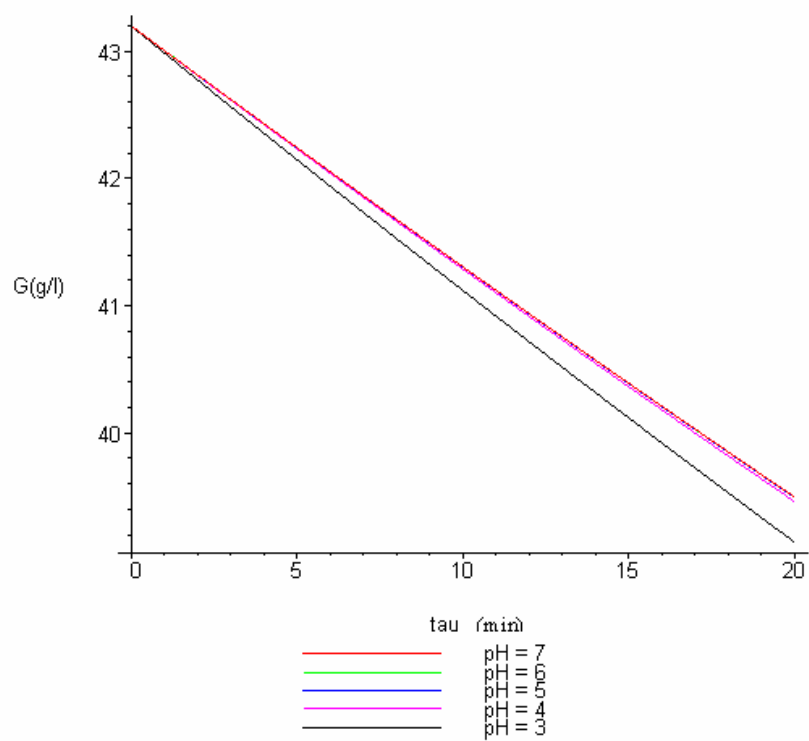
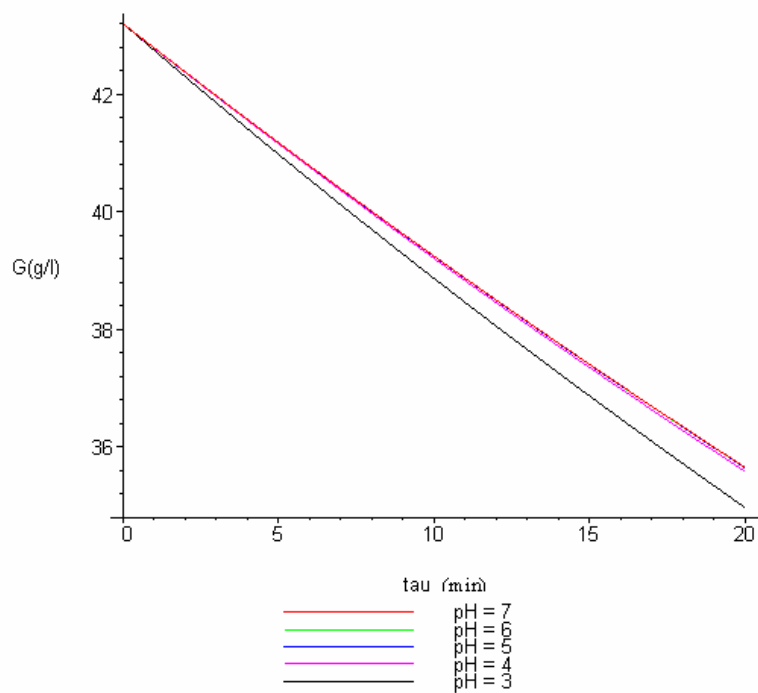
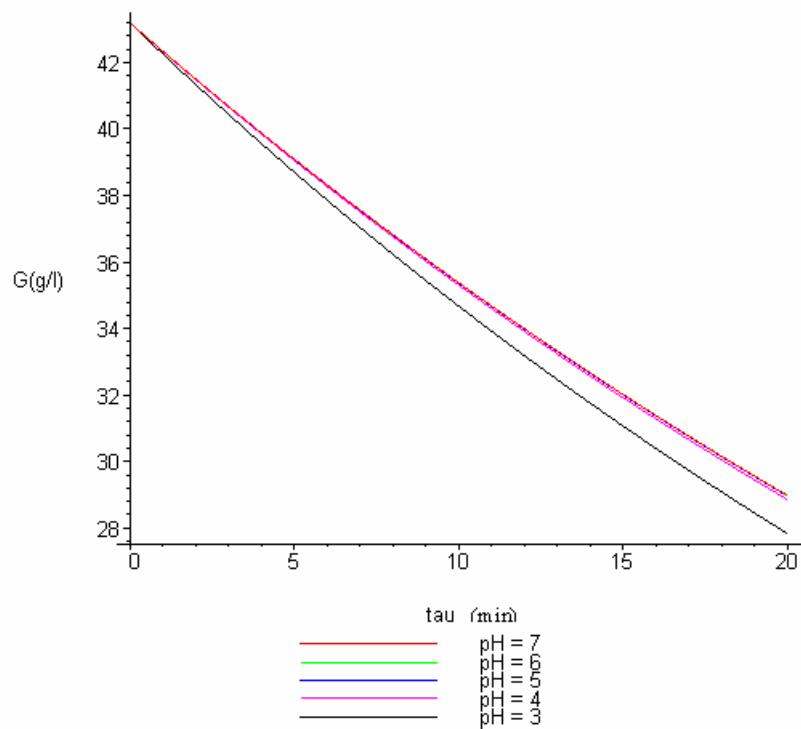
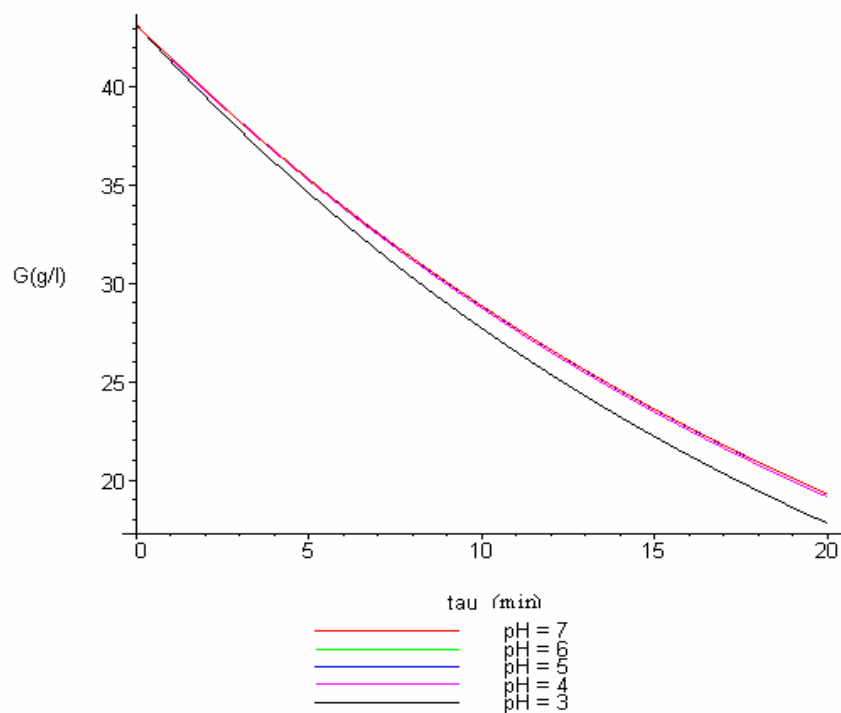
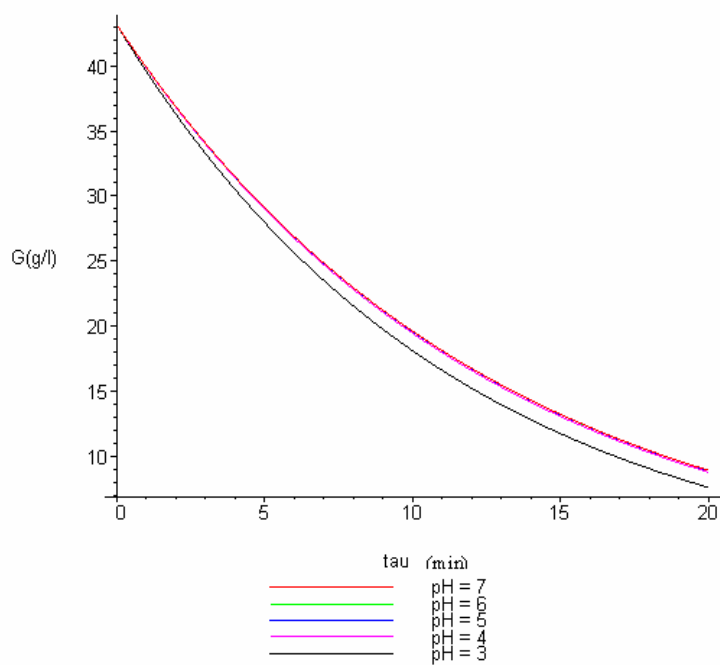


Figura 3.35: Perfis de concentrações de Hemicelulose total a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As Figuras 3.36 a 3.42 apresentam os perfis de degradação de glicose. No caso da variação da concentração de ácido sulfúrico observou-se uma pequena degradação da glicose. No caso da variação da temperatura observou-se que quanto maior a temperatura, maior é a degradação da glicose. Faz todo sentido, pois o aumento da temperatura causa um aumento na taxa de degradação da glicose. Portanto, a glicose sofre degradação dependendo do pH e da temperatura. A fim de evitar a decomposição pode ser feita uma neutralização da suspensão.

Figura 3.36: Perfis de concentração de glicose a $T = 180^\circ\text{C}$.Figura 3.37: Perfis de concentração de glicose a $T = 190^\circ\text{C}$.

Figura 3.38: Perfis de concentração de glicose a $T = 200^\circ\text{C}$.Figura 3.39: Perfis de concentração de glicose a $T = 210^\circ\text{C}$.

Figura 3.40: Perfis de concentração de glicose a $T = 220$ °C.Figura 3.41: Perfis de concentração de glicose a $T = 230$ °C.

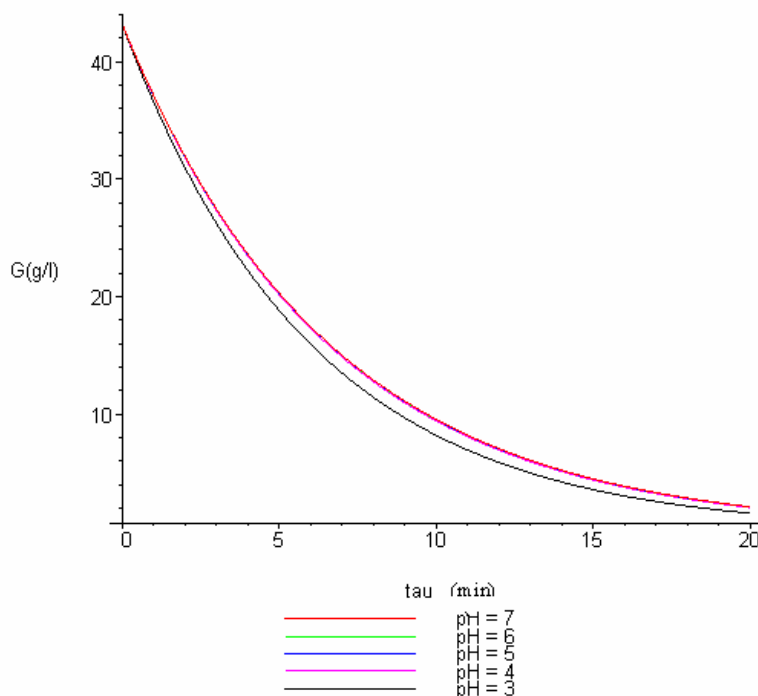


Figura 3.42: Perfis de concentração de glicose a $T = 240$ °C.

3.4. Conclusão

Em relação aos resultados apresentados no presente trabalho pode-se dizer que o modelo proposto prevê que a altas temperaturas ($T = 240$ °C), curtos tempos espaciais (30 s) e baixas concentrações de ácido sulfúrico (0,5 % peso) obtêm-se os maiores rendimento tanto de glicose quanto de furfural. Em relação à fluidodinâmica, as velocidades terminais das partículas tipo fibra e pó são muito pequenas, assim a suspensão não pode ser alimentada no topo do reator. THOMPSON & GRENTHEIN (1979) utilizaram reator tubular e encontraram para a hidrólise da celulose rendimento de 50-55% para tempos espaciais muito pequenos (10 a 15 s) com 1 % peso de ácido sulfúrico e temperatura na faixa de 230 a 240 °C. LEE (2000) utilizou “countercurrent shrinking-bed reactor” e conclui que a hidrólise da hemicelulose a 190-210 °C, com 0,08 % peso de ácido sulfúrico e velocidade linear de líquido de 3,0 cm/min tem um rendimento de 96-99% e concentração de açúcar de 1,7-8,1 g/100ml. Para a hidrólise da celulose a 230-250 °C, com 0,08 % peso de ácido sulfúrico e 2,0-3,0 cm/min de velocidade linear de líquido tem rendimento de 64-91% e concentrações de açúcar de 1,8-10,8 g/100ml. Altas temperaturas e pressões,

pequenos tempos espaciais parecem guiar a dificuldades de operação (CHURCH e WOOLDRIDGE, 1981).

O método mais promissor para conseguir um alto rendimento de furfural, que tem sido testado em escala piloto, é usar um reator tubular contínuo operado a altas temperaturas (230-250 °C) e pequenos tempos espaciais (5-60s). Concentrações de ácido para este sistema podem ser na faixa de 0,3 a 2,0 % (peso/peso) (MONTANÉ *et al.*, 2002).

