



JULIANA QUEIROZ ALBARELLI

**“PRODUÇÃO DE AÇÚCAR E ETANOL DE PRIMEIRA E
SEGUNDA GERAÇÃO: SIMULAÇÃO, INTEGRAÇÃO
ENERGÉTICA E ANÁLISE ECONÔMICA”**

CAMPINAS
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

JULIANA QUEIROZ ALBARELLI

**“PRODUÇÃO DE AÇÚCAR E ETANOL DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO:
SIMULAÇÃO, INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA E ANÁLISE ECONÔMICA”**

Orientador : Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

Coorientador: Prof. Dr. Adriano Viana Ensinas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA JULIANA QUEIROZ ALBARELLI, E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MARIA APARECIDA SILVA.**



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva
Orientador

**CAMPINAS
2013**

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

AL13p Albarelli, Juliana Queiroz
Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda
geração: simulação, integração energética e análise
econômica / Juliana Queiroz Albarelli. --Campinas, SP:
[s.n.], 2013.

Orientador: Maria Aparecida Silva
Coorientador: Adriano Viana Ensinas.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Açúcar - Usinas. 2. Água - Uso. 3. Energia -
Indústrias. 4. Bioetanol. 5. Hidrólise enzimática. I.
Silva, Maria Aparecida, 1955-. II. Ensinas, Adriano
Viana . III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Sugar and ethanol production of first and second generation:
simulation, energy integration and economic analysis

Palavras-chave em Inglês: Sugar mills, Water consumption, Energy - Industrial,
Bioethanol, Enzymatic hydrolysis

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles, Antonio M. F. L. J.
Bonomi, Boutros F. Sarrouh, Marcelo Modesto da Silva

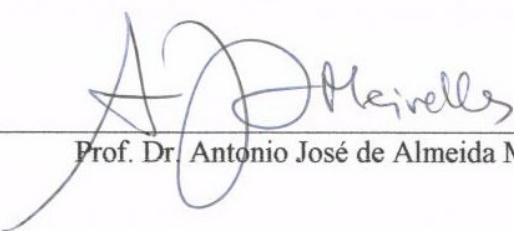
Data da defesa: 11-03-2013

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

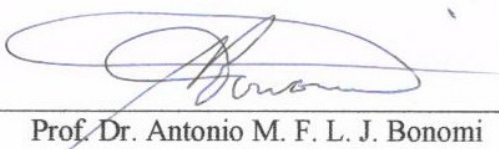
Tese de Doutorado defendida por Juliana Queiroz Albarelli e aprovada em 11 de Março de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



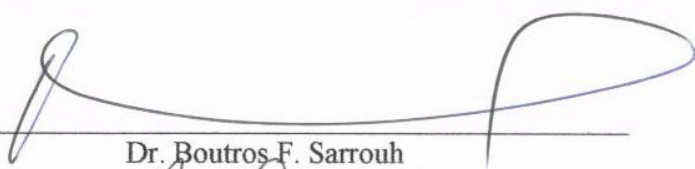
Profa. Dra. Maria Aparecida Silva - Orientador



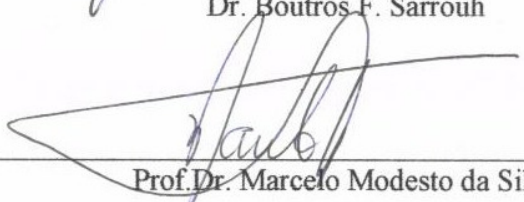
Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles



Prof. Dr. Antonio M. F. L. J. Bonomi



Dr. Boutros F. Sarrouh



Prof. Dr. Marcelo Modesto da Silva

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Aparecida Silva e ao Prof. Dr. Adriano V. Ensinas por essa oportunidade única de aprendizagem, sempre elevando o grau de exigência, permitindo que esta tese superasse as minhas expectativas. Agradeço também aos professores pela amizade e apoio em todos os momentos.

À minha família e amigos pelo apoio incondicional e incentivo em todos os desafios enfrentados. Em especial ao meu marido, pelas longas horas de conversa e “consultorias” acadêmicas, e ao meu filho, por ter mudado minha visão de mundo no meio deste trabalho.

Ao Convênio Unicamp-Shell Brasil Petróleo Ltda. pelo apoio financeiro concedido.

*“Quando a gente acha que tem todas as respostas,
vem a vida e muda todas as perguntas ...”*

Luis Fernando Veríssimo

RESUMO

Nesta tese, utilizou-se o simulador comercial Aspen Plus[®] para simular o processo de produção conjunta de açúcar, etanol e eletricidade em uma usina convencional e a produção de etanol e eletricidade em uma destilaria autônoma. A integração dos processos e diferentes usos para o bagaço excedente foram estudados. Foram avaliadas modificações nos processos convencionais para aumentar a produção de eletricidade e a produção de etanol de segunda geração, utilizando como matéria prima o bagaço ou fração fina do bagaço composta por células de parênquima (fração-P). Os casos estudados também foram avaliados economicamente e quanto à captação de água, propondo alternativas para minimização desta. Os resultados indicaram que a integração energética dos processos convencionais minimizou a quantidade de vapor necessária, disponibilizando uma maior quantidade de bagaço para outros usos. O uso do bagaço excedente, em conjunto com a palha, como combustível em um sistema de cogeração com a instalação de uma turbina de condensação, permitiu o aumento da eletricidade disponível em 244%, quando utilizada a maior quantidade de palha admitida para o caso estudado para a destilaria autônoma. Os casos que estudaram a fração-P apresentaram maior produção de energia elétrica e produção de etanol/t material lignocelulósico do que os casos de segunda geração a partir do bagaço. Todos os casos apresentaram captação de água superior à permitida no Estado de São Paulo, 1 m³/t de cana de açúcar, sendo desta forma considerada a concentração da vinhaça e o aproveitamento, após tratamento, da água de lavagem do material pré-tratado, para os casos de segunda geração. A análise econômica mostrou que é possível aumentar a lucratividade dos processos convencionais, a longo prazo, com modificações no sistema de cogeração resultando em pouca alteração no tempo de retorno do investimento. O uso da fração-P para produção de etanol de segunda geração, tendo como pré-tratamento LHW e utilizando custo baixo para as enzimas, se apresentou igualmente atrativo, do ponto de vista econômico, ao melhor caso estudado de modificações no sistema de cogeração. Menores tempo de retorno, rentabilidade do investimento e lucratividade, a longo prazo, foram encontrados para os casos que consideraram a produção conjunta de açúcar e etanol. A viabilidade econômica dos processos de segunda geração apresentou-se altamente dependente do custo das enzimas.

Palavras-chave: Usina sucroalcooleira, simulação, integração energética, consumo de água, análise econômica.

ABSTRACT

In this thesis, the commercial simulator Aspen Plus[®] was used to simulate the conventional mill producing sugar, ethanol and electricity and the autonomous distillery producing ethanol and electricity. The integration of processes and different uses for the surplus bagasse were studied. It was evaluated changes in conventional processes to increase electricity production and the production of second generation ethanol using bagasse or bagasse fine fraction composed by parenchyma cells (fraction-P). The cases were economically evaluated and water uptake was analyzed, alternatives were proposed to its minimization. The results indicated that the energy integration of the conventional processes minimized the amount of steam, it provided a larger amount of bagasse for other uses. The use of bagasse, together with sugarcane-trash, as a fuel to the cogeneration system considering the installation of a condensation turbine led to an increase of 244% in the available electricity when using a the higher amount of sugarcane-trash studied for the autonomous distillery. The cases that studied the P-fraction showed higher production of electricity and ethanol/t lignocellulosic material than the cases of second generation that used bagasse. All cases presented water uptake higher than allowed in the state of São Paulo, 1 m³/t de sugarcane, therefore, it was considered the concentration of vinasse and recovery of wash water from the pre-treated material, for the second generation cases. The economic analysis showed that it is possible to increase the profitability of the conventional processes, in the long term, with changes in the cogeneration system resulting in little change in the payback time of the investment. The use of P-fraction for production of second generation ethanol, with the LHW pretreatment and considered low cost of the enzymes, was equally attractive, from an economic point of view, to the best studied case of changes in the cogeneration system. Lower payback time, return on the investment and long-term profitability were found for cases that considered the joint production of sugar and ethanol. The economic viability of the second generation process presented itself highly dependent to the enzyme cost.

Keywords: Sugarcane mill, simulation, energy integration, water consumption, economic analysis.