Capítulo 4

*“As pessoas solitárias constroem
paredes ao invés de pontes”*

Issac Newton

4.1- Fluxograma do reator de hidrólise

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma simplificado da planta de hidrólise ácida do bagaço de cana (GEREZ *et al.*, 1985). Basicamente a unidade consiste de uma bomba (1), aquecedor (2), reator (3), separador (4). As condições de entrada de bagaço e água são 25 °C e 1 atm. Um aquecedor (2) é empregado para aquecer a matéria prima à temperatura do reator. O reator opera a 240 °C, 0,5% peso de ácido sulfúrico e por um curto período de tempo (30 s). Celulose e pentose são convertidas em glicose e furfural, respectivamente. O hidrolisado passa por uma coluna de destilação (4) que retira furfural e água no topo e os outros produtos na base da coluna. A celulose não reagida e lignina em (6) podem ser queimadas para gerar eletricidade ou vendidas como subproduto. A análise da modelagem matemática do reator de hidrólise mostrou que a temperatura de 240 °C e a concentração de ácido sulfúrico de 0,5 % peso, obtêm-se elevados rendimentos de glicose e furfural. A seguir, apresenta-se a simulação da planta de hidrólise ácida do bagaço de cana no simulador de processos comercial **UNISimTM**.

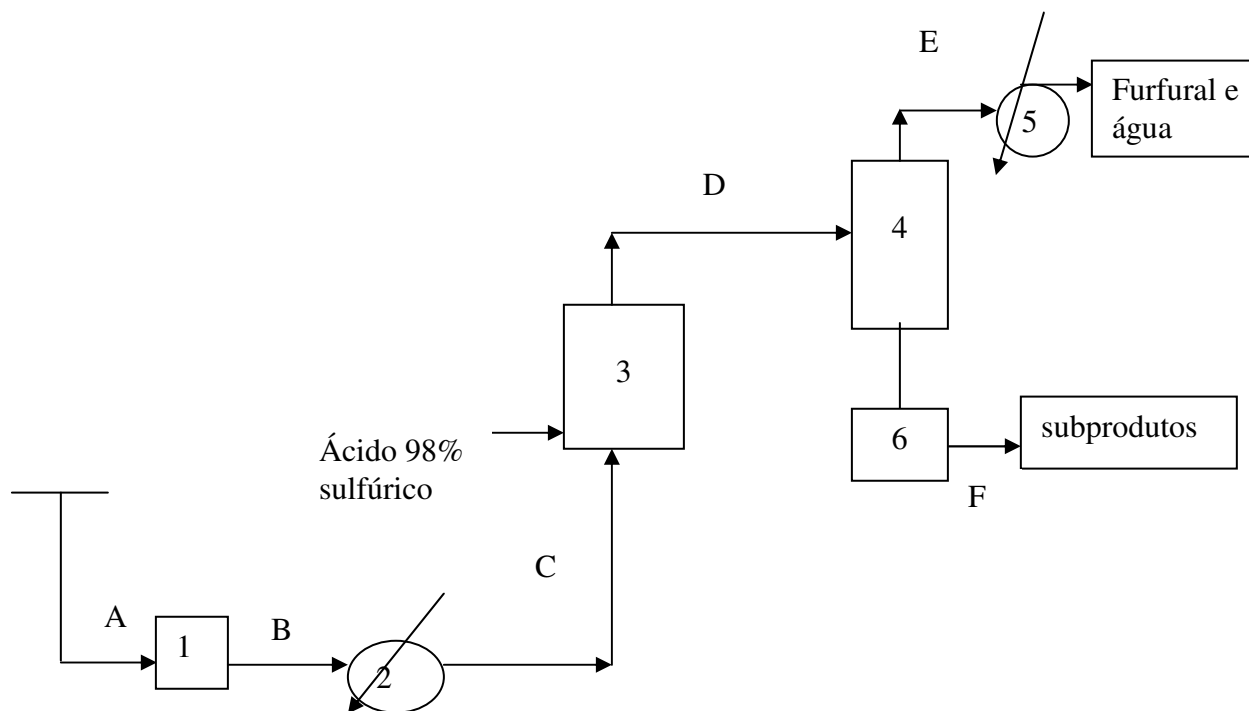


Figura 4.1: Fluxograma simplificado do reator de hidrólise (GEREZ *et al.*, 1985).

4.2- O simulador UNISim™ : uma visão geral

O “UNISim™ Design Suite R350” oferece simulação dinâmica e estacionária, projeto, monitoramento da performance, otimização, e planejamento de negócios para plantas de processos. Auxilia os engenheiros a avaliarem o impacto de decisões na operação da planta, permitindo-os detectar problemas potenciais e propor soluções.

As propriedades intelectuais do UNISim™ são baseadas no HYSYS®. O UNISim™ Design é uma poderosa ferramenta para ajudar os engenheiros a criar projetos de processos ótimos baseados nos objetivos econômicos.

4.2.1- Etapas básicas para a construção de uma simulação no UNISim™

Para iniciar a simulação da planta de hidrólise ácida é necessária a escolha de um pacote termodinâmico. Neste trabalho foi usada a modelagem termodinâmica baseada nos parâmetros de UNIQUAC (UNIversal QUASI-Chemical), pois esse modelo oferece uma boa precisão na representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio-líquido-líquido-vapor (ELLV) e pode ser aplicado a uma larga faixa de misturas contendo água, álcool, nitrilas, aminas, ésteres, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos. Os componentes água e furfural formam mistura azeotrópica e equilíbrio líquido-líquido. A etapa imediatamente após a seleção do pacote termodinâmico é a escolha das substâncias envolvidas na rota química escolhida. Nesse caso, para o estudo da unidade de hidrólise ácida do bagaço de cana, devem-se selecionar as substâncias: furfural, água e ácido sulfúrico. A glicose e xilose foram adicionadas como componentes hipotéticos com as suas respectivas densidades e pesos moleculares. Os produtos de decomposição da glicose e furfural chamados de D₁ e D₂, respectivamente também foram adicionados como componentes hipotéticos, mas com seus respectivos pontos de ebulição e pesos moleculares. A celulose, hemicelulose e lignina foram adicionadas como sólido. A Tabela 4.1 a seguir mostra os dados fornecidos aos componentes hipotéticos.

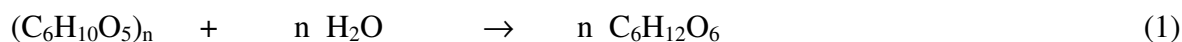
Tabela 4.1: Propriedades físicas dos componentes hipotéticos.

Componentes hipotéticos	Densidade (kg/m ³)	Peso Molecular	Temperatura de ebulição (°C)
Celulose	1270	3240	
Hemicelulose	1250	2640	
Glicose	1540	180,16	
Xilose	1525	150,13	
D ₁		100	65
D ₂		120	300
lignina			

A próxima etapa é a adição das operações unitárias e das correntes (de matéria e energia). É bom nomear no **UNISim**TM os objetos criados (operações unitárias, pacotes termodinâmicos etc) para que possam ser referenciados. No **UNISim**TM tem a opção “**solver active**” e “**holding active**”, quando o usuário tem que explicitar quando o simulador deve ficar no modo “automático” ou “parado”, respectivamente. A seguir apresenta-se o procedimento de inserção do estudo da planta de hidrólise ácida de bagaço de cana seguindo os menus do **UNISim**TM.

4.2.2- Inserção da planta de hidrólise ácida de bagaço de cana no simulador de processos **UNISim**TM

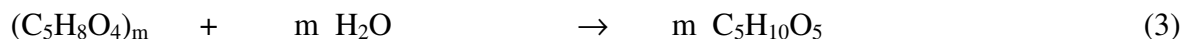
Para escolher o pacote termodinâmico clica-se em “**Fluid Pkgs**” e depois em “**Add...**” e em seguida UNQUAC. Na mesma janela em “**Components**” adicionam-se os componentes. No mesmo menu onde escolhe o pacote termodinâmico clicou-se em “**Reactions**”. Em seguida na opção “**Add Comps...**” adicionam-se os componentes escolhidos. Para fornecer a primeira reação, pressionou-se em “**Add Rxn...**” e em seguida em “**Conversion**”. Na opção “**Stoichiometry**” digitou-se o componente, peso molecular e coeficiente estequiométrico que corresponde exatamente à reação:



Na opção **“Basis”** digitou-se a conversão da reação de 90%. Para os parâmetros C_1 e C_2 digitou-se 0. Após essa etapa é preciso adicionar o pacote termodinâmico a **“Assoc. Fluid Pkgs...”**. Para isso pressiona-se **“Add to FP...”**. Fornece-se a segunda reação selecionando **“Add Reaction”** e em seguida **“Conversion”**. Na opção **“Stoichiometry”** fornece-se os dados descritos anteriormente e na opção **“Basis”** digita-se a conversão de 25%.



As reações a seguir foram inseridas seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente e são mostradas a seguir.



O próximo passo foi clicar em **“Enter Simulation Environment...”** para entrar no ambiente de simulação.

Em seguida adicionou-se a bomba. Para tanto, pressiona-se F_{12} ou no menu das operações unitárias (se não aparecer esse menu basta pressionar F_4) escolhe-se o ícone referente à operação unitária. O próximo passo foi acrescentar as correntes de massa de entrada e saída da bomba assim como a corrente de energia. Para isso, clica-se duas vezes no ícone da bomba. Assim, surge uma janela e em **“Design”** na opção **“Connections”** nomeou-se a corrente de entrada, de saída, de energia e a bomba em **“Inlet”**, **“Outlet”**, **“Energy”** e **“Name”** de “1”, “2”, “E1” e “P-100”, respectivamente. Em seguida, ainda em **“Design”** na opção **“Parameters”**, foi dado em **“Delta P”** a queda de pressão requerida pela bomba de 4000 KPa. Após isso, em **“Worksheet”** foi fornecida a corrente de massa “1” os seguintes parâmetros:

- Temperatura: 25 °C
- Pressão: 101 KPa
- Vazão mássica: variável
- Composição mássica: variável.

Isso é suficiente para o simulador calcular a carga da bomba. As Tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostra os resultados fornecidos pelo simulador após as etapas acima.

O passo seguinte é adição de um aquecedor. Para tanto, seleciona-se novamente no menu das operações unitárias e escolhe-se o ícone referente ao elemento **“Heater”**. Clicando-se duas vezes sobre o ícone do aquecedor aparece uma janela dos parâmetros da operação unitária. Assim, em **“Design”** na opção **“Connections”** conectou-se a corrente de saída da bomba (2) com a entrada do aquecedor, para isso nomeou-se de “2” em **“Inlet”**. Ainda em **“Connections”** nomeou-se o aquecedor, a corrente de saída e de energia em **“Name”**, **“Outlet”** e **“Energy”** de “E-100”, “3” e “E2”, respectivamente. Após isso, em **“Worksheet”** foi fornecida a corrente de massa “3” a temperatura de 240 °C. Isso é suficiente para o simulador calcular a carga térmica do aquecedor. As tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os resultados fornecidos pelo simulador após as etapas acima.

Dando continuidade a construção do caso que implementa a simulação da tecnologia de hidrólise ácida do bagaço de cana deve-se selecionar o reator. No caso investigado, para efeito de simplificação acrescentou um simples reator de conversão. Para isso, seleciona-se novamente no menu das operações unitárias e escolhe-se o ícone referente ao elemento **“Conversion Reactor”**. Clicando-se duas vezes sobre o ícone do reator de conversão aparece uma janela dos parâmetros da operação unitária. Assim, em **“Design”** na opção **“Connections”** conectou-se a corrente de saída do aquecedor (3) com a entrada do reator, para isso nomeou-se de “3” em **“Inlet”**. Ainda em **“Connections”** nomeou-se o reator, a corrente de saída e de energia em **“Name”**, **“Outlet”** e **“Energy”** de “CRV-100”, “4” e “E4”, respectivamente. Para adicionar as reações ao reator de conversão, pressiona-se **“Reactions”** e para anexar as reações clica-se em **“Reaction Set”** e depois em **“Reaction”** clica-se nas cinco reações uma de cada vez. Nesse estudo de caso, definiu-se que as conversões das reações (1), (2), (3), (4) e (5) foram respectivamente, 90, 25, 99, 80 e 1%. Esses dados foram baseados nas simulações do reator de hidrólise. Feito tudo isso, o

simulador calcula a composição de saída, bem como a quantia de energia que deve ser adicionada ao sistema reacional.

Em seguida foi adicionada uma coluna de destilação. Para isso, seleciona-se novamente no menu das operações unitárias e escolhe-se o ícone referente ao elemento **“Distillation Column”**. Clicando-se duas vezes sobre o ícone da coluna aparece uma janela dos parâmetros da operação unitária. O primeiro passo foi nomear as correntes de massa e energia da coluna. Para tanto, em **“Design”** na opção **“Connections”**, nomeou-se a coluna, a corrente de destilado, a corrente de fundo, a corrente de energia do condensador, a corrente de energia do refeedor, de **“T-100”**, **“7”**, **“6”**, **“EC1”**, **“EC2”**, respectivamente. Na mesma opção foi fornecido o número de pratos igual a 5 em **“num of stages”**, a pressão do condensador e refeedor igual a 101, 15 KPa em **“P cond”** e **“P reb”**, respectivamente. A coluna ainda não está pronta para resolver. Para isso, em **“Design”** na opção **“Specs”** escolheu-se como variáveis da coluna a razão de refluxo e a carga térmica do refeedor em **“Add”**. A carga térmica do refeedor foi fixada igual a zero kJ/h para aproveitar a energia da corrente procedente do reator e a razão de refluxo igual a 0,1. Para fixar os parâmetros dessas duas variáveis, clica-se na opção **“View”**. Até esse ponto a coluna está pronta para resolver, mas ainda é preciso clicar em **“Run”**. Os resultados são mostrados nas tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6.

4.2.3- Simulação da planta de hidrólise ácida de bagaço de cana

A variável considerada na simulação da planta de hidrólise ácida foi a fração mássica de sólidos e a vazão mássica da suspensão de bagaço de cana. Assim, variou-se a fração mássica de sólidos de 5, 10, 15, 20 e 25% e a vazão de 200, 1000, 2000 e 4000 kg/h. As tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 a seguir mostram os gastos energético na bomba, aquecedor, reator e condensador, assim como a produção de furfural, glicose e a quantidade de furfural recuperado na coluna de destilação para cada fração mássica de sólidos e vazão.

Tabela 4.2: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 5% de suspensão de bagaço.

Vazão mássica (kg/h)	Bagaço (50% umidade)	Potência bomba (kW)	Carga térmica (kW)	Produção glicose (kg/h)	Furfural recuperado (kg/h)	Produção furfural (kg/h)
200	20	0,2833	51,52	-2,03	35,25	3,225
1000	100	1,4165	257,60	-55,32	171,94	16,125
2000	200	2,8331	515,28	-40,6	339,72	32,25
4000	400	5,6661	1030,39	-162,2	683,9	64,5

Tabela 4.3: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 10% de suspensão de bagaço.

Vazão mássica (kg/h)	Bagaço (50% umidade)	Potência bomba (kW)	Carga térmica (kW)		Produção glicose (kg/h)	Furfural recuperado (kg/h)	Produção furfural (kg/h)
			aquecedor	reator condensador			
200	40	0,2798	51,43	-4,06	33,89	6,45	1,8383
1000	200	1,399	257,13	-20,27	169,56	32,25	9,3177
2000	400	2,798	514,25	-81,1	339,17	64,5	18,7
4000	800	5,596	1028,61	-162,2	678,06	129	37,4
							57,075

Tabela 4.4: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 15% de suspensão de bagaço.

Vazão mássica (kg/h)	Bagaço (50% umidade)	Potência bomba (kW)	Carga térmica (kW)		Produção		Produção furfural (kg/h)
			aquecedor	reator	condensador	glicose recuperado (kg/h)	
200	60	0,2764	51,33	-6,08	33,72	9,675	4,2806
1000	300	1,3818	265,66	-30,41	168,52	48,375	21,403
2000	600	2,7635	513,31	-60,81	336,94	96,75	42,806
4000	1200	5,527	1026	-121,62	673,61	193,5	85,612

Tabela 4.5: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 20% de suspensão de bagaço.

Vazão mássica (kg/h)	Bagaço (50% umidade)	Potência bomba (kW)	Carga térmica (kW)		Produção glicose (kg/h)	Furfural recuperado (kg/h)	Produção furfural (kg/h)
			aquecedor	reator			
200	80	0,2729	51,24	-8,11	33,44	12,9	3,6623
1000	400	1,366	256,19	-40,53	166,94	64,5	18,499
2000	800	2,729	512,22	-81,08	334,17	129	37,1
4000	1600	5,457	1029,75	-162,14	668,89	258	73,2
							114,15

Tabela 4.6: Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para 25% de suspensão de bagaço.

Vazão mássica (kg/h)	Bagaço (50% umidade)	Potência bomba (kW)	Carga térmica (kW)		Produção		Produção furfural (kg/h)
			aquecedor	reator	condensador	glicose recuperado (kg/h)	
200	100	0,2694	51,14	-10,14	33,19	16,12	4,5452
1000	500	1,347	255,72	-50,67	165,81	80,62	22,987
2000	1000	2,694	511,39	-101,33	330,56	161,24	46,071
4000	2000	5,388	1022,78	-202,67	661,11	322,56	90,905
							142,71

Pelos resultados obtidos, observa-se com o aumento da vazão os gastos energéticos aumentam na bomba, aquecedor, reator e condensador para cada fração mássica de sólidos e seguem uma tendência linear. Além disso, observa-se que quanto mais concentrada é a suspensão, ou seja, quanto maior a quantidade de bagaço, maior é a produção de glicose e furfural. A coluna de destilação proposta consegue separar 65% do furfural. Existem várias propostas para modificar o processo afim de aumentar o rendimento de furfural (MONTANE *et al.*, 2002). A corrente proveniente do reator é enviada a um extrator líquido-líquido para separar furfural da água com um solvente orgânico, e a mistura de solvente e furfural foi separada em uma coluna de destilação (ROY MOULIK e KHANDELWAL, 1989). Furfural também foi extraído de solução aquosa por dióxido de carbono supercrítico (GAMSE *et al.*, 1997). A carga térmica do reator é igual a zero, para aproveitar a energia proveniente do reator de hidrólise. A produtividade de furfural é de 142,6 kg para cada 1000 kg de bagaço seco e de glicose é de 322,5 kg para cada 1000 kg de bagaço seco. O rendimento de furfural para matérias-primas típicas, expressas em kg de furfural por tonelada de biomassa seca é de 220 para milho, 170 para bagaço, 165 para sabugo de milho, 120 para palha de arroz, e entre 150-170 para madeira (MONTANE *et al.*, 2002).

No processo “Tennessee Valley Authority (TVA)” (BIOMASS CONVERSIONS TEAM, 1996) a conversão de glicose foi de 60%. Para esse trabalho a conversão foi de 75%. O processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico diluído em reatores contra-corrente possibilita a obtenção de rendimentos glicosídicos da ordem de 80-85%.

Em termos práticos, a operação de alimentação do bagaço ao reator constitui um problema em termos da limitação da carga de sólidos, devido a sua baixa densidade e grau de compactação. Além disso, o bagaço tem a característica tamponante devido à presença de impurezas (cinzas, sílica), que significa um aumento no consumo de ácido sulfúrico. Foi feito um estudo para saber qual a máxima fração mássica de sólidos na alimentação ao reator. Pois, o simulador calcula a potência da bomba para todas as frações mássicas. No entanto, esses valores são fictícios. Para isso, a variável estudada foi a viscosidade. Esse estudo é apresentado no subitem 4.2.3.1.

4.2.3.1- Viscosidade de suspensões

EINSTEIN (1906) foi a primeira grande contribuição para a teoria de viscosidade de suspensões de esferas. As hipóteses simplificadoras para seu modelo são suspensões de esferas rígidas e diluída tal que o movimento de uma esfera não influencia o escoamento do fluido nas vizinhanças de qualquer outra esfera. A equação de EINSTEIN (1906) é:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_o} = 1 + \frac{5}{2}\phi \quad (4.1)$$

As equações de MOONEY (1951) e GRAHAM (1981) também são aplicadas para suspensões de esferas.

KRIEGER e DOUGHERTY (1959) estudaram a viscosidade para suspensões concentradas de partículas não-esféricas. A equação é:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_o} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-A\phi_{max}} \quad (4.2)$$

Os parâmetros A e $\phi_{m\acute{a}x}$ a serem usados nessa última equação são mostradas na tabela 4.7 para suspensões de fibra de vidro (BIRD *et al.*, 2004).

Tabela 4.7: Constantes adimensionais para uso na equação (BIRD *et al.*, 2004).

Sistema	A	$\phi_{m\acute{a}x}$
Fibra de vidro (razão axial 7)	3,8	0,374
Fibra de vidro (razão axial 14)	5,03	0,26
Fibra de vidro (razão axial 21)	6,0	0,233

O parâmetro $\phi_{\text{máx}}$ da equação 4.2 tem um importante significado físico, pois indica a máxima fração volumétrica de sólidos na suspensão que tende a viscosidade para um valor infinito. A razão axial para a partícula tipo medula do bagaço de cana é igual a 5, bem próximo do valor da razão axial para a fibra de vidro igual a 7.

Diante da falta de dados na literatura e de acordo com a Tabela 4.7, fixou-se a condição operacional para a planta, de 1000 kg de bagaço seco e variou-se a vazão da suspensão. Os resultados são apresentados na Tabela 4.8 a seguir.

Pela Tabela 4.8, observa-se que com o aumento da vazão de suspensão os gastos energéticos aumentam na bomba, aquecedor, reator e condensador. Além disso, a produção de furfural e glicose permanece constante, pois a quantidade de bagaço foi fixada em 1000 kg de bagaço seco. As tabelas 4.9 e 4.10 mostram o balanço de massa e energia da planta de hidrólise ácida do bagaço de cana para as condições de 15 (6666 kg/h) e 25% (4000 kg/h) de sólidos na suspensão. A Figura 4.1 mostra o “*Process Flow Diagram*” (PFD) do processo de hidrólise. No capítulo 5, foi estudada a viabilidade econômica dessas duas últimas concentrações de sólidos mencionadas.

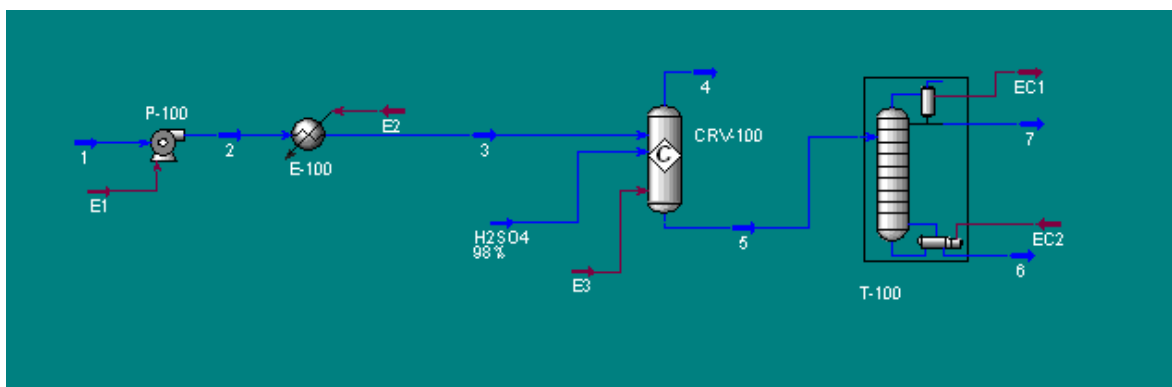


Figura 4.2: Diagrama de fluxo de processo de hidrólise ácida do bagaço de cana.

Tabela 4.8. Gastos energéticos e produção de furfural e glicose para as frações mássicas de 5,10, 15, 20, 25% com 1000 kg suspensão de bagaço seco.

Vazão mássica (kg/h)	Bagaço (50% umidade)	Potência bomba (kW)	Carga térmica (kW)		Produção		Prod. furfural (kg/h)
			aquecedor	reator	glicose (kg/h)	recup. furfural (kg/h)	
20000 (5%)	2000	28,33	5138,89	-1013	3416,67	322,5	93,5
10000 (10%)	2000	13,99	2571,11	-506,7	1698,44	322,5	91,0
6666 (15%)	2000	9,21	1711,11	-337,8	1122,22	322,5	91,8
5000 (20%)	2000	6,82	1281,39	-255,9	835,56	322,5	91,4
4000 (25%)	2000	5,39	1022,77	-202,7	663,89	322,5	90,8
							142,6

Tabela 4.9: Balanço de massa e energia para a fração mássica de sólidos de 15%.

Fração mássica	1	2	3	H ₂ SO ₄ 98%	5	6	7
Furfural	0	0	0	0	0,02130		0,05491
Água	0,85	0,85	0,85	0,02	0,8465	0,8127	0,9459
Ácido sulfúrico	0	0	0	0,98			0
Celulose	0,0645	0,0645	0,0645	0	0,006419	0,008598	0
Hemicelulose	0,0375	0,0375	0,0375	0	0,000373	0,0005	0
Glicose	0	0	0	0	0,04814	0,06448	0
Xilose	0	0	0	0	0,008396	0,01124	0
D1	0	0	0	0	0	0	0
D2	0	0	0	0	0,01626	0,02178	0
Lignina	0,048	0,048	0,048	0	0,04777	0,06340	0
Temperatura, °C	25	25,45	240	240	240	99,82	98,93
Pressão, kPa	101	4001	3701	4001	3500	101	101
Vazão mássica, kg/h	6666	6666	6666	33,33	6690	5001	1698
Entalpia, kJ/kg	-13440	-13440	-12510	-7975	-12367	-12670	-14770

Tabela 4.10: Balanço de massa e energia para a fração mássica de sólidos de 25%.

Fração mássica	1	2	3	H ₂ SO ₄ 98%	5	6	7
Furfural	0	0	0	0	0,03538	0,01745	0,08769
Água	0,75	0,75	0,75	0,02	0,7450	0,08934	0,9121
Ácido sulfúrico	0	0	0	0,98	0,008098	0,0081	0
Celulose	0,1075	0,1075	0,1075	0	0,01066	0,01432	0
Hemicelulose	0,0625	0,0625	0,0625	0	0,00062	0,000833	0
Glicose	0	0	0	0	0,07996	0,1074	0
Xilose	0	0	0	0	0,01395	0,01874	0
D1	0	0	0	0	0	0	0
D2	0	0	0	0	0,02701	0,03629	0
Lignina	0,08	0,08	0,08	0	0,07934	0,10	0
Temperatura, °C	25	25,51	240	240	240	99,76	98,54
Pressão, kPa	101	4001	3701	3501	3501	101	101
Vazão mássica, kg/h	4000	4000	4000	20	4020	2989	1031
Entalpia, kJ/kg	-11860	-11860	-10940	-7975	-10797	-10790	-14320

4.2.4- Informações sumárias dos equipamentos utilizados na simulação

A seguir apresenta-se uma descrição básica dos equipamentos utilizados na simulação da planta de hidrólise ácida do bagaço de cana.