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Produção de açúcar e etanol no Brasil.....	5
2.2 Processo de produção de açúcar e etanol: informações gerais e dados industriais	6
2.2.1 Chegada da cana à usina: etapas de limpeza, extração e tratamento físico.	8
2.2.2 Tratamento químico do caldo para produção de açúcar e etanol	10
2.2.3 Etapa de concentração para produção de açúcar e etanol.....	11
2.2.4 Fermentação	11
2.2.5 Destilação e desidratação	14
2.2.6 Cozimento e cristalização do açúcar	17
2.2.7 Secagem do açúcar	18
2.2.8 Geração de energia na indústria sucroalcooleira	18
2.3 Produção de etanol em destilarias autônomas	20
2.4 Inovação na indústria sucroalcooleira	20
2.5 Aspectos ambientais relacionados à indústria sucroalcooleira.....	22
2.5.1 Resíduos gerados no processo: usos e possíveis aplicações.....	22
2.5.2 Captação e consumo de água no processo de produção de açúcar e/ou etanol	24
2.6 Produção de etanol de segunda geração	27
2.6.1 Bagaço para produção de etanol.....	35
2.7 Uso de ferramentas de engenharia de processos no setor sucroalcooleiro	40
2.7.1 Simulação e integração de processos	40
2.7.2 Simulação e otimização da produção convencional de açúcar e etanol	43

2.7.3 Produção de etanol de segunda geração	53
2.7.4 Considerações sobre simulação e integração de processos no setor	61
CAPÍTULO 3 - SIMULAÇÃO E FERRAMENTAS DE ANÁLISE	63
3.1 Definição dos parâmetros iniciais para simulação no software Aspen Plus®	65
3.1.1 Definição dos modelos termodinâmicos	65
3.1.2 Representação no simulador dos componentes químicos envolvidos nos processos... ..	67
3.1.3 Definição da corrente de entrada de cana de açúcar.....	69
3.2 Simulação do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma	70
3.3 Simulação do processo de produção conjunta de açúcar e etanol	90
3.4 Simulação dos casos estudados para a destilaria autônoma e para a produção conjunta	97
3.4.1 Simulação da instalação de uma turbina de condensação	100
3.4.2 Simulação da utilização da palha da cana como combustível	101
3.4.3 Simulação dos processos de produção de etanol de segunda geração.....	104
3.4.4 Simulação dos processos de recuperação de água a partir da vinhaça	113
3.5 Ferramentas utilizadas para a análise dos processos	114
3.5.1 Integração energética.....	114
3.5.2 Análise do consumo de água	117
3.5.3 Análise econômica.....	120
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	131
4.1 Estudo dos processos convencionais de produção de açúcar e/ou etanol.....	131
4.2 Integração energética dos processos convencionais	135
4.3 Avaliação de modificações no sistema de cogeração dos processos convencionais	142
4.3.1 Análise do consumo e captação de água	144
4.3.2 Análise econômica.....	147
4.4 Avaliação de processos de produção de etanol de segunda geração integrados aos processos convencionais	152
4.4.1 Análise do consumo e captação de água	160
4.4.2 Análise econômica.....	165
CAPITULO 5 - CONCLUSÕES.....	175
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	178

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
APÊNDICE A - Fluxogramas de simulação	199
APÊNDICE B - Sequência de cálculo para determinação do poder calorífico inferior	209
APÊNDICE C - Equipamentos considerados na análise econômica	211
APÊNDICE D - Definição dos valores utilizados para o custo da enzima	213

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Evolução da produção nacional de açúcar e etanol nos últimos anos.....	6
Figura 2.2	Principais etapas de produção de açúcar e etanol em uma usina convencional.....	7
Figura 2.3	Sequência das reações enzimáticas para a fermentação alcoólica.....	13
Figura 2.4	Esquema simplificado das colunas utilizadas na etapa de destilação para obtenção de etanol hidratado.....	15
Figura 2.5	Zoneamento agroambiental para o setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo proposto pela secretaria do meio ambiente (SMA).....	25
Figura 2.6	Cinco principais etapas para produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos.....	28
Figura 2.7	Modelo da parede celular mostrando o efeito geral do pH na solubilização da hemicelulose e lignina.....	29
Figura 2.8	Tecnologias disponíveis para a integração do processo de produção de etanol de segunda geração durante as etapas hidrólise e fermentação.....	34
Figura 2.9	Dispersão granulométrica do bagaço de acordo com a tecnologia de extração do caldo adotada.....	37
Figura 3.1	Diagrama de blocos das etapas de simulação e análise realizadas neste estudo...	64
Figura 3.2	Elevação da temperatura de ebulição da mistura sacarose-água.....	66
Figura 3.3	Diagrama de blocos do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma adotado para realização da simulação.....	71
Figura 3.4	Fluxograma das etapas de limpeza da cana, extração e tratamento físico do caldo.....	73
Figura 3.5	Representação do tratamento químico do caldo para produção de etanol.....	74
Figura 3.6	Representação das operações de separação do lodo na etapa de tratamento químico do caldo.....	75
Figura 3.7	Fluxograma da etapa de concentração do caldo representando o primeiro efeito do evaporador de múltiplo efeito.....	77
Figura 3.8	Fluxograma da etapa de fermentação.....	80
Figura 3.9	Fluxograma da etapa de destilação para obtenção de etanol hidratado.....	83

Figura 3.10	Fluxograma da etapa de desidratação do etanol por destilação extrativa com monoetilenoglicol para obtenção de etanol anidro.....	86
Figura 3.11	Fluxograma representando a caldeira de combustão.....	87
Figura 3.12	Fluxograma da etapa de cogeração.....	89
Figura 3.13	Diagrama de blocos do processo de produção de açúcar e etanol adotado para realização da simulação.....	90
Figura 3.14	Fluxograma da etapa de tratamento químico do caldo para produção de açúcar.....	91
Figura 3.15	Fluxograma da etapa de cozimento e cristalização do açúcar.....	94
Figura 3.16	Fluxograma da etapa de secagem do açúcar.....	96
Figura 3.17	Casos estudados junto aos processos convencionais de produção de açúcar e/ou etanol.....	98
Figura 3.18	Processo de cogeração após a adição da turbina de condensação.....	101
Figura 3.19	Simulação do uso da palha como combustível para o sistema de cogeração.....	102
Figura 3.20	Diagrama de blocos referente aos processos estudados para a produção de etanol a partir do bagaço.....	104
Figura 3.21	Diagrama de blocos referente aos processos estudados para a produção de etanol a partir da fração-P.....	105
Figura 3.22	Diagrama de blocos do processo de hidrólise supercrítica.....	110
Figura 3.23	Fluxograma da concentração da vinhaça através de um processo de microfiltração seguida da nanofiltração.....	114
Figura 4.1	Curvas compostas para o estudo de integração energética da destilaria autônoma	137
Figura 4.2	Curvas compostas com temperatura deslocada para o estudo de integração energética da destilaria autônoma.....	138
Figura 4.3	Grande curva composta para o estudo de integração energética da destilaria autônoma.....	138
Figura 4.4	Curvas compostas para o estudo de integração energética da produção conjunta..	139
Figura 4.5	Curvas compostas com temperatura corrigida para o estudo de integração energética da produção conjunta.....	139

Figura 4.6	Grande curva composta para o estudo de integração energética da produção conjunta de açúcar e etanol.....	140
Figura 4.7	Eletricidade disponível para venda nos casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados.....	143
Figura 4.8	Análise de sensibilidade em relação ao preço da energia elétrica para os casos de produção de açúcar e etanol de primeira geração.....	150
Figura 4.9	Análise de sensibilidade em relação ao aumento no investimento do sistema de cogeração para os casos de produção de açúcar e etanol de primeira geração.....	151
Figura 4.10	Produção de etanol e eletricidade disponível para venda para os casos de segunda geração estudados para a destilaria autônoma.....	159
Figura 4.11	VPL e IRR para os melhores casos estudados e para os processos convencionais.	168
Figura 4.12	Análise de sensibilidade em relação ao aumento no investimento do sistema de cogeração para os casos de produção de etanol de segunda geração.....	169
Figura 4.13	Análise de sensibilidade em relação ao preço da enzima para os casos de segunda geração estudados.....	170
Figura 4.14	Análise de sensibilidade em relação à concentração de enzima para os casos de segunda geração estudados.....	172
Figura A1	Fluxograma completo da etapa de evaporação do processo de produção de etanol de primeira geração.....	199
Figura A2	Fluxograma completo do processo de tratamento químico para produção de açúcar.....	200
Figura A3	Fluxograma de simulação da etapa de secagem do bagaço para separação da fração-P (Casos 6, 7 e 8).....	201
Figura A4	Fluxograma do processo de produção de etanol a partir do bagaço utilizando pré-tratamento de explosão a vapor e hidrólise enzimática (Caso 3).....	202
Figura A5	Fluxograma do processo de produção de etanol a partir do bagaço utilizando pré-tratamento de LHW e hidrólise enzimática (Caso 4).....	203
Figura A6	Fluxograma do processo de produção de etanol a partir do bagaço utilizando pré-tratamento de LHW (Caso 5).....	204
Figura A7	Fluxograma do processo de produção de etanol a partir do bagaço utilizando hidrólise supercrítica (Caso 5).....	205

Figura A8	Fluxograma do processo de produção de etanol a partir da fração-P utilizando pré-tratamento de explosão a vapor e hidrólise enzimática (Caso 7).....	206
Figura A9	Fluxograma do processo de produção de etanol a partir da fração-P utilizando pré-tratamento de LHW e hidrólise enzimática (Caso 8).....	207
Figura A10	Tabela sobre custos e preços adotados na análise econômica extraída de Dias et al. (2011b)	214
Figura A11	Processo de produção da celulase considerado no estudo de Klein-Marcuschamer et al. (2012)	216