- **Bomba, P-100:** A bomba com 9,21 kW de capacidade pode aumentar a pressão da suspensão de bagaço de cana de 1 atm para 40 atm com uma vazão de 8000 kg/h. O material de construção da bomba é de aço carbono.
- **Aquecedor, E-100:** O aquecedor com 1711,11 kW de capacidade pode aumentar a temperatura da suspensão de bagaço de cana de 25 a 240 °C com uma vazão de 8000 kg/h. O material de construção do aquecedor é aço carbono.
- **Reator, CRV-100:** O reator é montado na posição vertical para prevenir a sedimentação das partículas. Nesse estudo conduziu-se a simulação com um reator de conversão, onde especificou-se a conversão para cada reação. Além disso, especificou-se a temperatura de saída do reator. O simulador forneceu $Q = -378$ kW. O material de construção do reator é de aço inoxidável.
- **Coluna de destilação, T-100:** A T-100 utiliza uma razão de refluxo de 0,1. Ela contém 5 pratos, todos com 100 % de eficiência. A carga térmica do condensador barométrico calculada pelo UNISIMTM foi de $Q_c = 1122,22$ kW. A carga térmica do refeedor foi fixada igual à zero para aproveitar a energia da corrente procedente do reator. Foi utilizado um condensador total. O material de construção da coluna, dos pratos e reboiler são de aço inoxidável, e do condensador é de aço carbono.

Capítulo 5

*“Melhor do que saber alguma coisa é
saber onde encontrá-la”*

Samuel Johnson

5- Avaliação econômica

5.1- Aspectos gerais

A estimativa de custos na análise e síntese de processos é uma atividade imprescindível. Isto porque a decisão final acerca de qual alternativa de projeto escolher, após satisfeitas as restrições técnicas, ambientais, logísticas, etc, será sempre tomada através de uma análise econômica (TURTON *et al.*, 1998).

Existem vários tipos de estimativa, dependendo da finalidade da mesma e do nível de atualização do projeto (TURTON *et al.*, 1998).

1. **Estimativa da ordem de grandeza:** baseada no conhecimento de custos similares de uma planta já existente. Os custos dos equipamentos são realizados usando fatores de escala e correção com a inflação. Normalmente requer o diagrama de blocos do processo – precisão: $\pm 40\%$; esforço: 1
2. **Estudo de estimativa:** baseada no conhecimento dos principais equipamentos, incluindo bombas, compressores, turbinas, colunas, vasos, aquecedores, trocadores de calor. Cada equipamento é dimensionado de modo preliminar e o custo determinado. Requer PFD do processo e os custos são tomados a partir de gráficos ou correlações – precisão: $\pm 25\%$; esforço: 2 a 4 (a maioria dos projetos individuais realizados por estudantes está nesta categoria)
3. **Estimativa preliminar:** os equipamentos são dimensionados com mais precisão; baseada em dados suficientes para fazer um orçamento: layout, tubulações, instrumentação, utilidades e eletricidade. Necessita do PFD, diagramas de elevação, etc. – precisão: $\pm 12\%$; esforço: 3 a 10
4. **Estimativa definitiva:** baseada em quase todos os dados finais: especificação de todos os equipamentos, utilidades, instrumentação, eletricidade e facilidades. Requer PFD final, desenhos dos vasos, diagramas de elevação, balanço de massa e energia, e “Piping & Instrumentation Diagram” (P&ID) preliminar; faltam apenas detalhes – precisão: $\pm 6\%$; esforço: 5 a 20.

5. **Estimativa detalhada:** engenharia completa do processo e todas as facilidades e utilidades. Orçamento de todos os fornecedores dos equipamentos mais dispendiosos. No fim desta etapa deve ser iniciada a construção. Requer o PFD e P&ID finais, e todos os demais diagramas – precisão: $\pm 3\%$; esforço: 10 a 100

A análise econômica é uma ferramenta fundamental para o estudo da viabilidade de construção da planta de hidrólise ácida. Além do custo total da implantação e operação da planta, é necessário conhecer e estabelecer o fluxo de caixa (receitas - custos) ao longo da vida útil.

Assim, análise econômica nesse trabalho está na categoria tipo 2 e será baseada na planilha em EXCEL[®] proposta por PETERS *et al.* (2003). O procedimento adotado para fazer a análise econômica é descrito a seguir:

- i. Estimar o custo de compra de cada equipamento do processo.
- ii. Na planilha “*Capital Inv*” entrar com o custo total de compra dos equipamentos do processo para calcular o investimento de capital fixo e capital de giro.
- iii. Na planilha “*Material & Labor*” entrar com o preço de produtos e matérias-primas com suas respectivas vazões além da mão-de-obra requerida.
- iv. Na planilha “*Utilities*” entrar com as quantidades de utilidades anuais necessárias com as unidades apropriadas.
- v. A planilha “*Anual TOTAL PRODUCT COST*” calcula o custo total anual do produto.
- vi. A planilha “*Evaluation*” estabelece o fluxo de caixa e calcula as medidas de rentabilidade comum, tais como, tempo de pagamento, retorno do investimento e retorno líquido.

As seções 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 a seguir descrevem a determinação do custo de compra de todos os equipamentos requeridos, a produção de furfural e glicose (etanol), a quantidade de utilidades requeridas pela planta, o custo anual total do produto e o fluxo de caixa, respectivamente.

5.2- Estimação de custos

O procedimento geral de estimativa de custos de equipamentos é usar dados históricos para desenvolver correlações e aplicar fatores de correção tais como fator material (F_M), fator de condições (F_P) e fator de inflação (F_I). O custo de compra de um equipamento, às condições ambientes e usando aço carbono como material de construção, pode ser obtido pela seguinte equação:

$$\log C_p^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 (\log(A))^2 \quad (5.1)$$

onde A é a capacidade ou parâmetro de tamanho do equipamento. Os dados para K_1 , K_2 e K_3 são dados em TURTON *et al.* (2003) para cada tipo de equipamento.

5.2.1- Fator de material e condições

O fator de material será responsável pela correção do custo do equipamento em função do material (ex. aço inoxidável). Já o fator de condições corrige o custo do equipamento para valores mais severos de temperatura e pressão. Assim, conhecendo o custo de um equipamento numa determinada condição operacional e de um determinado material, pode-se calcular o custo do equipamento nas condições dadas utilizando os fatores de material e condições correspondentes. TURTON *et al.* (2003) fornece tais fatores nos Apêndices A.2 e A.3. Logo, o custo do equipamento é:

$$C_p = C_p^o F_P F_M \quad (5.2)$$

5.2.2- Fator de inflação

O fator de inflação permite converter os dados históricos de custo de capital para o tempo no qual o equipamento está sendo adquirido. Tais índices são específicos para a indústria e são encontrados em gráficos ou tabelas.

Os índices mais comuns são “*Marshall and Swift all-industry and process-industry equipment index*”, “*Engineering News-Record construction index*”, “*Nelson-Farrar refinery construction index*”, “*Chemical Engineering plant cost index*” (CEPCI). Alguns

são usados para estimar custos de equipamentos, outros aplicados especificamente à mão-de-obra, construção, materiais e outros campos.

Os índices “*Marshall and Swift equipment cost index*” e “*Chemical Engineering plant cost index*” são recomendados para estimativa de custo equipamentos de processo e investimento de planta química. Esses dois índices fornecem resultados similares (PETERS *et al.*, 2003).

O índice CEPCI é composto pelos componentes e pesos mostrados na Tabela 5.1, onde se vê que os itens (a) e (c) possuem maior peso. Percebe-se também que devido ao fato de ser contabilizado custo de mão-de-obra e engenharia e estes variarem de modo diferente de país para país, os índices de inflação calculados para os Estados Unidos devem ser usados com certa precaução em outros lugares, sendo que fornecem apenas uma estimativa mais ou menos precisa do custo dos equipamentos atualizados no tempo (TURTON, 2003). O periódico *Chemical Engineering* fornece o CEPCI mensalmente, além dos indicadores econômicos mencionados nesse trabalho.

Tabela 5.1: Componentes do índice de inflação CEPCI (TURTON, 2003).

Componentes do índice	Peso do componente, %
Equipamentos, maquinaria e suportes	
(a) equipamentos fabricados	37
(b) maquinário de processo	14
(c) tubulações, válvulas e conexões	20
(d) instrumentos e controle de processos	7
(e) bombas e compressores	7
(f) equipamentos e materiais elétricos	5
(g) suporte de estrutura, isolamento e pintura	10
	100
	61% do total
Mão-de-obra de construção e instalação	22
Construções, materiais e mão-de-obra	7
Engenharia e supervisão	10
Total	100

A tabela 5.2 mostra valores para o Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) de 1996 a 2006. Esse índice será usado nesse trabalho.

Tabela 5.2: Valores para “Chemical Engineering Plant Index” de 1996 a 2006. (1957-59=100)

Ano	Chemical Engineering Cost Index
1996	381,7
1999	390,6
2000	394,1
2001	394,3
2002	395,6
2003	402,0
2004	444,2
2005	468,2
2006	499,6

Assim, conhecendo o custo de um equipamento num ano (cujo índice de inflação também seja conhecido), pode-se atualizar ao custo no tempo futuro utilizando o índice de inflação correspondente. Logo, o custo do equipamento no ano cujo índice de inflação é I_2 :

$$Cp_2 = Cp (I_2/I_1) \quad (5.3)$$

Onde I_1 é o índice de inflação cujo custo do equipamento seja Cp .

5.2.3- Custos dos equipamentos

O cálculo dos custos de compra da bomba, do aquecedor, do reator, da coluna de destilação, do condensador e do refeedor para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25% foram estimados como descrito a seguir.

A estimativa do custo da bomba foi a partir da equação 5.1, em seguida foram calculados o fator de pressão (F_p) e o fator de inflação (F_I). O fator material é igual a 1, pois

o material de construção da bomba é de aço carbono. O custo é mostrado nas Tabelas 5.3 e 5.4. Assim, o custo da bomba é:

$$Cp_{Bomba} = Cp^o \times F_p I_2/I_1 \quad (5.4)$$

A estimativa do custo do aquecedor foi a partir do “website”

<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>. Esse site provém de correlações de custo para todos os gráficos de custo presente no texto de PETERS *et al.* (2003). Todos os custos estimados no site mencionado estão baseados no CEPCI de janeiro de 2002 ($I_1 = 390,4$), então ele foi mudado para o ano de 2006 cujo valor é igual a 499,6 (I_2). Assim, o custo é mostrado nas Tabelas 5.3 e 5.4.

A estimativa do custo do reator foi a partir da Figura 13.15 em PETERS *et al.* (2003). O volume do reator foi calculado a partir da equação 5.5. Assim, o custo do reator para a fração mássica de 25% com um volume de $0,033 \text{ m}^3$ foi de US\$14661. Para estimar o custo do reator para a fração mássica de 25% com um volume de $0,0522 \text{ m}^3$ usou a seguinte equação 5.5.

$$V_R = \tau \times v_o \quad (5.5)$$

Onde V_R = volume do reator (m^3), τ = tempo espacial (30 s) e v_o = vazão de alimentação do reator (m^3/s). Onde o expoente n para reatores, segundo a Tabela 6.4 em PETERS *et al.*, (2003).

Assim, o custo do reator é mostrado nas Tabelas 5.3 e 5.4.

$$\frac{\text{Custo reactor (15\%)}}{\text{custo reactor (25\%)}} = \left[\frac{\text{fator A}}{\text{fator B}} \right]^n \left(\frac{I_2}{I_1} \right) = 14661 \left(\frac{0,0522}{0,033} \right)^{0,54} \left(\frac{499,6}{390,4} \right) \quad (5.6)$$

$\Rightarrow \text{US\$24034}$

A estimativa do custo do condensador foi a partir da Figura 14.31 em PETERS *et al.* (2003). Assim, o custo do condensador para a fração mássica de 15% com uma vazão de água de $0,0159 \text{ m}^3/\text{s}$ foi de US\$6398. Para estimar o custo do condensador para a fração mássica de 15% com uma vazão de água de $0,029 \text{ m}^3/\text{s}$ usou a equação 5.6.

O custo do aquecedor é mostrado na Tabela 5.3 e 5.4.

A estimativa do custo da coluna de destilação e refeedor também foi feita a partir do “website” <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>, com as informações requeridas mostrada na tabela 5.3 e 5.4. Assim, os custos dos equipamentos são mostrados na tabela 5.3 e 5.4 a seguir.

Tabela 5.3: Especificações e custo dos equipamentos para concentração de sólidos de 15%.

Número Equipamento	Tipo de equipamento	Especificação equipamento	Material de construção	Custo equipamento em US\$, CEPCI = 499,6
P-101	Bomba recíproca	potência: 9,21 kW	Aço carbono	33105
H-101	Aquecedor	Carga térmica: 1711,11 kW	Aço carbono	182585
R-101	Reator	Volume: 0,0522 m ³	Aço inoxidável	24034
C-101	Coluna de destilação	Altura = 4m Diâmetro = 1,5m	Aço inoxidável	39109
V-101	Condensador	vazão água = 0,029 m ³ /s	Aço carbono	8334
V-102	Reboiler	Diâmetro = 1,193 Comprimento = 1,789	Aço inoxidável	7711
Total				294878

Tabela 5.4: Especificações e custo dos equipamentos para concentração de sólidos de 25%.