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição média da cana de açúcar ao chegar à usina.....	9
Tabela 2.2	Classificação da cana de açúcar de acordo com a quantidade de impurezas presentes na chegada à usina.....	9
Tabela 2.3	Alguns avanços propostos para melhoria do processo tradicional de produção de açúcar e etanol a partir da cana de açúcar.....	21
Tabela 2.4	Resíduos formados no processo de produção de açúcar e etanol.....	22
Tabela 2.5	Algumas propostas de aproveitamento dos resíduos gerados no processo de produção de açúcar e etanol.....	24
Tabela 2.6	Processos sendo estudados para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos.....	30
Tabela 2.7	Representação do equilíbrio líquido-vapor de diferentes sistemas binários utilizando os modelos UNIQUAC e NRTL.....	43
Tabela 2.8	Parâmetros de interação binária água-sacarose para o método base UNIQUAC.....	44
Tabela 2.9	Integração térmica no processo de produção de açúcar e etanol.....	50
Tabela 2.10	Principais resultados da simulação do processo de produção de etanol de segunda geração.....	59
Tabela 2.11	Estudos sobre a simulação da produção de biocombustíveis integrada à produção de etanol e/ou açúcar convencional.....	60
Tabela 3.1	Parâmetros de interação binária água-sacarose para o método base UNIQUAC.....	66
Tabela 3.2	Especificação dos componentes envolvidos no processo.....	68
Tabela 3.3	Principais características do componente levedura especificadas no simulador.....	69
Tabela 3.4	Composição da cana de açúcar estudada para realização da simulação.....	70
Tabela 3.5	Principais dados considerados para simulação das etapas de limpeza, extração e tratamento físico do caldo.....	74

Tabela 3.6	Principais dados especificados para simulação da etapa de tratamento químico do caldo para produção de etanol.....	76
Tabela 3.7	Parâmetros utilizados na simulação da etapa de concentração do caldo.....	78
Tabela 3.8	Principais dados especificados para simulação da etapa de concentração do caldo.....	78
Tabela 3.9	Reações envolvidas na etapa de fermentação.....	79
Tabela 3.10	Valores de conversão adotados para produção de etanol e sub-produtos.....	81
Tabela 3.11	Principais dados especificados para simulação da fermentação.....	82
Tabela 3.12	Especificação das colunas utilizadas na etapa de destilação para obtenção de etanol hidratado.....	84
Tabela 3.13	Principais dados especificados para simulação da etapa de destilação.....	85
Tabela 3.14	Especificação das colunas utilizadas na etapa de desidratação para obtenção de etanol anidro.....	86
Tabela 3.15	Principais dados especificados para simulação da etapa de desidratação.....	87
Tabela 3.16	Reações consideradas para a combustão do bagaço de cana de açúcar.....	88
Tabela 3.17	Principais dados especificados para simulação do sistema de cogeração.....	89
Tabela 3.18	Reações envolvidas na etapa de tratamento químico do caldo para produção de açúcar.....	92
Tabela 3.19	Principais dados especificados para simulação do tratamento químico do caldo para produção de açúcar.....	93
Tabela 3.20	Principais dados especificados para simulação da etapa de cozimento e cristalização do açúcar.....	95
Tabela 3.21	Principais dados especificados para simulação da secagem do açúcar.....	96
Tabela 3.22	Diferentes casos estudados para produção de eletricidade e/ou etanol de segunda geração.....	98
Tabela 3.23	Resumo das diferentes tecnologias assumidas nos casos estudados para produção de eletricidade e/ou etanol de segunda geração.....	99
Tabela 3.24	Especificação para a turbina de condensação.....	101
Tabela 3.25	Principais dados considerados para o estudo da queima da palha.....	102

Tabela 3.26	Parâmetros utilizados para a simulação da preparação da palha antes da queima.....	103
Tabela 3.27	Consumo de energia na preparação da palha.....	103
Tabela 3.28	Principais parâmetros utilizados para simulação dos processos de produção de etanol de segunda geração.....	106
Tabela 3.29	Composição da fração-P considerada na simulação.....	109
Tabela 3.30	Parâmetros utilizados na simulação da etapa de concentração do hidrolisado.	111
Tabela 3.31	Poder calorífico inferior (PCI) dos combustíveis considerados na simulação.....	112
Tabela 3.32	Consumo de energia elétrica para os principais equipamentos envolvendo o preparo do bagaço e o processo de segunda geração.....	113
Tabela 3.33	Principais dados da concentração da vinhaça através de um processo de microfiltração seguida da nanofiltração.....	114
Tabela 3.34	Fluxos considerados para integração energética para cada caso estudado.....	115
Tabela 3.35	Dados utilizados para determinação do consumo de água.....	118
Tabela 3.36	Circuitos fechados e possibilidade de reuso de água sem prévio tratamento.....	119
Tabela 3.37	Correntes de resíduos líquidos gerado nos processos estudados.....	120
Tabela 3.38	Dados de custo para instalação do processo de produção de etanol de primeira geração processando 500 t de cana/h da empresa Dedini em 2009....	122
Tabela 3.39	Cálculo do investimento global do projeto através de fatores de multiplicação.....	124
Tabela 3.40	Custo de operação do processo.....	126
Tabela 3.41	Custo das principais matérias primas envolvidas no processo.....	126
Tabela 3.42	Custo com mão de obra para operação do processo.....	127
Tabela 3.43	Preço médio de venda dos produtos etanol, eletricidade e açúcar.....	127
Tabela 3.44	Principais parâmetros utilizados na análise de lucratividade do investimento.	128
Tabela 3.45	Valores estudados na análise de sensibilidade.....	129

Tabela 4.1	Resultados da simulação obtidos para a produção de açúcar, etanol e eletricidade para a destilaria autônoma e para a produção conjunta.....	131
Tabela 4.2	Resultado da simulação para os principais resíduos gerados no processo.....	132
Tabela 4.3	Comparação dos dados obtidos na simulação com os dados disponíveis na literatura a respeito da vazão de resíduos no processo.....	132
Tabela 4.4	Consumo de produtos para produção de açúcar e etanol.....	133
Tabela 4.5	Composição das correntes obtidas na simulação para os produtos intermediários vinho delevedurado e melaço.....	134
Tabela 4.6	Bagaço produzido e consumido em cada cenário de simulação.....	135
Tabela 4.7	Resultados da integração energética dos processos convencionais.....	141
Tabela 4.8	Consumo de água para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados.....	144
Tabela 4.9	Reuso e captação de água necessária para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados.....	145
Tabela 4.10	Concentração da vinhaça utilizando um evaporador múltiplo efeito para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados.....	146
Tabela 4.11	Investimento para instalação dos casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados.....	148
Tabela 4.12	Resultados da análise econômica para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados.....	149
Tabela 4.13	Consumo de vapor para os Casos 3, 4 e 5.....	153
Tabela 4.14	Produção de etanol para a destilaria autônoma e Casos 3, 4 e 5.....	154
Tabela 4.15	Consumo de vapor para os Casos 6, 7 e 8.....	157
Tabela 4.16	Produção de etanol para a destilaria autônoma e Casos 6, 7 e 8.....	158
Tabela 4.17	Produção conjunta de açúcar e etanol de primeira e segunda geração.....	159
Tabela 4.18	Consumo de água para os casos envolvendo processos de segunda geração....	161
Tabela 4.19	Reuso e captação de água necessária para os casos envolvendo processos de segunda geração.....	162

Tabela 4.20	Impacto do reuso da água de lavagem do material pré-tratado na captação de água para os casos envolvendo processos de segunda geração.....	163
Tabela 4.21	Concentração da vinhaça utilizando um evaporador múltiplo efeito para os casos envolvendo processos de segunda geração.....	164
Tabela 4.22	Investimento para instalação dos casos envolvendo processos de segunda geração.....	166
Tabela 4.23	Resultados da análise econômica para os casos envolvendo processos de segunda geração.....	167
Tabela A1	Composição dos materiais estudados como combustível na cogeração	209
Tabela A2	Reações consideradas para a combustão dos materiais estudados.....	209
Tabela A3	Sumário de equipamentos.....	211

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A indústria sucroalcooleira se destaca como uma das principais atividades produtivas na economia brasileira. Este setor tem passado por uma grande modernização e rápido crescimento impulsionado por mudanças no cenário político-econômico brasileiro. Entre as principais mudanças pode-se citar a abertura do mercado de energia elétrica possibilitando a venda dos excedentes de eletricidade produzida nas usinas, o aumento do consumo de etanol estimulado pelos carros bicom bustíveis (tecnologia *flex-fuel*) e a abertura do mercado internacional de etanol. Para continuarem competitivas neste novo cenário, as empresas devem se modernizar possibilitando um aumento de eficiência no processo de produção açúcar e etanol e um aumento na geração de energia elétrica. Neste contexto, além de um olhar mais atento para o campo, buscando aumentar a eficiência do processo trabalhando com parâmetros agrícolas do plantio da cana, também é de grande importância projetar novas instalações e expandir e aperfeiçoar as já existentes

O processo de produção de açúcar e etanol é complexo, envolvendo diferentes operações de alto consumo energético como evaporação e destilação. A competitividade econômica deste processo depende fortemente da quantidade de energia térmica e elétrica utilizada. Além dos produtos etanol e açúcar, as usinas ainda podem vender o excesso de eletricidade produzida. Desta forma, diferentes estudos sobre integração energética estão sendo realizados, propondo diferentes alternativas para uma melhor utilização da energia no processo permitindo um maior excedente de eletricidade.