Número Equipamento	Tipo de equipamento	Especificação equipamento	Material de construção	Custo equipamento em US\$, CEPCI = 499,6
P-101	Bomba recíproca	potência: 5,38 kW	Aço carbono	25015
H-101	Aquecedor	Carga térmica: 1022 kW	Aço carbono	128718
R-101	Reator	Volume: 0,0311 m ³	Aço inoxidável	18763
C-101	Coluna de destilação	Altura = 4m Diâmetro = 1,5m	Aço inoxidável	39109
V-101	Condensador	vazão água = 0,0159 m ³ /s	Aço carbono	6398
V-102	Refervedor	Diâmetro = 1,193 Comprimento = 1,789	Aço inoxidável	7711
Total				225714

5.3- Capital fixo investido e capital de giro

O capital necessário para fornecer as instalações da planta e fábrica (área fabril) é chamado de capital fixo investido (FCI), enquanto que o capital necessário para a operação da planta é denominado capital de giro (WC). A soma do capital fixo investido e capital de giro é conhecido como investimento de capital total (TCI). O capital fixo pode ser subdividido em capital fixo investido de manufatura, também conhecido como custo direto e capital fixo investido de não-manufatura, também conhecido como custo indireto. A tabela 5.5 apresenta as percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo

de compra total dos equipamentos obtido no item 5.2 para a fração mássica de sólidos igual a 15% (6666 kg/h).

Tabela 5.5: Percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos para fração mássica de sólidos de 15%.

Fração do equipamento entregue					
	Planta processamento sólido (A)	Planta processamento sólido-fluido (B)	Planta processamento fluido (C)	% escolhida (B)	Valor calculado , milhões US\$
Custos diretos					
Equipamento comprado					0,295
Equipamento entregue	0,10	0,10	0,10	0,10	0,0295
Instalação equipamentos	0,45	0,39	0,47	0,39	0,1265
Instrumentação e controle	0,18	0,26	0,36	0,26	0,0843
Tubulação (instalada)	0,16	0,31	0,68	0,31	0,1006
Instalações elétricas	0,10	0,10	0,11	0,10	0,0324
Construção civil	0,25	0,29	0,18	0,29	0,0941
Pátio e jardinagem	0,15	0,12	0,10	0,12	0,0389
Instalações dos serviços	0,40	0,55	0,70	0,55	0,1784
Totais custos diretos					0,98
Custos					

indiretos					
Engenharia e supervisão	0,33	0,32	0,33	0,32	0,104
Despesas de construção	0,39	0,34	0,41	0,34	0,110
Pagamentos com empreiteiras	0,04	0,04	0,04	0,04	0,013
Taxa contrato	0,17	0,19	0,22	0,19	0,062
Contigências	0,35	0,37	0,44	0,37	0,120
Totais custos indiretos					0,409
Capital fixo investido					1,388
Capital giro	0,70	0,75	0,89	0,75	0,243
Investimento capital total					1,632

Continuação da Tabela 5.5

Assim, o investimento de capital fixo e capital de giro, baseado no custo total de compra dos equipamentos foi de US\$ 1,388 milhões e US\$ 0,295 milhões, respectivamente para a concentração de sólidos na entrada de 15%.

A tabela 5.6 apresenta as percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos obtido no item 5.2 para a fração mássica de sólidos igual a 25% (4000 kg/h).

Tabela 5.6: Percentagens típicas para estimar o capital fixo investido baseado no custo de compra total dos equipamentos para a fração mássica de sólidos de 25%.

Fração do equipamento entregue				
Planta processamento sólido (A)	Planta processamento sólido-fluido (B)	Planta processamento fluido (C)	% escolhida (B)	Valor calculado , milhões US\$
Custos diretos				

Equipamento comprado					0,225
Equipamento entregue	0,10	0,10	0,10	0,10	0,0225
Instalação equipamentos	0,45	0,39	0,47	0,39	0,0965
Instrumentação e controle	0,18	0,26	0,36	0,26	0,0644
Tubulação (instalada)	0,16	0,31	0,68	0,31	0,0767
Instalações elétricas	0,10	0,10	0,11	0,10	0,0248
Construção civil	0,25	0,29	0,18	0,29	0,0718
Pátio e jardinagem	0,15	0,12	0,10	0,12	0,0297
Instalações dos serviços	0,40	0,55	0,70	0,55	0,1361
Totais custos diretos					0,747
Custos indiretos					
Engenharia e supervisão	0,33	0,32	0,33	0,32	0,049
Despesas de construção	0,39	0,34	0,41	0,34	0,084
Pagamentos com empreiteiras	0,04	0,04	0,04	0,04	0,010
Taxa contrato	0,17	0,19	0,22	0,19	0,047
Contigências	0,35	0,37	0,44	0,37	0,092
Totais custos indiretos					0,312

Capital fixo investido					1,059
Capital giro	0,70	0,75	0,89	0,75	0,186
Investimento capital total					1,245

Continuação da Tabela 5.6

Assim, o investimento de capital fixo e capital de giro, baseado no custo total de compra dos equipamentos foi de US\$ 1,059 milhões e US\$ 0,186 milhões, respectivamente para a concentração de sólidos na entrada de 25%.

5.4- Matérias-prima e mão-de-obra

As matérias-prima utilizadas no processo de hidrólise ácida foram bagaço de cana e ácido sulfúrico (98%).

O primeiro está disponível em grandes quantidades, sem custos de transporte e já é preparado pelo processo de moagem. O bagaço *in natura* passa por um processo de pré-tratamento que consiste na moagem para se obter partículas de diâmetros $\leq 0,5$ mm, facilitando tanto o bombeamento quanto os efeitos difusivos.

O segundo com um preço de US\$0,048/kg e uma quantidade requerida de $0,264 \times 10^6$ kg/ano sai a $0,0104 \times 10^6$ US\$/ano. Já a mão-de-obra necessária para a operação da planta de hidrólise é de 3 operários (padrão para processos contínuos) com 33 US\$/hora. Assim, o custo com mão-de-obra é de US\$/ano 0,885 milhões. A Tabela 5.7 mostra os custos de matéria-prima e preços para a fração mássica de sólidos de 15%.

Tabela 5.7: Preço e quantidades anuais de matérias-prima, produtos e co-produtos para a concentração de sólidos de 15%.

Material	Classificação	Preço, US\$/kg	Quantidade anual, milhões kg/ano	Valor anual, milhões US\$/ano
Furfural	Co-produto	1,2	0,735	0,88
Glicose (etanol)	Produto	1,23	1,021	1,26
Ácido sulfúrico (98%)	Matéria-prima	0,048	0,264	0,0127

Para a fração mássica de sólidos de 25% a quantidade requerida de ácido sulfúrico foi de $0,198 \times 10^6$ kg/ano e a US\$0,048/kg sai a $0,095 \times 10^6$ US\$/ano. Já a mão-de-obra necessária para a operação da planta de hidrólise é de 3 operários (padrão para processos contínuos) com 33 US\$/hora. Assim, o custo com mão-de-obra é de US\$/ano 0,885 milhões. A Tabela 5.8 mostra os custos de matéria-prima e preços para a fração mássica de sólidos de 15%.

Tabela 5.8: Preço e quantidades anuais anualmente de matérias-prima, produtos e co-produtos para a concentração de sólidos de 25%.

Material	Classificação	Preço, US\$/kg	Quantidade anual, milhões kg/ano	Valor anual, milhões US\$/ano
Furfural	Co-produto	1,0	0,735	0,74
Glicose (etanol)	Produto	1,23	1,021	1,26
Ácido sulfúrico (98%)	Matéria-prima	0,048	0,198	0,095

5.5- Utilidades

As utilidades da planta de hidrólise ácida foram água de resfriamento e água de processo. O vapor necessário para o aquecedor e reator é proveniente da queima do bagaço. A Tabela 5.9 para a concentração de sólidos de 15% fornece um resumo das utilidades usadas.

Tabela 5.9: Utilidades da planta de hidrólise ácida para a concentração de sólidos de 15%.

Utilidade	Custo, US\$/m ³	Quantidade anual requerida, milhões m ³ /ano	Custo anual utilidade, milhões US\$/ano
Água de resfriamento	0,17	0,833	0,1416
Água de processo	0,17	0,0449	0,00763

Para o cálculo da água de resfriamento, utilizou-se a equação 5.7, a seguir.

$$Q = \dot{m} C_p \Delta T \quad (5.7)$$

Para $Q = 1222,22$ kW, $C_p = 4,18$ J/g °C e ΔT de 10 °C (considerando que a água está disponível a 20 °C e sai a 30 °C), calculou-se a quantidade de água de resfriamento. A quantidade de bagaço necessário para satisfazer a demanda de vapor foi estimada a partir do calor calorífico do bagaço (1800 kcal/kg) e da carga térmica do aquecedor ($Q = 1711,11$ kW) e reator ($Q = 337,8$ kW). Assim, a quantidade de bagaço utilizado no aquecedor e reator foi de 6,48 milhões de kg/por ano e 1,28 milhões de kg/ano, respectivamente. A quantidade de bagaço (seco) utilizado na hidrólise é de 15,84 milhões de kg/ano. Se a lignina formada no processo de hidrólise for usada para satisfazer a demanda de vapor, então a energia fornecida pela lignina seria de 6,06 milhões de kJ/h, considerando o poder calorífico da lignina 3,5 vezes maior que do bagaço e a quantidade produzida de 230 kg/h. Assim, a lignina conseguiria satisfazer a demanda de energia da planta em 82%, pois a quantidade de energia gasta no aquecedor e reator seria de 7,38 milhões de kJ/h.

A Tabela 5.10 para a concentração de sólidos de 25% fornece um resumo das utilidades usadas.

Tabela 5.10: Utilidades da planta de hidrólise ácida para a concentração de sólidos de 25%.

Utilidade	Custo, US\$/m ³	Quantidade anual requerida, milhões m ³ /ano	Custo anual utilidade, milhões US\$/ano
Água de resfriamento	0,17	0,453	0,154
Água de processo	0,17	0,0238	0,00808

Para o cálculo da água de resfriamento, utilizou-se a equação 5.6.

Para $Q = 663,89$ kW, $C_p = 4,18$ J/g °C e ΔT de 10 °C (considerando que a água está disponível a 20 °C e sai a 30 °C), calculou-se a quantidade de água de resfriamento. A quantidade de bagaço necessário para satisfazer a demanda de vapor foi estimada a partir do calor calorífico do bagaço (1800 kcal/kg) e da carga térmica do aquecedor ($Q = 1022$

kW) e reator ($Q = 202,7$ kW). Assim, a quantidade de bagaço utilizado no aquecedor e reator foi de 3,87 milhões de kg/por ano e 0,78 milhões de kg/ano, respectivamente. A quantidade de bagaço (seco) utilizado na hidrólise é de 15,84 milhões de kg/ano. Se a lignina formada no processo de hidrólise for usada para satisfazer a demanda de vapor, então a energia fornecida pela lignina seria de 6,06 milhões de kJ/h, considerando o poder calorífico da lignina 3,5 vezes maior que do bagaço e a quantidade produzida de 230 kg/h. Assim, a lignina conseguiria satisfazer a demanda de energia da planta, pois a quantidade de energia gasta no aquecedor e reator seria de 4,41 milhões de kJ/h.

5.6- Custo anual total do produto

A Tabela 5.11, para a fração mássica de sólidos de 15%, mostra os dados requeridos para calcular o custo total do produto (CTP), como o investimento de capital fixo, calculado no item 5.3, quantidades anuais de utilidades, matéria-prima e mão-de-obra, calculados nos itens, 5.4 e 5.5, respectivamente. Os itens restantes são fornecidos com os valores especificados.

Assim, o custo do produto total foi determinado a partir da Tabela 5.11 a seguir, segundo a equação:

$$ANUAL(CTP) = \frac{(A1) + (A2) + (A3) + (A4) + (A5) + (A6) + (A7) + (A8) + (A10) + (A11) + (A12) + (A13) + (A14) + (A15) + (A18)}{1 - B8 - B9 - B19 - B20}$$

$ANUAL(CTP) = US\$ / ano \ 2,762 \text{ milhões}$

Considerando que a conversão de glicose a etanol seja de 0,4 g de etanol/g de glicose, a quantidade de etanol produzido a partir da concentração de sólidos de 15% é igual a 1,022 milhões de kg/ano. A produção de furfural para essa concentração é de 0,735 milhões de kg/ano (65% recuperado). Assim, o preço de furfural é de US\$/kg 3,75 e de etanol é US\$/kg 2,75.

Tabela 5.11: Determinação do custo anual total do produto para a concentração de sólidos de 15%.

Item (A)	Fator (B)	Base (C)	Custo base, milhões US\$/ano	Custo, milhões
----------	--------------	----------	---------------------------------	-------------------

			(D)	US\$/ano (E)	
1. Matéria-prima				0,013	
2. Mão-de-obra (M)				0,885	
3. Supervisão	0,15	de (2)	0,885	0,133	
4. Utilidades				0,299	
5. Manutenção e reparos (MR)	0,06	de FCI	1,407	0,086	
6. Fornecedores	0,15	de (5)	0,084	0,013	
7. Laboratório	0,15	de (2)	0,885	0,133	
8. Royalties	0,01	de c _o	3,090	0,028	
9. Catalisadores e solventes	0			0	
	Custos variáveis			1,588	
10. Taxas (propriedades)	0,02	de FCI	1,407	0,029	
11. Financiamento (juros)	0	de FCI	1,407	0	
12. seguro	0,01	de FCI	1,407	0,014	
13. Aluguel	0		1,407	0	
14. Depreciação		Calculado separadamente			
		Custos fixos			0,043
15. despesas gerais planta, geral	0,6		1,102	0,661	
16. despesas gerais planta				0,661	
17. Custo manufatura				2,292	
18. Administração	0,2	de (2), (5)	1,102	0,221	
19. Distribuição & vendas	0,05	de c _o	3,090	0,138	
20. Pesquisa & desenvolvimento	0,04	de c _o	3,090	0,110	
			3,090		
		Despesas gerais			0,469
Custo total anual do produto sem depreciação = c _o =				2,762	

Continuação da Tabela 5.11

A Tabela 5.12, para a fração mássica de sólidos de 25%, mostra os dados requeridos para calcular o custo total do produto (CTP), como o investimento de capital fixo, calculado no item 5.3, quantidades anuais de utilidades, matéria-prima e mão-de-obra, calculados nos itens, 5.4 e 5.5, respectivamente. Os itens restantes são fornecidos com os valores especificados.