O melhor aproveitamento dos recursos naturais no setor sucroalcooleiro pode trazer além das vantagens ambientais, diversas vantagens econômicas. A redução do consumo de água no processo pode proporcionar unidades de separação e tratamento de efluentes menores, necessitando um menor custo de investimento e operação e ao mesmo tempo se adequando às boas práticas ambientais. Os resíduos agrícolas como a palha¹ e bagaço excedente, não utilizado

¹A definição de palha diverge dependendo da área de especialidade e da literatura consultada, podendo ser chamada também de palhço ou palhada. No presente trabalho, considera-se palha o resíduo formado por folhas verdes, folhas secas e ponteiros da cana de açúcar, que é a denominação mais utilizada no setor industrial sucroalcooleiro.

na cogeração, e os resíduos industriais como as cinzas e a vinhaça podem ser utilizados em novos processos gerando mais renda para as usinas.

A imediata expansão da produção de etanol no Brasil deverá contar com as tecnologias tradicionais de produção deste a partir da cana de açúcar. No entanto, o etanol lignocelulósico, também chamado de etanol de segunda geração, está sendo estudado por muitos pesquisadores. A utilização do material lignocelulósico, como bagaço excedente e resíduos como a palha, possibilitaria o aumento da produção de etanol por tonelada de cana nas usinas. Entretanto, esta tecnologia ainda está em desenvolvimento, sendo seu custo no momento atual muito superior ao processo convencional.

Diante deste cenário, parece oportuno o estudo da produção de açúcar e etanol de primeira geração do ponto de vista da otimização energética do processo, assim como a avaliação da produção de etanol de segunda geração e de diferentes possibilidades que visem um melhor aproveitamento dos insumos e resíduos. A aplicação de ferramentas de engenharia de processos, como a simulação e integração de processos, pode efetivamente propor melhores caminhos a serem seguidos por novas instalações industriais. Dentre os simuladores de processos comerciais o Aspen Plus[®] se destaca devido à sua facilidade de uso e à qualidade do banco de dados.

Simuladores de processos diversos, como Aspen Plus[®] e HYSYS[®], são amplamente empregados para realizar simulações de processos industriais. O simulador Aspen Plus[®] é extensivamente utilizado para investigar problemas em regime permanente através do balanço de massa e energia do sistema. Com esta ferramenta, é possível comparar processos, identificar possibilidades de melhorias e pontos passíveis de integração, otimizar a qualidade do produto, minimizar o uso de energia e a geração de resíduos, entre outros. Este simulador está sendo utilizado como uma ferramenta para investigar o processo de produção de açúcar e etanol. Apesar de não possuir um banco de dados específico para este processo, um estudo realizado pelo NREL (*National Renewable Energy Laboratory* – E.U.A.) possibilitou o desenvolvimento de um conjunto de dados de propriedades termodinâmicas e físicas especificamente para esta finalidade (WOOLEY; PUTSCHE, 1996).

Esta tese avaliou o aproveitamento do bagaço de cana de açúcar excedente gerado após a integração energética para produção de energia elétrica e/ou etanol. Estes processos foram integrados ao processo convencional de produção de açúcar e etanol a partir da cana de açúcar e

avaliados do ponto de vista energético, ambiental e econômico. Para tanto, diferentes ferramentas computacionais foram empregadas: o software de simulação Aspen Plus[®], o software de análise econômica Aspen Economics[®] e planilhas eletrônicas.

Os objetivos desta tese de doutorado são:

- estudar e simular o processo de produção de açúcar e etanol de primeira geração, considerando a produção em uma usina convencional de produção conjunta de açúcar e etanol e em uma destilaria autônoma produzindo somente etanol;
- integrar energeticamente os processos convencionais estudados por meio do método de Análise Pinch para minimizar o consumo de energia aumentando a quantidade de bagaço excedente, que poderia ser direcionado para novos usos;
- estudar e simular o aumento de produção de energia elétrica nos processos convencionais utilizando bagaço excedente e também palha;
- estudar e simular a produção de etanol de segunda geração utilizando bagaço de cana de açúcar ou apenas uma fração do bagaço (fração-P) e integrar estes novos processos aos processos convencionais, também empregando a palha como combustível adicional ao bagaço no sistema de cogeração;
- avaliar os casos estudados do ponto de vista energético, consumo e captação de água e econômico.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

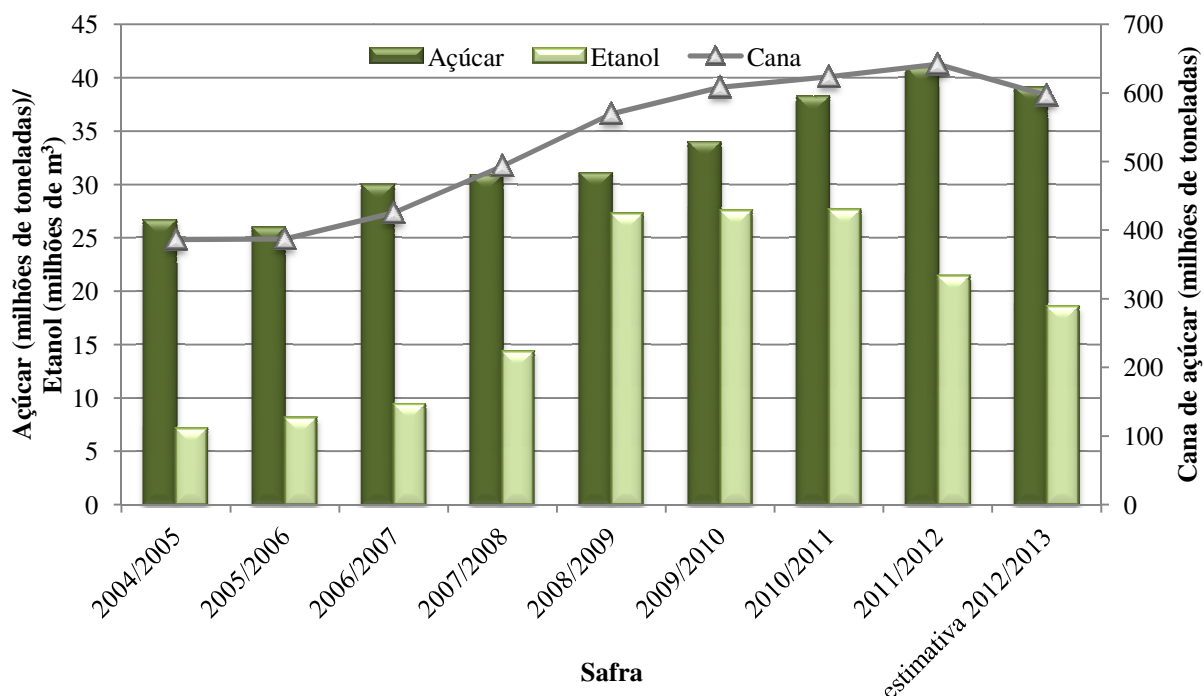
2.1 Produção de açúcar e etanol no Brasil

Existem três principais tipos de plantas produtoras de açúcar e/ou etanol a partir da cana de açúcar no Brasil: usinas produtoras de açúcar, destilarias autônomas para produção de apenas etanol e usinas integradas para a produção conjunta de açúcar e etanol. Em 2011, havia 413 unidades de produção registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA), dos quais 72% eram usinas integradas, 25% eram unidades para produção de etanol e o restante unidades produtoras de açúcar (HOFSETZ; SILVA, 2012).

A utilização da cana de açúcar no país data do período inicial da exploração colonial, no qual o açúcar era o principal produto e a principal base de sustentação da economia brasileira. Hoje, a indústria sucroalcooleira representa um papel importante na economia do país, caracterizando o Brasil como o maior produtor de açúcar do mundo e segundo maior produtor de etanol. A Figura 2.1 mostra a evolução na produção nacional de açúcar e etanol. Ao longo dos últimos anos, o setor sucroalcooleiro tem relatado grandes taxas de crescimento. No período entre 2004 e 2012, a produção de cana cresceu 66% e a produção de etanol dobrou. O Estado de São Paulo é tradicionalmente a maior região produtora de açúcar e etanol do país. Na safra de 2011/2012, a do estado foi responsável por 59% da produção nacional de açúcar e 53% da produção nacional de etanol (CONAB, 2012).

A produção de etanol no Brasil se iniciou em larga escala na década de 1970 com o projeto Pró-álcool, como uma resposta do governo à crise mundial do petróleo decorrida na época. O projeto passou por períodos de grande sucesso até por volta do final da década de 1980, quando devido à alta nos preços do açúcar, incertezas políticas e queda no preço do petróleo, a produção de etanol diminuiu, sendo insuficiente para o abastecimento do mercado interno. A escassez de etanol no mercado quebrou a confiabilidade do consumidor nos veículos a etanol. A alta do preço do petróleo novamente nos anos 2000, juntamente com a introdução dos veículos bicomcombustíveis (tecnologia *flex-fuel*) e o aumento das preocupações ambientais elevou novamente o consumo nacional de etanol. Desde 2003, a frota de veículos bicomcombustíveis no Brasil cresceu, sendo que em 2011, 86% dos carros fabricados no país contavam com essa

tecnologia (ANFAVEA, 2012). Além disso, toda a gasolina vendida no país em 2012 deveria conter 20% (v/v) de etanol, sendo que, a partir do mês de maio de 2013 este valor será de 25% (v/v) (UNICA, 2013).



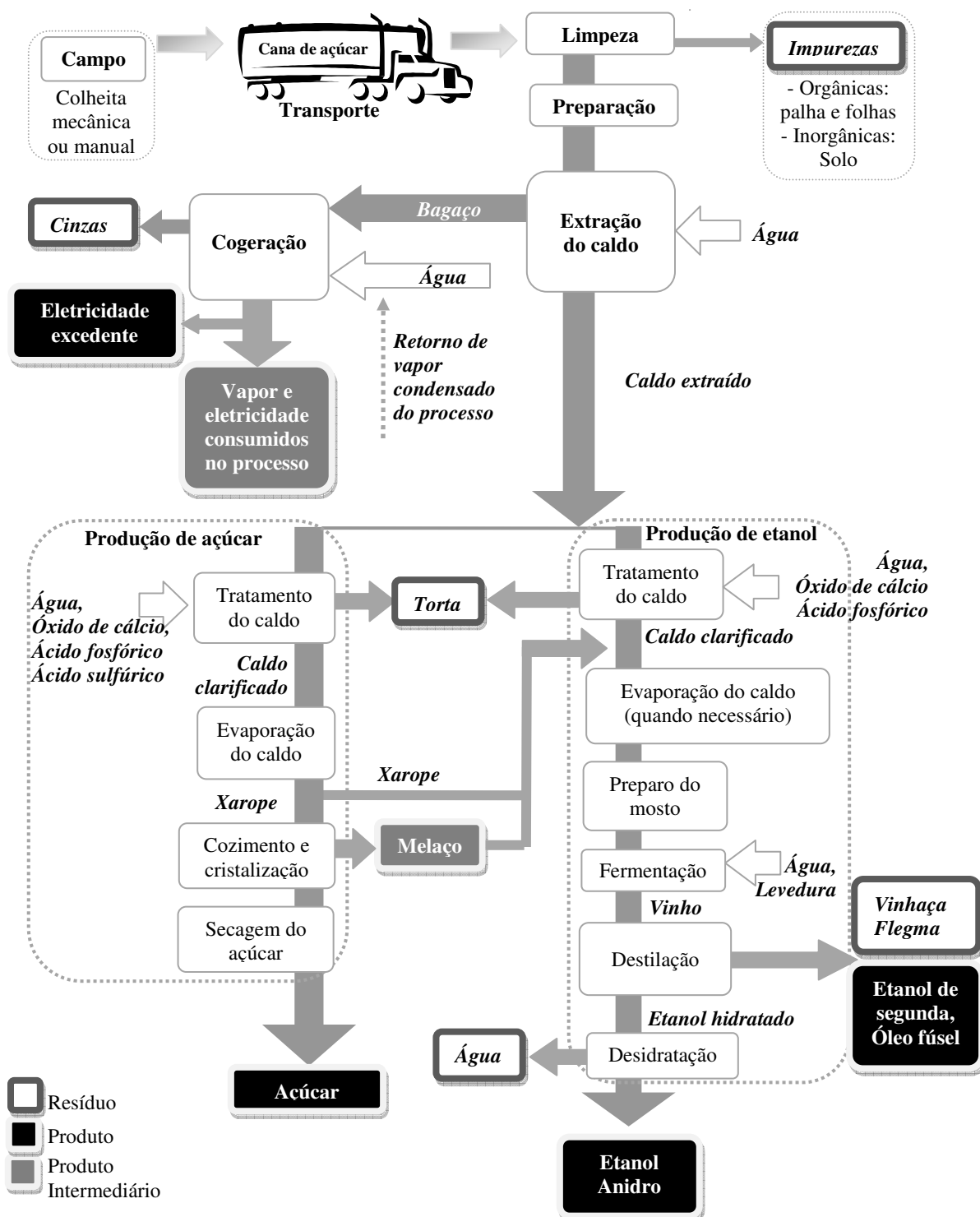
Baseado em CONAB (2012) e Anuário da Cana (2011).

Figura 2.1 – Evolução da produção nacional de açúcar e etanol nos últimos anos

A produção de açúcar e etanol pelo setor sucroalcooleiro ocorre sazonalmente, de acordo com a época de colheita da cana. A safra da cana de açúcar ocorre de maio a novembro na região Centro-Sul do país e de outubro a fevereiro na região Nordeste. Neste período, a usina opera realizando a moagem da cana e produzindo açúcar, etanol e eletricidade. O período de safra corresponde a cerca de 220 dias (PELLEGRINI, 2009) e, em geral, operando com capacidade de 87%. Durante os 4 meses correspondentes a entressafra a usina fica parada. Neste período, são realizadas manutenções em equipamentos e reformas para melhorias no processo, aumento de capacidade e modernização.

2.2 Processo de produção de açúcar e etanol: informações gerais e dados industriais

A Figura 2.2 representa as principais etapas na produção de açúcar e etanol em uma usina convencional.



Baseado em Copersucar (2010) e Usina Ester (2010).

Figura 2.2 – Principais etapas de produção de açúcar e etanol em uma usina convencional

Ao chegar à usina, a cana colhida no campo passa por uma etapa de limpeza, que pode ser realizada utilizando água ou a seco. A cana picada é enviada para extração do caldo, na maioria das usinas em moendas. O caldo extraído é enviado aos processos de produção de açúcar e etanol enquanto o bagaço é utilizado em um sistema de cogeração, operando com um ciclo a vapor. O caldo encaminhado para a produção de açúcar e etanol é tratado em processos distintos para a remoção de impurezas solúveis e insolúveis. A principal diferença entre os dois processos de tratamento é a realização da sulfitação do caldo para fabricação do açúcar. O caldo clarificado para produção de açúcar é concentrado utilizando evaporadores de múltiplo efeito obtendo-se o xarope. Este passará pelas etapas de cozimento, cristalização e secagem para obtenção do açúcar. A mistura do caldo clarificado com melaço e parte do xarope forma o mosto. Dependendo da concentração do mosto, este é concentrado em um evaporador de simples efeito para atingir a concentração adequada para a fermentação. O vinho obtido após a fermentação é encaminhado para destilação para a obtenção de etanol hidratado, o qual passa por uma etapa posterior de desidratação para obtenção de etanol anidro. Diferentes tecnologias estão disponíveis no mercado para realizar a desidratação do etanol, como a destilação extrativa utilizando monoetilenoglicol (MEG) e tecnologias mais novas como a adsorção em peneira molecular (MEIRELLES, 2006; DEDINI, 2010a; SERMATEC, 2012). Vídeos ilustrativos do processo de produção de açúcar e etanol podem ser vistos em UDOP (2010) e UNICA (2010).

Considerações sobre as respectivas etapas do processo assim como dados industriais serão descritos nos próximos itens.

2.2.1 Chegada da cana à usina: etapas de limpeza, extração e tratamento físico.

A cana de açúcar chega à usina contendo diversas impurezas que são carregadas juntamente com a matéria prima durante a colheita. O tipo de colheita, mecânica ou manual, influi na composição da cana e quantidade de impurezas trazidas à usina, assim como, a prática de queimada ou não da cana no campo. Além destes, uma série de outros fatores, como tipo de solo, condições climáticas e variedade da cana de açúcar, influenciam fortemente a composição do material vegetal. A Tabela 2.1 apresenta a composição média da cana na chegada à usina. A cana pode ser classificada de diferentes maneiras, sendo uma delas a classificação de acordo com a quantidade de impurezas ao chegar à usina (Tabela 2.2).

Tabela 2.1 – Composição média da cana de açúcar ao chegar à usina

Cana de açúcar	% (em massa de cana)
Água	70-76
Fibras	11-16
Sólidos presentes (excluindo fibras)	10-16
Fibras	% (em massa de fibra)
Celulose	26-58
Hemicelulose	19-33
Lignina	13-23
Sólidos presentes (excluindo fibras)	% (em massa de sólidos presentes)
Açúcares totais	75-92
<i>Sacarose</i>	70-88
<i>Glicose</i>	2-4
<i>Frutose</i>	2-4
Sais	3-45
Ácidos orgânicos	1,5-5,5

Baseado em Rein (2007), Hamerski (2009), CTC (2010) e Rossell (2012a).

Tabela 2.2 – Classificação da cana de açúcar de acordo com a quantidade de impurezas presentes na chegada à usina

	% de impurezas
Cana limpa	0,6
Boa qualidade	1,0
Média qualidade	1,5
Baixa qualidade	2,5
Inaceitável	4,0

Fonte: Rein (2007).

Muitas usinas realizam a etapa de limpeza da cana utilizando água. Entretanto, quando realizada a colheita mecânica da cana, a limpeza com água gera consideráveis perdas de açúcares.