Tabela 5.12: Determinação do custo anual total do produto para a concentração de sólidos de 25%.

Item (A)	Fator (B)	Base (C)	Custo base, milhões US\$/ano (D)	Custo, milhões US\$/ano (E)
1. Matéria-prima				0,010
2. Mão-de-obra (M)				0,885
3. Supervisão	0,15	de (2)	0,885	0,133
4. Utilidades				0,162
5. Manutenção e reparos (MR)	0,06	de FCI	1,407	0,065
6. Fornecedores	0,15	de (5)	0,084	0,010
7. Laboratório	0,15	de (2)	0,885	0,133
8. Royalties	0,01	de c _o	3,090	0,026
9. Catalisadores e solventes	0			0
	Custos variáveis			1,422
10. Taxas(propriedades)	0,02	de FCI	1,407	0,022
11. Financiamento (juros)	0	de FCI	1,407	0
12. seguro	0,01	de FCI	1,407	0,011
13. Aluguel	0		1,407	0
14. Depreciação		Calculado separadamente		
		Custos fixos		0,033
15. despesas gerais planta, geral	0,6		1,102	0,650
16. despesas gerais				0,650

17. Custo manufatura				2,105
18. Administração	0,2	de (2), (5)	1,102	0,217
19. Distribuição & vendas	0,05	de c_o	3,090	0,128
	0,04	de c_o		0,102
20. Pesquisa & desenvolvimento			3,090	
		Despesas gerais		0,446
		Custo total anual do produto sem depreciação = c_o =		2,551

Continuação da Tabela 5.12

Considerando que a conversão de glicose a etanol seja de 0,4 g de etanol/g de glicose, a quantidade de etanol produzido a partir da concentração de sólidos de 25% é igual a 1,022 milhões de kg/ ano. A produção de furfural para essa concentração é de 0,735 milhões de kg/ano (65% recuperado). Assim, o preço de furfural é de US\$/kg 3,47 e de etanol é US\$/kg 2,50.

5.7- Estudo da viabilidade econômica

O estudo para análise da viabilidade econômica consiste na montagem de um fluxo de caixa considerando os recursos necessários para a implantação e operação da planta de hidrólise (despesas) e os recursos disponíveis para o pagamento destes custos (receitas).

O fluxo de caixa para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25% é apresentado nos subitens a seguir. Percebe-se que o fluxo de caixa nos instantes (anos) -2, -1 e 0 corresponde ao investimento inicial, e, por ser uma saída, possui valor negativo.

5.7.1- Descrição dos termos usados na análise econômica

Para estabelecer o fluxo de caixa (receitas – custos), o investimento de capital total fixo, custos operacionais variáveis e fixos foram determinados nos itens 5.3, 5.4, 5.5, respectivamente. Algumas considerações foram tomadas, por necessidade de simplificar a análise econômica.

A taxa de imposto de renda, vida útil da planta, duração de construção e “start-up” entre outros parâmetros são mostrados na Tabela 5.13. Para essa análise esses parâmetros foram baseados em PETERS *et al.* (2003). Com os dados disponíveis, foi possível elaborar um cronograma financeiro anual, das despesas e receitas da planta de hidrólise ácida do bagaço de cana, por todo o período de implantação e operação.

Tabela 5.13: Parâmetros econômicos utilizados na análise econômica.

Taxa inflação TPC, fração/ano	0,02
Taxa de imposto de renda	0,35
Taxa de desconto anual-composta, fração/ano	0,15
Vida útil	10 anos
Tempo de construção	3 anos
Taxa de inflação da construção	0,02

5.7.1.1- Anualização do capital fixo investido

Com base no capital fixo investido calculado no item 5.3, calculou-se o custo anual necessário, referente às despesas com a implantação. Assim, 15% do investimento fixo é gasto no ano que começa a estimativa (fim do ano -2), 35% no segundo ano (fim do ano -1), e 50% no terceiro ano (fim do ano 0). As quantidades são inflacionadas no começo de todos os anos depois da estimativa, pela taxa de inflação da construção. Supõe-se que todo o capital de giro está gastado no tempo 0. Os cálculos são mostrados abaixo. Desta forma, o cálculo do custo anualizado, referente às despesas com a implantação no 1º período para a fração mássica de sólidos de 15% é:

Capital fixo investido para a fração mássica de 15% = -US\$1,35 milhões

15% do investimento é gasto no ano (-3)

Taxa de inflação da construção: 0,02

Valor anualizado para o ano 2 = $-1,35 \times 0,15 \times (1+0,02)^0$ = -US\$ 0,21 milhões

Dessa forma, para o 2º período:

Capital fixo investido para a fração mássica de 15% = -US\$1,35 milhões

35% do investimento é gasto no ano (-2)

Taxa de inflação da construção: 0,02

Valor anualizado para o ano 2 = $-1,35 \times 0,35 \times (1+0,02)^1 = -US\$ 0,49$ milhões

Dessa forma, para o 3º período:

Capital fixo investido para a fração mássica de 15% = -US\$1,35 milhões

50% do investimento é gasto no ano (-1)

Taxa de inflação da construção: 0,02

Valor anualizado para o ano 2 = $-1,35 \times 0,50 \times (1+0,02)^2 = -US\$ 0,71$ milhões

Para a fração mássica de 25% o cálculo é feito de modo análogo. Desta forma, o cálculo do custo anualizado, referente às despesas com a implantação no 1º período para a fração mássica de sólidos de 25% é:

Capital fixo investido para a fração mássica de 25% = -US\$1,059 milhões

15% do investimento é gasto no ano (-3)

Taxa de inflação da construção: 0,02

Valor anualizado para o ano 2 = $-1,059 \times 0,15 \times (1+0,02)^0 = -US\$ 0,16$ milhões

Dessa forma, para o 2º período:

Capital fixo investido para a fração mássica de 25% = -US\$1,059 milhões

35% do investimento é gasto no ano (-2)

Taxa de inflação da construção: 0,02

Valor anualizado para o ano 2 = $-1,059 \times 0,35 \times (1+0,02)^1 = -US\$ 0,38$ milhões

Dessa forma, para o 3º período:

Capital fixo investido para a fração mássica de 25% = -US\$1,059 milhões

50% do investimento é gasto no ano (-1)

Taxa de inflação da construção: 0,02

Valor anualizado para o ano 2 = $-1,059 \times 0,50 \times (1+0,02)^2 = -\text{US\$ } 0,55$ milhões

Os resultados são mostrados nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

5.7.1.2- Custo do “Start-up”

O cálculo do custo do “start-up” foi estimado como 10% da soma dos custos anualizados no item 5.7.1.1. Assim, para a fração mássica de sólidos de 15% o custo do “start-up”, que é feito no primeiro ano (ano 1) é:

Custo “start-up” = $0,1 \times (-0,21-0,49-0,71) = -\text{US\$ } 0,14$ milhões

Para a fração mássica de sólidos de 25% o custo do “start-up” é:

Custo “start-up” = $0,1 \times (-0,16-0,38-0,55) = -\text{US\$ } 0,11$ milhões

O custo do “start-up” é nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

5.7.1.3- Taxa de operação (fração da capacidade)

Nesse trabalho, considerou-se que a planta de hidrólise ácida de bagaço de cana opera com 50% da capacidade no primeiro ano (ano 1), 90% da capacidade no segundo ano (ano 2), e a partir do terceiro ano (ano 3) até o décimo ano (ano 10) ela opera com sua capacidade total. As frações de capacidade são mostradas nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

5.7.1.4- Receitas (venda dos produtos)

Os recursos disponíveis para o pagamento dos custos, são provenientes das vendas de furfural e glicose (etanol). As receitas com a venda de furfural e glicose (etanol) são de US\$ 2,19 milhões para fração mássica de sólidos de 15%. As quantidades não são inflacionadas. Desta forma, o cálculo das receitas, referente às vendas de furfural e glicose (etanol) no 1º ano para a fração mássica de sólidos de 15% é:

Vendas de furfural e glicose (etanol) = US\$ 2,19 milhões

Fração da capacidade = 0,5

Ano = 1

Receitas = $2,19 \times 0,5 \times (1+0,02)^{1+2} = \text{US\$}1,07 \text{ milhões}$

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2):

Vendas de furfural e glicose (etanol) = US\$ 2,19 milhões

Fração da capacidade = 0,9

Ano = 2

Receitas = $2,19 \times 0,5 \times (1+0,02)^{2+2} = \text{US\$}1,93 \text{ milhões}$

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3):

Vendas de furfural e glicose (etanol) = US\$ 2,19 milhões

Fração da capacidade = 1

Ano = 3

Receitas = $2,19 \times 1 \times (1+0,02)^{3+2} = \text{US\$}2,14 \text{ milhões}$

Dessa forma, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano.

Para a fração mássica de sólidos as receitas com a venda de furfural e glicose (etanol) são de US\$ 1,992 milhões. As quantidades não são inflacionadas. Desta forma, o

cálculo das receitas, referente às vendas de furfural e glicose (etanol) no 1º ano para a fração mássica de sólidos de 25% é:

Vendas de furfural e glicose (etanol) = US\$ 1,992 milhões

Fração da capacidade = 0,5

Ano = 1

Receitas = $1,992 \times 0,5 \times (1+0,02)^{1+2}$ = US\$1,0 milhões

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2):

Vendas de furfural e glicose (etanol) = US\$ 1,992 milhões

Fração da capacidade = 0,9

Ano = 2

Receitas = $1,992 \times 0,5 \times (1+0,02)^{2+2}$ = US\$1,79 milhões

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3):

Vendas de furfural e glicose (etanol) = US\$ 1,992 milhões

Fração da capacidade = 1

Ano = 3

Receitas = $1,992 \times 1 \times (1+0,02)^{3+2}$ = US\$1,99 milhões

Dessa forma, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano. Os resultados são mostrados nas tabelas 5.14e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

5.7.1.5- Custo total anual do produto (depreciação não incluída)

O custo total anual do produto para a fração mássica de sólidos de 15% foi de US\$ 2,756 milhões. As quantidades são inflacionadas no começo de todos os anos, pela taxa de

inflação do produto (TPC) que é igual 0,02. Desta forma, o cálculo do custo do produto total anual no 1º ano para a fração mássica de sólidos de 15% é:

Custo total anual do produto = US\$ 2,756 milhões

Custos variáveis = US\$ 1,586 milhões

Fração da capacidade = 0,5

Ano = 1

Taxa de inflação do produto = 0,02

Custo total anual do produto = $1,586 \times (1-0,5) - 2,756 \times (1+0,02)^{1+2} = -$ US\$ 2,09 milhões

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2)

Custo total anual do produto = US\$ 2,756 milhões

Custos variáveis = US\$ 1,586 milhões

Fração da capacidade = 0,9

Ano = 2

Taxa de inflação do produto = 0,02

Custo total anual do produto = $1,586 \times (1-0,9) - 2,756 \times (1+0,02)^{2+2} = -$ US\$ 2,81 milhões

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3)

Custo total anual do produto = US\$ 2,756 milhões

Custos variáveis = US\$ 1,586 milhões

Fração da capacidade = 1

Ano = 3

Taxa de inflação do produto = 0,02

Custo total anual do produto = $1,586 \times (1-1) - 2,756 \times (1+0,02)^{3+2} = -$ US\$ 3,05 milhões

Logo, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano. Os resultados são mostrados nas tabelas 5.14 e 5.15.

O custo total anual do produto para a fração mássica de sólidos de 25% foi de US\$ 2,551 milhões. As quantidades são inflacionadas no começo de todos os anos, pela taxa de

inflação do produto (TPC) que é igual 0,02. Desta forma, o cálculo do custo do produto total anual no 1º ano para a fração mássica de sólidos de 25% é:

Custo total anual do produto = US\$ 2,551 milhões

Custos variáveis = US\$ 1,442 milhões

Fração da capacidade = 0,5

Ano = 1

Taxa de inflação do produto = 0,02

Custo total anual do produto = $1,422 \times (1-0,5) - 2,551 \times (1+0,02)^{1+2} = -$ US\$ 1,95 milhões

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2)

Custo total anual do produto = US\$ 2,551 milhões

Custos variáveis = US\$ 1,422 milhões

Fração da capacidade = 0,9

Ano = 2

Taxa de inflação do produto = 0,02

Custo total anual do produto = $1,422 \times (1-0,9) - 2,551 \times (1+0,02)^{2+2} = -$ US\$ 2,61 milhões

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3)

Custo total anual do produto = US\$ 2,551 milhões

Custos variáveis = US\$ 1,422 milhões

Fração da capacidade = 1

Ano = 3

Taxa de inflação do produto = 0,02

Custo total anual do produto = $1,422 \times (1-1) - 2,551 \times (1+0,02)^{3+2} = -$ US\$ 2,82 milhões

Os resultados são mostrados nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

5.7.1.6- Depreciação anual

O método de depreciação usado foi o “*Modified Accelerated Cost Recovery System* (MARCS)”. PETERS et al. (2003) descreve o método MARCS. O fator de depreciação (f) é mostrado nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

5.7.1.7- Lucro bruto anual

O lucro bruto anual para a fração mássica de sólidos de 15% no 1º ano é:

Vendas anuais = US\$ 1,07 milhões

Custo total do produto total = US\$ 2,09

Custo do “start-up” (só no ano 1) = US\$ 0,14

Depreciação anual = US\$ 0,28

Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – custo “start-up” – depreciação anual

Lucro bruto anual = $1,07 - 2,09 - 0,14 - 0,28 = -US\$1,44$

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2)

Vendas anuais = US\$ 1,93 milhões

Custo total do produto total = US\$ 2,81

Depreciação anual = US\$ 0,45

Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – depreciação anual

Lucro bruto anual = $1,93 - 2,81 - 0,45 = -US\$1,34$

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3)

Vendas anuais = US\$ 2,14 milhões

Custo total do produto total = US\$ 3,05

Depreciação anual = US\$ 0,27

Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – depreciação anual

Lucro bruto anual = $2,14 - 3,05 - 0,27 = -US\$1,18$

Logo, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano.