Uma alternativa é a limpeza a seco que diminui as perdas de açúcares, reduz a utilização de água no processo e melhora a qualidade do açúcar (REIN, 2007).

A cana limpa é preparada para extração passando por uma série de picadores e desfibradores. A extração dos açúcares pode ser realizada em moendas ou difusores. O uso de moendas é tradicional nas usinas de cana de açúcar, mas a substituição destes equipamentos por unidades de difusão para extração dos açúcares já é realidade em algumas plantas. A extração por difusão, dentre outras vantagens, diminui o consumo de potência e possibilita menor nível de sólidos no caldo, o que facilita a etapa posterior de tratamento físico (REIN, 2007). Entretanto, esta tecnologia requer maior preparo da cana na etapa prévia a extração para facilitar a obtenção do caldo.

O caldo extraído possui impurezas solúveis e partículas sólidas em suspensão, que devem ser removidos para a produção de açúcar e obtenção de um produto com a qualidade esperada pelo mercado. A remoção das impurezas para a produção de etanol também é importante, visto que estas podem diminuir o rendimento na etapa de fermentação devido à possível ação inibidora destes, ou mesmo dificultar o reciclo e recuperação da levedura por causa da presença de sólidos em suspensão. Esta etapa é em geral chamada de tratamento físico do caldo, onde os sólidos, compostos em grande parte pelo bagacilho², são removidos em ciclones e filtros. O caldo contendo impurezas solúveis é enviado à etapa de tratamento químico.

2.2.2 Tratamento químico do caldo para produção de açúcar e etanol

Nesta etapa, o caldo passa por processos de coagulação para remoção de impurezas. Para tanto, são utilizados componentes químicos como óxido de cálcio e ácido fosfórico. Para a produção de açúcar, esta etapa é importante para que o corra a neutralização do caldo, corrigindo o pH de valores próximos a 5 para valores próximos a 7. A neutralização do pH previne a degradação da sacarose, que sofre inversão em pH ácido (REIN, 2007).

O óxido de cálcio reage com o ácido fosfórico formando um material sólido que coagula as impurezas. São utilizados em pequenas quantidades polímeros coagulantes para auxiliar este processo. A solução é deixada para decantar em um tanque, após a decantação o caldo clarificado é enviado para etapa de concentração. O lodo formado é enviado para filtros sendo a fração

² Fração fina do bagaço que passa para o caldo durante a extração.

líquida recuperada enviada para o início desta etapa e a fração sólida, a torta, descartada (REIN, 2007).

Esta etapa é distinta para produção de açúcar e etanol, sendo que para a produção de açúcar, além dos reagentes citados, o caldo passa por uma etapa de sulfitação com a finalidade de eliminar as impurezas que conferem cor ao açúcar, como gomas e flavonóides (HAMERSKI, 2009).

2.2.3 Etapa de concentração para produção de açúcar e etanol

O caldo clarificado possui concentração de aproximadamente 15° Brix, para a produção de açúcar este deve passar por uma operação de concentração para atingir em torno de 60° Brix. Em geral, a concentração é realizada em evaporadores de cinco a seis efeitos (DIAS, 2008). A operação de todos os efeitos a pressões acima da pressão atmosférica é evitada para a concentração do caldo da cana de açúcar, devido à maior perda de açúcares e perda da qualidade do açúcar final quando utilizadas maiores pressões e consequentemente maiores temperaturas (REIN, 2007).

O caldo clarificado enviado para a produção de etanol deve possuir concentração entre 19 e 22° Brix, adequada para a fermentação (COPERSUCAR, 2010). Para isso, o melaço resultante da produção de açúcar é misturado ao caldo. Quando a concentração final da mistura é maior que a faixa adequada para fermentação, água é adicionada à solução. Caso a concentração da mistura seja inferior a necessária, esta deve ser concentrada em um evaporador de simples efeito (USINA ESTER, 2010).

2.2.4 Fermentação

A etapa de fermentação representa a parte principal do processo de produção de etanol, nesta os açúcares presentes no caldo são convertidos em etanol e outros subprodutos através de um processo fermentativo. A fermentação alcoólica é um processo bioquímico, no qual o substrato é metabolizado sob a ação enzimática das leveduras por vias metabólicas. Usualmente, a produção de etanol é realizada industrialmente pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Este microorganismo é um aeróbio facultativo, ou seja, na presença de oxigênio os açúcares presentes no processo são transformados em esteróis e ácidos carboxílicos insaturados, essenciais para a síntese da membrana celular (MUNROE, 1994), CO₂ e H₂O e, na ausência de oxigênio, realiza

um processo anaeróbio, onde a maior parte dos açúcares é metabolizada a etanol e CO₂. A reação simplificada do processo de fermentação alcoólica é apresentada na Equação 2.1.



Para a formação de etanol, são realizadas 12 reações em sequência, sendo que cada reação é catalisada por uma enzima (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). A Figura 2.3 apresenta a sequência das reações enzimáticas para a fermentação alcoólica.

As principais etapas da fermentação alcoólica são a hidrólise da sacarose, produzindo glicose e frutose, seguida da transformação da glicose e da frutose em etanol. Essa reação é exotérmica e, para que seja possível obter bons rendimentos no processo de produção industrial, a temperatura do meio reacional tem de ser mantida na faixa de 26-35 °C, de acordo com o tipo do processo empregado. Além da produção de etanol, durante a fermentação são produzidos outros co-produtos em menores quantidades, dentre estes glicerol e ácido acético.

Diante do número elevado de reações catalisadas enzimaticamente durante a fermentação, a produção de etanol assim como a taxa de reprodução celular e o consumo de substrato é fortemente influenciada por parâmetros como pressão, temperatura, pH, concentração de reagentes e produtos etc. Ademais, a contaminação do meio por outros tipos de micro-organismos pode diminuir ou mesmo impedir a produção de etanol pela levedura (STECKELBERG, 2001).

Existem outros tipos de leveduras e bactérias capazes de realizar a fermentação alcoólica, entretanto para processos industriais prefere-se a utilização da *Saccharomyces cerevisiae*, devido à sua capacidade de suportar condições mais drásticas, tendo em vista não se tratar de um processo estéril (STECKELBERG, 2001).

Existem três tipos de processos fermentativos utilizados para a obtenção de etanol em escala industrial: o processo em batelada simples, o processo em batelada alimentada (processo *Melle-Boinot*) e processo contínuo. No processo de produção de batelada simples, o reator é carregado com o mosto e a levedura e o processo de fermentação ocorre até quando a atividade da levedura cessa por falta de nutriente ou por excesso de etanol formado. Esta configuração do processo é lenta e exige que a cada batelada o reator seja limpo e carregado com o mosto e o fermento novamente. O processo de produção em batelada simples foi muito utilizado no Brasil até a década de 1960, sendo substituído por processos em batelada alimentada após esta época (ZARPELLON; ANDRIETTA, 1992).

tempo de enchimento da dorna varia de acordo com o tamanho e parâmetros de operação do processo, sendo que em geral, este tempo se situa em torno de 3 horas. O meio de fermentação é mantido no reator até cessar a atividade da levedura, em geral após 5 horas.

O processo contínuo surgiu como forma de aperfeiçoamento do processo em batelada alimentada, tendo sua utilização aumentada após a década de 1990. Apesar desta tecnologia representar um avanço para o processo fermentativo, até hoje, grande parte das indústrias ainda utilizam o sistema de batelada alimentada (CTC, 2013).

Para todos os casos, a levedura é separada do meio fermentado (vinho) por centrifugação e sofre um tratamento ácido antes de ser reintroduzida no processo fermentativo. Esta tecnologia permite maior rendimento no processo de produção de etanol, além de maior pureza no processo de fermentação devido ao tratamento do leite de levedura (DIAS, 2008).

Diferentes tecnologias estão disponíveis no mercado ou em fase de estudo a fim de aumentar o rendimento do processo e/ou a concentração de etanol após a fermentação. Entre estas podem ser citadas o controle mais rigoroso da temperatura de fermentação e a fermentação extrativa (ATALA et al., 2001; DIAS et al., 2012a).

2.2.5 Destilação e desidratação

O vinho produzido na etapa de fermentação possui teor alcoólico entre 7 e 10% em massa (USINA ESTER, 2010). Para obter etanol anidro, esta solução deve passar por diferentes etapas de separação. Inicialmente, o vinho passa por um processo de destilação no qual é possível obter etanol em uma concentração próxima a 93% em massa, este produto é conhecido como etanol hidratado. A mistura etanol-água forma um azeótropo sendo necessário mais uma etapa de separação para obtenção de etanol anidro (maior que 99% em massa).

Destilação

Na Figura 2.4 é apresentado um esquema simplificado das colunas utilizadas na etapa de destilação para obtenção de etanol hidratado. Inicialmente, o vinho passa por duas etapas de aquecimento para chegar à temperatura adequada à destilação. O primeiro aquecimento é realizado em um trocador de calor que utiliza o produto de topo da coluna B para atingir a temperatura do vinho de 60° C. O segundo aquecimento utiliza um trocador tendo como fonte de aquecimento o produto de fundo da coluna A para atingir a temperatura final do vinho de 93° C. A obtenção de etanol hidratado pela destilação é realizada na indústria normalmente por um

- Coluna A: Possui de 16 a 24 pratos, esta gera como produto de fundo a vinhaça que contém cerca de 0,02 % em massa de etanol. O produto de topo é alimentado novamente à coluna A1. Próximo ao topo é gerado vapor de flegma, este possui cerca de 40% em massa de etanol e é utilizado para alimentação da coluna B (JUNQUEIRA, 2010; MEIRELLES, 2006).