O lucro bruto anual para a fração mássica de sólidos de 25% no 1º ano é:

Vendas anuais = US\$ 0,98 milhões

Custo total do produto total = US\$ 1,91

Custo do “start-up” (só no ano 1) = US\$ 0,11

Depreciação anual = US\$ 0,20

Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – custo “start-up” – depreciação anual

Lucro bruto anual = $0,98 - 1,91 - 0,11 - 0,20 = -US\$1,26$

Dessa forma, para o segundo ano (ano 2)

Vendas anuais = US\$ 1,72 milhões

Custo total do produto total = US\$ 2,51

Depreciação anual = US\$ 0,34

Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – depreciação anual

Lucro bruto anual = $1,72 - 2,51 - 0,34 = -US\$1,12$

Dessa forma, para o terceiro ano (ano 3)

Vendas anuais = US\$ 1,88 milhões

Custo total do produto total = US\$ 2,65

Depreciação anual = US\$ 0,20

Lucro bruto anual = vendas anuais – anual TPC – depreciação anual

Lucro bruto anual = $1,88 - 2,65 - 0,20 = -US\$0,98$

Logo, para o quarto, quinto, sexto, sétimo, oitavo, nono e décimo ano o cálculo é análogo ao feito para o terceiro ano. Os resultados são mostrados nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

5.7.1.8- Lucro líquido anual

O lucro líquido anual para a fração mássica de 15% no primeiro ano (ano 1) é:

Lucro bruto anual = -US\$ 1,44

Imposto de renda = 0,35

Como o lucro bruto anual é negativo, então não é possível incidir o imposto de renda.

Dessa forma, do segundo ano (ano 2) ao décimo ano (ano 10) observa-se que o lucro bruto anual é negativo. O mesmo observa-se para a fração mássica de sólidos de 25%. Os resultados são apresentados nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente.

Tabela 5.14: Fluxo de caixa para a fração mássica de sólidos de 15% e vazão de 6666 kg/h.

	ano	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	linha soma
1. terra, 10 ⁶ \$		0,00	0,00	0,00											0,00	0,00
2. investimento capital fixo, 10 ⁶ \$		-0,21	-0,50	-0,72												-1,426
3. Capital de giro, 10 ⁶ \$				-0,25											0,25	0,00
5. Investimento capital total, 10 ⁶ \$		-0,21	-0,50	-0,97												-1,68
6. investimento anual, 10 ⁶ \$					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7. Start-up cost, 10 ⁶ \$					-0,14											
8. taxa operacional/fração capac.					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
9. vendas anuais, 10 ⁶ \$					1,08	1,94	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	20,25
10. custo total anual produto, 10 ⁶ \$					-2,09	-2,82	-3,05	-3,11	-3,17	-3,24	-3,30	-3,37	-3,43	-3,50	-3,50	-31,08
11. fator depreciação anual, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058						
12. depreciação anual, 10 ⁶ /ano					0,29	0,46	0,27	0,16	0,16	0,08						1,43
13. lucro bruto anual, 10 ⁶ \$					-1,44	-1,34	-1,17	-1,12	-1,18	-1,16	-1,15	-1,21	-1,28	-1,35	-1,35	-12,40
14. lucro líquido anual, 10 ⁶ \$					-1,44	-1,34	-1,17	-1,12	-1,18	-1,16	-1,15	-1,21	-1,28	-1,35	-1,35	-12,40
15. fluxo caixa operacional anual, 10 ⁶ \$					-1,15	-0,88	-0,90	-0,96	-1,02	-1,08	-1,15	-1,21	-1,28	-1,35	-1,35	-10,97
16. fluxo de caixa total anual, 10 ⁶ \$	0,00	-0,21	-0,50	-0,97	-1,15	-0,88	-0,90	-0,96	-1,02	-1,08	-1,15	-1,21	-1,28	-1,35	-1,35	-12,65

Tabela 5.15: Fluxo de caixa para a fração mássica de 25% e vazão de 4000 kg/h.

	ano	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	linha soma
1. terra, 10 ⁶ \$			0,00	0,00	0,00										0,00	0,00
2. investimento capital fixo, 10 ⁶ \$			-0,16	-0,38	-0,55											-1,088
3. capital de giro, 10 ⁶ \$					-0,19										0,19	0,00
5. investimento capital total, 10 ⁶ \$			-0,16	-0,38	-0,74											-1,28
6. investimento anual, 10 ⁶ \$						0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7. custo start-up, 10 ⁶ \$					-0,11											
8. taxa operacional, fração capacid.					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
9. vendas anuais, 10 ⁶ \$					1,00	1,79	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	18,73
10. custo total produto anual, 10 ⁶ \$					-1,95	-2,61	-2,82	-2,87	-2,93	-2,99	-3,05	-3,11	-3,17	-3,24	-3,24	-28,73
11. fator depreciação anual, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058						
12. depreciação anual, 10 ⁶ /ano					0,22	0,35	0,21	0,13	0,13	0,06						1,09
13. lucro bruto anual, 10 ⁶ \$					-1,28	-1,16	-1,03	-1,01	-1,06	-1,06	-1,06	-1,12	-1,18	-1,24	-1,24	-11,20
14. lucro líquido anual, 10 ⁶ \$					-1,28	-1,16	-1,03	-1,01	-1,06	-1,06	-1,06	-1,12	-1,18	-1,24	-1,24	-11,20
15. fluxo de caixa operacional anual, 10 ⁶ \$					-1,07	-0,81	-0,82	-0,88	-0,94	-1,00	-1,06	-1,12	-1,18	-1,24	-1,24	-10,12
16. fluxo de caixa anual total, 10 ⁶ \$		0,00	-0,16	-0,38	-0,74	-1,07	-0,81	-0,82	-0,88	-0,94	-1,00	-1,06	-1,12	-1,18	-1,24	-11,40

5.7.1.9- Fluxo de caixa operacional anual

O fluxo de caixa operacional anual é obtido somando-se o lucro líquido anual com a depreciação. Como ambos têm valor negativo, o fluxo de caixa operacional anual também será negativo, tanto para a fração mássica de sólidos de 15% quanto para 25%. Os resultados foram mostrados nas tabelas 5.14 e 5.15 para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente. Para as condições operacionais estabelecidas nas Tabelas 4.8 e 4.9, para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, respectivamente, a planta de hidrólise ácida do bagaço de cana não é viável economicamente.

No entanto, se dobrarmos a vazão de alimentação de bagaço, as utilidades, a quantidade de ácido sulfúrico, furfural e glicose (etanol) são recalculados. Assim, a análise econômica é feita novamente para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%, nomeadas de caso 1 e caso 2, respectivamente.

5.7.2- Estudo da viabilidade econômica – casos 1 e 2

Como a vazão de alimentação de bagaço de cana dobra, as quantidades de ácido sulfúrico, água de resfriamento e processo, de furfural e glicose (etanol) também dobram para as frações mássicas de sólidos de 15 e 25%. No entanto, o custo total dos equipamentos não dobra, segundo a equação a seguir.

$$\frac{\text{Custo planta (dobrada)}}{\text{custo planta}} = \left[\frac{\text{fator A}}{\text{fator B}} \right]^n \Rightarrow \text{custo planta (dobrada)} = \text{custo planta} [2]^{0,6} \quad (5.7)$$

$$\text{custo planta (dobrada)} = \text{custo planta} \times 1,5$$

O valor de n para vários equipamentos é em torno de 0,6, o que é conhecido como **regra seis décimos**. Ou seja, o custo total dos equipamentos aumenta por um fator de 1,5.

Assim, o capital fixo investido, o custo do “start-up”, a taxa de operação anual e os fatores de depreciação não mudam. As receitas, custo total anual do produto, o lucro bruto anual, o lucro líquido anual e o fluxo de caixa operacional são recalculados seguindo os mesmos procedimentos dos itens 5.7.1.4, 5.7.1.5, 5.7.1.7, 5.7.1.8 e 5.7.1.9, respectivamente. Logo, os resultados do fluxo de caixa para os casos 1 e 2, são apresentados nas tabelas 5.16 e 5.17, respectivamente.

Tabela 5.16: Fluxo de caixa para a fração mássica de 15% e vazão de 13332 kg/h

	ano	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	linha soma
1. terra, 10 ⁶ \$			0,00	0,00	0,00										0,00	0,00
2. investimento capital fixo, 10 ⁶ \$			-0,21	-0,50	-0,72											-1,426
3. Capital de giro, 10 ⁶ \$					-0,25										0,25	0,00
5. Investimento capital total, 10 ⁶ \$			-0,21	-0,50	-0,97											-1,68
6. investimento anual, 10 ⁶ \$						0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7. Start-up cost, 10 ⁶ \$						-0,14										
8. taxa operacional fração capac.						0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
9. vendas anuais, 10 ⁶ \$						2,16	3,89	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	40,63
10. custo total anual produto, 10 ⁶ \$						-2,29	-3,16	-3,43	-3,50	-3,57	-3,64	-3,71	-3,79	-3,86	-3,94	-34,89
11. fator depreciação anual, 1/ano						0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058					
12. depreciação anual, 10 ⁶ \$/ano						0,29	0,46	0,27	0,16	0,16	0,08					1,43
13. lucro bruto anual, 10 ⁶ \$						-0,55	0,28	0,62	0,66	0,59	0,60	0,61	0,53	0,46	0,38	4,17
14. lucro líquido anual, 10 ⁶ \$						-0,55	0,18	0,40	0,43	0,38	0,39	0,40	0,35	0,30	0,25	2,51
15. fluxo caixa operacional anual, 10 ⁶ \$						-0,27	0,64	0,68	0,59	0,55	0,47	0,40	0,35	0,30	0,25	3,94
16. fluxo de caixa total anual, 10 ⁶ \$		0,00	-0,21	-0,50	-0,97	-0,27	0,64	0,68	0,59	0,55	0,47	0,40	0,35	0,30	0,25	2,26

Tabela 5.17: Fluxo de caixa para a fração mássica de sólidos de 25% e vazão de 8000 kg/h.

	ano	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	linha soma
1. terra, 10 ⁶ \$			0,00	0,00	0,00										0,00	0,00
2. investimento capital fixo, 10 ⁶ \$			-0,16	-0,38	-0,55											-1,088
3. capital de giro, 10 ⁶ \$					-0,19										0,19	0,00
5. investimento capital total, 10 ⁶ \$			-0,16	-0,38	-0,74											-1,28
6. investimento anual, 10 ⁶ \$						0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7. custo start-up, 10 ⁶ \$					-0,11											
8. taxa operacional, fração capacid.					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
9. vendas anuais, 10 ⁶ \$					1,99	3,59	3,98	3,98	3,98	3,98	3,98	3,98	3,98	3,98	3,98	37,45
10. custo total produto anual, 10 ⁶ \$					-2,06	-2,79	-3,03	-3,09	-3,15	-3,21	-3,28	-3,34	-3,41	-3,48	-3,48	-30,84
11. fator depreciação anual, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058						
12. depreciação anu., 10 ⁶ \$/ano					0,22	0,35	0,21	0,13	0,13	0,06						1,09
13. lucro bruto anual, 10 ⁶ \$					-0,40	0,44	0,75	0,77	0,71	0,71	0,71	0,64	0,58	0,51	0,51	5,42
14. lucro líquido anual, 10 ⁶ \$					-0,40	0,29	0,49	0,50	0,46	0,46	0,46	0,42	0,37	0,33	0,33	3,38
15. fluxo de caixa operacional anual, 10 ⁶ \$					-0,18	0,64	0,70	0,63	0,59	0,52	0,46	0,42	0,37	0,33	0,33	4,47
16. fluxo de caixa anual total, 10 ⁶ \$	0,00	-0,16	-0,38	-0,74	-0,18	0,64	0,70	0,63	0,59	0,52	0,46	0,42	0,37	0,33	0,33	3,19

Assim, para verificar a viabilidade econômica da planta de hidrólise ácida do bagaço de cana para os casos 1 e 2, as seguintes medidas de rentabilidade foram calculadas:

- retorno do investimento (%/ano)
- período de pagamento (anos)
- retorno líquido (milhões US\$)

O retorno do investimento, o período de pagamento e retorno líquido são medidas comumente usadas como uma avaliação rápida da rentabilidade. Essas medidas não consideram o valor do dinheiro no tempo.

As equações para o cálculo do retorno do investimento, período de pagamento e retorno líquido são representadas pelas equações 5.7, 5.8 e 5.9, respectivamente.

$$\text{retorno do investimento} = \frac{\text{lucro líquido anual}}{(\text{vida útil da planta}) \times (\text{investimento capital total})} \quad (5.8)$$

$$\text{período de pagamento} = \frac{(\text{capital fixo investido}) \times (\text{vida útil da planta})}{\text{fluxo de caixa operacional}} \quad (5.9)$$

$$\text{retorno líquido} = \frac{\text{lucro líquido anual}}{\text{vida útil da planta}} - (\text{investimento capital total}) \times (\text{taxa de desconto anual}) \quad (5.10)$$

Os resultados obtidos a partir das tabelas 5.16 e 5.17 para os casos 1 e 2, respectivamente, são apresentados na Tabela 5.18 a seguir.

Tabela 5.18: Medidas de rentabilidade para os casos 1 e 2.