- Coluna D: Está localizada acima da coluna A1, possui em geral 6 pratos. Nesta coluna são concentrados os produtos mais voláteis do vinho. O vapor obtido no topo da coluna D é condensado e dividido em duas partes, uma é enviada novamente para a coluna D e outra é retirada como etanol de segunda. O produto de fundo (flegma líquida) é alimentado na coluna B (JUNQUEIRA, 2010; MEIRELLES, 2006).

- Coluna B: Está localizada acima da coluna B1, possui 40 pratos e é alimentada pela flegma líquida e flegma vapor. Quase todo o vapor produzido no topo da coluna B é condensado e remetido novamente ao processo. Etanol é retirado como líquido em uma saída lateral, um prato abaixo do topo da coluna B, e resfriado em um trocador de calor. Nos pratos inferiores desta coluna são retirados subprodutos da produção de etanol compostos essencialmente por uma mistura de alcoóis superiores, etanol, água e outros componentes. O produto de fundo da coluna B constitui a alimentação do topo da coluna B1 (JUNQUEIRA, 2010; MEIRELLES, 2006).

- Coluna B1: Localizada a baixo da coluna B possui 13 pratos. O produto de fundo, a flegmaça, possui teor alcoólico que não deve ultrapassar 0,02% em massa (JUNQUEIRA, 2010; MEIRELLES, 2006).

Desidratação

O etanol hidratado obtido deve passar por uma etapa de desidratação para produção de etanol anidro. Esta etapa pode ser realizada utilizando diferentes tecnologias, sendo comumente adotados processos que utilizam agentes desidratantes, como a destilação azeotrópica utilizando ciclo-hexano e a destilação extrativa utilizando monoetilenoglicol (MEG) (SERMATEC, 2012).

Na destilação azeotrópica, um componente como o ciclohexano é adicionado ao etanol possibilitando a separação de etanol da água em uma coluna. Uma segunda coluna é utilizada para recuperação do componente adicionado, este é reenviado para o processo e água residual é enviada para o sistema de tratamento de efluentes. As grandes vantagens deste sistema são o baixo custo de investimento e o emprego de vapor de baixa pressão. Entretanto, este processo apresenta um alto consumo de vapor, em torno de 1,5 kg de vapor/ L de etanol, e em geral parte do agente desidratante é encontrado como contaminante no etanol anidro (MEIRELLES, 2006).

A destilação extrativa utilizando monoetilenoglicol (MEG) representa um processo industrial mais recente, sua implantação no Brasil foi iniciada com a safra de 2001. Hoje esta tecnologia é bastante utilizada no país, possuindo a grande vantagem de menor consumo energético em comparação com a destilação azeotrópica. Similarmente à destilação azeotrópica, etanol anidro é obtido em uma primeira coluna de destilação e uma segunda coluna é utilizada para recuperação do MEG. Devido à semelhança entre os processos, é possível fazer conversão de um sistema existente de desidratação com ciclo-hexano para o processo de destilação extrativa utilizando MEG. A substituição pela tecnologia de desidratação utilizando MEG resulta na duplicação da capacidade produtiva do processo (MEIRELLES, 2006).

Ainda que grande parte das usinas utilize agentes desidratantes, tecnologias de separação física para desidratação do etanol estão sendo estudadas e adotadas por algumas empresas no Brasil. O uso de peneiras moleculares para desidratação do etanol está crescendo em todo o país e esta tecnologia está disponível para o setor por diferentes fabricantes de equipamentos. Este processo consiste na separação física das moléculas de água das de etanol, através de uma coluna de adsorção utilizando zeólitas como adsorvente. Nesse processo, a solução de etanol hidratado é vaporizada e enviada às colunas de desidratação. Nesta, em geral, água é adsorvida na zeólita e etanol segue seu fluxo fora da resina. O processo conta com duas colunas de adsorção em paralelo operando em ciclos de adsorção e dessorção para recuperação do adsorvente. Este processo tem a grande vantagem de não deixar contaminantes no etanol anidro, além do baixo consumo de vapor. Entretanto, sua instalação requer um maior investimento inicial (FONSECA, 2011).

2.2.6 Cozimento e cristalização do açúcar

O caldo após passar pela etapa de concentração é denominado xarope e possui concentração de aproximadamente 60° Brix. Para a obtenção de cristais de açúcar o xarope deve passar por mais uma etapa de concentração. Devido à alta viscosidade da solução e possibilidade de perdas de açúcar devido a altas temperaturas, esta posterior concentração é realizada em equipamentos de evaporação especiais denominados cozedores ou tachos. Estes operam semelhantemente a evaporadores, sob vácuo e de forma descontínua (REIN, 2007).

Com a concentração do xarope, a solução passa para uma etapa de saturação dando origem a uma mistura de cristais e mel que recebe o nome de massa cozida. A concentração desta

massa cozida é de aproximadamente 94° Brix. Esta passa por centrífugas onde o mel é separado do açúcar. Dependendo da usina, trabalha-se com o sistema de uma, duas ou três massas cozidas (JESUS, 2004).

2.2.7 Secagem do açúcar

Açúcar é obtido na etapa de cozimento e cristalização a 99,9° Brix e pureza de 99,7% (ENSINAS, 2008). Este é enviado para etapa de secagem que ocorre em um secador, utilizando em contracorrente um fluxo de ar previamente aquecido. Ao deixar o secador, o açúcar apresenta umidade em torno de 0,03%. O ar que passa pelo secador arrasta uma pequena quantidade de pó de açúcar, sendo necessária a lavagem deste ar para recuperação do açúcar arrastado, retornando-o posteriormente ao processo.

2.2.8 Geração de energia na indústria sucroalcooleira

Para a produção de vapor e eletricidade para o processo, bagaço é utilizado como combustível em caldeiras que operam em um ciclo a vapor. A maior parte das usinas de cana de açúcar no mundo utiliza um dos seguintes arranjos para geração de eletricidade e calor útil (PELLEGRINI, 2009):

- Sistemas baseados exclusivamente em turbinas de contrapressão;
- Sistemas combinados com turbinas de contrapressão, que provém o vapor para alimentação do processo, e turbinas de condensação, que utilizam o vapor excedente para geração de energia elétrica.
- Sistemas baseados em turbinas de extração e condensação, com controle automático.

Nestes sistemas, a biomassa é queimada diretamente em caldeiras e a energia térmica resultante é utilizada na produção do vapor. O vapor passa por uma turbina produzindo trabalho que será convertido a energia elétrica. Após a turbina, o vapor será encaminhado para atender as necessidades térmicas do processo produtivo (turbina de contrapressão) ou condensado (turbina de condensação). Quando utilizado sistemas combinado de turbinas de contrapressão e turbinas de condensação, o vapor excedente, não necessário para suprir a demanda térmica do processo, é utilizado para produzir apenas eletricidade na turbina de condensação. Nesta configuração, é

possível aumentar a quantidade de eletricidade produzida a partir do bagaço de cana, permitindo uma maior venda de eletricidade à rede.

No passado, o processo de cogeração era ineficiente e algumas vezes a queima de combustíveis fósseis complementares era necessária para atender às demandas do processo. Hoje, a maior parte das usinas é autossuficiente e algumas vendem o excedente de eletricidade para a concessionária local. Espera-se que, em um curto espaço de tempo, a eletricidade produzida a partir do bagaço se torne um produto tão importante como o etanol ou açúcar para as usinas (WALTER; ENSINAS, 2010).

Hoje em dia, grande parte dos sistemas de cogeração operam a pressão de 21 bar e temperatura de 300° C com turbinas de contrapressão. Normalmente, a energia produzida é apenas para uso interno. No entanto, algumas usinas já utilizam o vapor com os parâmetros mais elevados (42-65 bar), gerando excesso de eletricidade que pode ser vendida à rede. Além disso, há uma tendência do setor a substituir caldeiras antigas por novas, com maior capacidade. Atualmente no Brasil, existem poucas caldeiras de alta pressão, a maioria delas operando a parâmetros de pressão, temperatura e fluxo de vapor de 65 bar, 480° C e 350 t/h, respectivamente, embora alguns possam atingir os parâmetros de 100 bar e temperaturas maiores de 500° C (DEDINI, 2010b).