Medidas rentabilidade	Fração mássica 15%
Retorno do investimento, %, ano	15,3
Período de pagamento, anos	3,6
Retorno líquido, milhões	0

Pelas medidas de rentabilidade mostradas na Tabela 5.18, a planta de hidrólise ácida de bagaço de cana para a fração mássica de sólidos de 15%, que é um valor conservador, é viável economicamente, pois o padrão dessas medidas, ou seja, o mínimo estabelecido pelo mercado financeiro é de 15% para o retorno de investimento, 3,6 anos para o período de pagamento e 0 para o retorno líquido (PETERS *et al.*, 2003). O mesmo é observado para a fração mássica de 25%.

Capítulo 6

“Nada é para sempre”.

6- Conclusão

O processo de hidrólise com ácido diluído (0,5 % peso), temperatura de 240 °C e tempo espacial de 30 s em reator de leito ascendente possibilita a obtenção de rendimento glicosídico da ordem de 75% e de furfural, um co-produto, da ordem de 50%. Assim, a produção de etanol tendo o furfural como co-produto é rentável. Apesar dos riscos operacionais de se trabalhar com altas temperaturas e pressões, pode-se considerar o processo de hidrólise da celulose com ácido diluído em leito ascendente como uma alternativa potencialmente interessante à produção de etanol a partir do bagaço de cana.

Quanto à análise econômica, procurou-se buscar uma forma de efetuar a compreensão do projeto da planta de hidrólise ácida de bagaço de cana de uma forma global, buscando interagir aspectos técnicos e econômicos.

A aplicação prática demonstrada nos subitens 5.7.1.1, 5.7.1.2, 5.7.1.3, 5.7.1.4, 5.7.1.5, 5.7.1.6, 5.7.1.7, 5.7.1.8 e 5.7.1.9, ilustram formas práticas e rápidas para estimar custos, aplicando recursos da matemática financeira para aproximá-los dos valores reais, necessários. Assim, a condição operacional da planta de hidrólise ácida de bagaço de cana após a avaliação econômica foi de 48 toneladas de bagaço (13332 kg/h) diariamente. O processo produz aproximadamente 2,042 milhões de kg de etanol e 1,47 milhões de kg de furfural anualmente. O investimento de capital fixo estimado foi de US\$ 1,388 milhões e de equipamento foi de US\$ 0,295 milhões. Isso gera um lucro bruto médio anual de US\$ 0,417 milhões e tem um fluxo de caixa operacional anual de US\$ 0,174 milhões. Essa análise sugere que a viabilidade econômica de produzir etanol e furfural a partir de bagaço de cana pode ser interessante para os investidores.

6.1- Sugestões para trabalhos futuros

Os seguintes tópicos são sugeridos para um próximo trabalho:

- Integração energética para as correntes do processo. Identificação de correntes quentes e frias. Projeto da rede de trocadores de calor associada ao projeto. Análise de Ponto Pinch.
- Investigação de alternativas para o sistema de separação (lignina, etc).
- Investigação da cinética heterogênea.
- Investigação de outro tipo de ácido (HCl, H_3PO_4 , etc)

Referências Bibliográficas

ABREU, J. C. N. *Modelagem e simulação de reator de leito expandido aplicado ao hidroprocessamento de óleos pesados e resíduos de destilação*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995, 85p. Tese (Mestrado).

Anuário Exame 2006-2007. Infraestrutura: Petróleo, gás e álcool. p.114. Novembro/2006.

BANERJEE R, PANDEY A. Bio-industrial application of sugarcane bagasse: A technological perspective. *International Sugar Journal*, 104: (1238), 64-70, 2002.

BASTOS, V. D. *Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias*. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, março, 2007.

BHANDARI, N., McDONALD, D. G., BAKHSHI, N. N. Kinetic studies of corn stover saccharification using sulfuric acid. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 26, p. 3220-327, 1984.

BIOMASS CONVERSIONS TEAM, 1996. *Design of a demonstration plant for the production of ethanol and furfural from wood using dilute acid hydrolysis*, Tennessee Valley Authority, Environmental Research Center, Muscle Shoals, AL.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de transporte*, 2ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004.

BUSINESS, W., SERVICES, T. *Furfural chemicals and biofuels from agriculture: A report for the rural industries research and development corporation*. Rural industries research and development corporation. no. 06/127. Project no. WBT-2A, 2006. 27p.

CANETTIERE, E.V. *Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto*. Guaratinguetá: Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, 2004, 146p.Tese (Doutorado).

CARBONELL, M. M. *Modelagem e simulação de reator fluidizado trifásico aplicado ao processo de hidroconversão de óleos pesados*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 174p.Tese (Mestrado).

CARRASCO, F., ROY, C. Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science Technology*, v. 26, p. 189-208, 1992.

CHURCH, J., WOOLDRIDGE, D. Continuous High-Solids acid hydrolysis of biomass in a 1,5 in. plug flow reactor . *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. v. 20, n.2, p.371-378, 1981.

EINSTEIN, A. *Annalen Der Physik*, v. 19, 289, 1906; *ibid*, v. 34, 1911.

EKEN-SARAÇOKU, N., FERDA, D., DILMA, G., ÇAVSUOGLU, H. A comparative kinetic study of acidic hemicellulose hydrolysis in corn cob and sunflower seed hull. *Bioresource Technology*, v. 65, p. 29-33, 1998.

FAGAN, R. D., GRETHLEIN, H. E., CONVERSE, A. O. PORTEOUS, A. kinetics of the acid hydrolysis of cellulose found in paper refuse. *Environmental Science & Technology*, v. 5, n. 6, p. 545, 1971.

FENGEL, D., WEGENER, G., *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlín: Walter de Gruyter, 1984.

FRANZIDIS, J. P., PORTEOUS, A., ANDERSON, J. The acid hydrolysis of cellulose in refuse in a continuous reactor. *Conservation & Recycling*, v. 5, n. 4, 215-225, 1982.

GAMSE, T., MARR, R., FRTOSCHL, F. SIEBENHOFER, M. Extraction of furfural with carbon dioxide, *Separation Science Technology*. v. 32, p. 355-371, 1997.

GEREZ, J.C.C.; GEREZ, M.C.A.; MILLER, J. Process and installation for obtaining ethanol by the continuous acid hydrolysis of cellulosic materials, United States Patent, n. 4529699, 1985.

GRAHAM, A. L. On the viscosity of suspensions of solid spheres. *Applied Science Resource*, v. 37, p. 275-286, 1981.

GRETHLEIN, H. E., CONVERSE, A.O. Kinetics of acid hydrolysis of corn stover. International Symposium on Ethanol from Biomass, Winnipeg, 1982.

GUHA, B.K., TITCHNER, A.L. Acid hydrolysis of wood. Report no. 56, New Zealand Energy Research and Development Committee, January, 1981.

HARRIS, E. E. Wood hydrolysis. In *Wood Chemistry*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1952.

HON, D.N.S., SHIRAISHI, N. *Wood and cellulosic chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991, 1020 p.

INOVAÇÃO UNICAMP. “Pré Tratamento e Hidrólise”.30.01.2007. III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise para produção de etanol. Disponível em: http://www.inovacao.unicamp.br/etanol/report/docs-IIIworkshop_hidrolise.php. Acesso em: 21.05.2007 (2007).

KARR W.E., GUTIERREZ, C.V., KINOSHITA, C.M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. *Biomass & Bioenergy*, 14: (3), 277-287, 1998.

KAYLEN, M., DYNE, D.L.V., CHOI, Y.S, BLASÉ, M. Economic feasibility of producing ethanol from lignocellulosic feedstocks. *Bioresource Technology*. v. 72, p. 19-32, 2000.

KIM, S. B., LEE, Y. Y. Kinetics in acid-catalyzed hydrolysis of hardwood hemicellulose. *Biotechnology Bioengineering Symposium*, v. 17, p. 71-84, 1987.

KIM, S, B., YUM, D. M. PARKS, S. C. Ste-change variation of acid concentration in a percolation reactor for hydrolysis of hardwood hemicellulose. *Bioresource Technology*, v. 72, p. 289-294, 2000.

KOBAYASHI, T., SAKAI, Y. *Bulletin Agricultural Chemical Society Japan*. v. 20, p. 1-7, 1956.

KRIEGER, I. M., DOUGHERTY, T. J., *Transactions of Society Rheology*, v. 3, 137-152, 1959.

LAVARACK, B.P., GRIFFIN, G.J., RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and Bioenergy*. v. 23, p. 367-380, 2002.

LEE, Y.Y., CHEN, R., TORGET, R. Kinetic and Modeling Investigation on Two-Stage Reverse-Flow Reactor as Applied to Dilute-Acid Pretreatment of Agricultural Residues. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 57/58, p.133-146, 1996.

LEE, Y.Y., WU,Z., TORGET, R.W. Modeling of countercurrent shrinking-bed reactor in dilute-acid total hydrolysis of lignocelulosic biomass. *Biosource Technology*. v. 71, p.29-39, 2000.

LEE, Y.Y., XIANG, Q., PETTERSON, P.O., TORGET, R.W. Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of α -Cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 105-108, p. 505-514, 2003.

LEE, Y.Y., XIANG, Q., TORGET, R.W. Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 113-116, p. 1127-1138, 2004.

LEVA, M. *Fluidização*. McGraw-Hill, New York (1959).

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas. Cinética química aplicada*. São Paulo: Edgard Blucher, 3^a edição, v.1, 1988, 211p.

MACEDO, I. C., NOGUEIRA, L. A. H. *Cadernos do Núcleo de Assuntos Estratégicos*. 2005. Seção 2: Avaliação da Expansão da Produção de Etanol no Brasil, p.141.

MACHADO, G.O. *Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada*. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2000, 113p. Dissertação (mestrado).

MALONEY, M. T., CHAMPMAN, T. W., BAKER, A. J. Dilute acid hydrolysis of paper birch: Kinetic study of xylan and acetyl-group hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*. V. 27, p. 355-361, 1985.

MASSARANI, G. *Fluidodinâmica em sistemas particulados*. Rio de Janeiro: MC Graw-Hill do Brasil, 2001, 147 p.

McKIBBINS, S.W., HARRIS, J.F., SAEMAN, J.F., NEIL, W.R. Kinetics of acid catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and levulinic acid. *Forest Products Journal*, v. 12, p. 17, 1962.

MONEY, M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, v. 6, p. 162-170, 1952.

MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J.; TORRAS, C.; FARRIOL, X. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production, *Biomass and Bioenergy*, 22, p. 295-304, 2002.

NEBRA, S.A. *Secagem pneumática de bagaço de cana*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1985,121p.Tese (Doutorado).

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 98, p. 49-58, 2002.

NIEVES, R., *Enzyme based biomass to ethanol Technology: an update*, NREL International Development Seminar on Fuel Ethanol, Washington DC, 2001.

Olivério, J.L. Comunicação ao CGEE. Codistil-Dedini, 2004.

PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., WEST, R. E.W. *Plant design and economics for chemical engineers*: 5^a ed., MC Graw-Hill, 2003, 988 p.

PETTERSON, P.O., TORGET, R.W., EKLUND, R., XIANG, Q., LEE, Y.Y., ZACCHI, G. Simplistic Modeling Approach to Heterogeneous Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose Microcrystallites. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 105-108, p. 451-455, 2003.

PONCE, N., FRIEDMAN, P., LEAL, D. Geometric properties and density of bagasse particles. *International Sugar Journal*. v. 85, n. 1018, p. 291-295, 1983.

RANGANATHAN, S., McDONALD, D. G., BAKHSHI, N. N. Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 63, p. 840-844, 1985.

RASUL, M.G., RUDOLPH, V., CARSKY, M. Physical properties of bagasse. *Fuel*. v. 78, p. 905-910, 1999.

ROCHA, G.J.M. *Deslignificação de bagaço de cana de açúcar assistida por oxigênio*. Campinas: Instituto de Química de São Carlos-USP, 2000, 136p. Tese (Doutorado).

ROY MOULIK, S.K., KHANDELWAL, P.K. Recovery of furfural from the prehydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass Bioenergy* v.2, p. 295-304, 1989.

SAEMAN, J. F. Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.37, n.1, p. 43-52, January 1945.

SAEMAN, J.F., ROOT, D.F., HARRIS, J.F. Kinetics of the Acid-Catalyzed Conversion of Xylose to Furfural. *Forest Products Journal*. p. 158-165, May, 1959.

TORGET, R. W., XIANG, Q., LEE, Y.Y. Kinetic of Glucose Decomposition During Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 113-116, p. 1127-1138, 2004.

THOMPSON, D.R., GRETHLEIN, H.E. Design and Evaluation of a Plug Flow Reactor for Acid Hydrolysis of Cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. v. 18, no. 3, p. 166-169, 1979.

TORRES, M.R., ABATZOGLOU, N. CHORNET, E. Consideraciones Cinéticas sobre la Hidrólisis Ácida de la Celulosa: Influencia de distintos parámetros sobre la conversión y la selectividad. *Afinidad*, XLII, p. 305--311, Mayo-Junio, 1985.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W.B., SHAUWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis, and design of chemical processes*. 1^a ed., New Jersey, Prentice Hall, 987p, 1998.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W.B., SHAUWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis, and design of chemical processes*. 2^a ed., New Jersey, Prentice Hall, 987p, 2003.

WIN, D.T., Furfural – gold from garbage. *AU Journal Technology*. v. 8, no.4, p.185-190, 2005.

WITTCOFF, H. A., REUBEN, B. G. *Industrial organic chemicals*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996, 531 p.

WYMAN, C.E., JACOBSEN, S.E. Cellulose and hemicellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 84-86, p.81-96, 2000.

UNISimTM Design RTO Honeywell, 2006.

VÁSQUEZ, M., AGUILAR, R., RAMÍREZ, J.A., GARROTE, G. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*. v. 55, p. 309-318, 2002.

VEERARAGHAVAN, S., CHAMBERS, R. P., MYLES, M., LEE, Y. A. Kinetic model and reactor development in hemicellulose hydrolysis. American Institute Chemical Engineers National Meeting, Orlando, USA, 1982.