Bagaço utilizado para queima nas caldeiras em geral apresenta umidade de 50%, entretanto o bagaço seco tem um poder calorífico inferior (PCI) de 19.268 kJ/ kg, cerca de 2,54 vezes maior que o bagaço com 50% de umidade, o que poderia resultar em melhores ganhos no sistema de combustão, se o bagaço passasse por um processo de secagem prévio (SOSA-ARNAO, 2007). Outra mudança que está sendo estudada é a queima da palha juntamente com o bagaço. Devido à adoção de práticas de colheita da cana sem prévia queima, o setor sucroalcooleiro se depara com um novo resíduo abundante: a palha. Este é constituído das folhas e resíduos vegetais da própria cana, que são deixados no campo. Esta biomassa está sendo utilizada para geração de energia em algumas indústrias. Algumas empresas declaram queimar palha, juntamente com o bagaço, sem qualquer alteração no sistema de queima. Nestes casos, a fração de palha pode representar até 15% do total da corrente de entrada de combustível utilizada na caldeira, considerando a queima do bagaço e palha com aproximadamente 50% e 15% de umidade, respectivamente (ALVES, 2011).

2.3 Produção de etanol em destilarias autônomas

A produção de etanol em uma destilaria autônoma segue as mesmas etapas de produção de etanol descritas anteriormente. Entretanto, neste processo, todo caldo produzido é encaminhado para produção de etanol. Como não há produção de melaço na destilaria autônoma, o caldo clarificado, com concentração de aproximadamente 15° Brix, passa por uma etapa de concentração semelhante a da produção conjunta quando a mistura de melaço e caldo possui concentração inferior à adequada para a fermentação. Esta etapa pode ser realizada por um evaporador de simples ou múltiplo efeito afim de que o caldo clarificado atinja concentração entre 19 e 22° Brix, adequado para a fermentação (COPERSUCAR, 2010; ROSSELL, 2012b).

2.4 Inovação na indústria sucroalcooleira

Diferentes pesquisas estão sendo realizadas a fim de propor melhorias ao processo tradicional de produção de açúcar, etanol e eletricidade. O setor acadêmico, juntamente com a indústria de equipamentos brasileira, propõe a substituição de equipamentos e partes do processo para um maior ganho de eficiência, pureza, redução de consumo de energia entre outros benefícios. Muitos trabalhos já foram publicados dentro deste contexto e algumas novas tecnologias já estão disponíveis comercialmente. A Tabela 2.3 procura reunir alguns avanços propostos para o setor.

Outra inovação é a tentativa de produção de eletricidade e etanol durante os 4 meses correspondentes à entressafra. A produção sazonal impacta diretamente no preço dos produtos e no mercado. Esta diferença de preço é bastante evidente no valor do etanol combustível que durante a entressafra atinge os maiores valores encontrados no ano. Diferentes estratégias estão sendo analisadas e empregadas pelas usinas. O uso do milho ou do sorgo para produção de etanol durante a entressafra da cana está sendo estudado e, em algumas usinas da região Centro-Sul do país, estas tecnologias já estão em fase de testes pilotos (VALIM, 2012; OLIVEIRA, 2012). A produção de eletricidade durante a entressafra também se mostra possível, principalmente utilizando parte da palha da cana de açúcar também como combustível para a cogeração (ALVES, 2011; ACENSO; MOURA, 2012; CETESB, 2012).

Tabela 2.3 – Alguns avanços propostos para melhoria do processo tradicional de produção de açúcar e etanol a partir da cana de açúcar

Etapas do Processo	Tecnologia	Objetivos	Referência
Limpeza, preparação e extração do caldo	Limpeza da cana a seco (utilização de sopradores)	Minimizar as perdas de açúcares para o efluente em comparação com a limpeza com água. (Já em uso em algumas usinas)	SIMISA, 2010; DIAS, 2008; REIN, 2007
	Extração do caldo com o uso de difusores	Extração do açúcar por lixiviação. (Já em uso em algumas usinas)	DIAS, 2008; REIN, 2007; DEDINI, 2010c
Tratamento do caldo	Clarificação do caldo de cana por microfiltração e ultrafiltração	Melhor qualidade do caldo levando a um maior rendimento na cristalização e redução do consumo de vapor no evaporador.	GHOSH; BALAKRISHNAN, 2003
Evaporação do caldo	Evaporadores de filme	Possivelmente minimiza a demanda térmica requerida durante esta etapa.	JORGE et al., 2010
Fermentação	Diferentes configurações de biorreatores, com ou sem imobilização de leveduras. Uso de baixas temperaturas de fermentação. Seleção de leveduras.	Aumentar a concentração de etanol no vinho, minimizar os efeitos inibitórios durante a fermentação, facilitar o reciclo da levedura.	GIL; JONES; TORNABENE, 1991; GHOSH; RAMACHANDRAN, 2007; DIAS, 2011
Separação do Azeótropo etanol-água	Destilação extrativa	Adição de um terceiro componente para quebrar o azeótropo etanol-água.	HUANG et al., 2008
	Destilação com mudança de pressão	Aplicação de diferença de pressão na destilação azeotrópica para minimizar uso de energia.	DIAS, 2008; WALTER; ENSINAS, 2010
	Adsorção com peneiras moleculares	Separação utilizando um leito de zeólitas ou outro adsorvente para adsorver a água (minimizar uso de energia).	HUANG et al., 2008
	Pervaporação	Evaporação parcial da mistura líquida através de uma membrana não porosa (minimizar uso de energia).	MULDER et al., 1983; HUANG et al., 2008
Cogeração	Melhorias no processo de queima	Melhorias na caldeira convencional ou substituição por caldeiras de leito fluidizado. Possibilitando a produção de eletricidade em excesso para venda à concessionária local.	SERMATEC, 2010
	Turbinas de condensação para o excesso de vapor gerado e turbinas de extração	Produção de eletricidade em excesso no ciclo a vapor convencional para venda à concessionária local.	PELLEGRINI, 2009
	Ciclo combinado utilizando biomassa gaseificada (BIG-CC)	Produção de eletricidade em excesso para venda à concessionária local.	ENSINAS et al., 2007
	Emprego de sistemas de cogeração supercríticos	Produção de eletricidade em excesso para venda à concessionária local.	PELLEGRINI; OLIVEIRA JÚNIOR; BURBANO, 2010

2.5 Aspectos ambientais relacionados à indústria sucroalcooleira

2.5.1 Resíduos gerados no processo: usos e possíveis aplicações

Os resíduos gerados no processo de produção de açúcar e etanol em geral encontram aplicação no próprio ciclo de vida da cana. Os principais resíduos formados podem ser vistos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Resíduos formados no processo de produção de açúcar e etanol

Resíduo	Vazão	Principal composição	Destino
Torta de filtro ¹	30 a 40 kg/t de cana	Rico em cálcio, nitrogênio e potássio com composições variáveis dependendo da variedade da cana e da sua maturação	Utilizada – fertilizante na plantação de cana de açúcar
Levedura descartada ²	--	Levedo, água e traços de etanol	Vendida – ração animal
Vinhaça ³	13 l/l de etanol	Nitrogênio, Fósforo, Potássio, Sulfatos, entre outros	Utilizada – fertilizante na plantação de cana de açúcar
Flegmaça ³	2,8 l/l de etanol	Água com traços de óleo de fúsel	Tratada e descartada ³ ou Utilizada – fertilizante junto com a vinhaça ⁴ ou como água de lavagem para assepsia de equipamentos ⁶
Água ⁴	--	Água com traços de impurezas	Tratada, reutilizada no processo ou descartada
Cinzas ⁵	25 kg/t de bagaço incinerado	Elevado teor de SiO ₂	Descartadas em aterros ou utilizada como fertilizante na plantação de cana de açúcar

¹ USINA CORURIPE, 2010; ²USINA ESTER, 2010; ³AZANIA et al., 2003; ⁴ ELIA NETO, 2009; ⁵SALES; LIMA, 2010; ⁶SÃO FERNANDO, 2012.

Dentre os resíduos formados no processo, a vinhaça é o mais estudado devido ao seu caráter poluidor, decorrente da elevada carga orgânica, e também por apresentar-se em grande volume, dificultando seu transporte e eliminação. Em geral, é utilizada como fertilizante nas lavouras de cana de açúcar. Essa prática de aplicação de vinhaça *in natura* requer pouco investimento, baixo custo de manutenção e possibilita uma rápida eliminação de grandes quantidades desse material (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992). Entretanto, a dosagem de

vinhaça aplicada por fertirrigação deve ser rigidamente controlada para que não ocorra contaminação de lençóis freáticos e outros danos ao meio ambiente. Por fim, a utilização deste resíduo *in natura* como fertilizante é restrita às zonas próximas a usina por questão de logística e investimento.

Em algumas usinas, a vinhaça é confinada em lagoas de normalização para posterior descarte em rios e/ou descarte do líquido em estradas vicinais de terra. Dentre as técnicas mais modernas sendo utilizada pelo setor estão: a concentração da vinhaça para recuperação de água e emprego do resíduo concentrado na lavoura, e o uso da vinhaça para produção de biogás (GOMIDE, 2005; FERNANDES, 2008; SALOMON; LORA, 2009).

O resíduo de torta de filtro é utilizado em geral como fertilizante nas lavouras. A aplicação da torta de filtro como substituto de insumos tradicionais a base de potássio durante a plantação da cana propicia bons resultados para a agricultura (USINA CORURIBE, 2010). Porém, o processo de aplicação e estocagem deve ser controlado, pois, esse material também possui elevada carga orgânica sendo uma potencial fonte poluidora.

O resíduo mineral gerado na queima do bagaço de cana é descartado em aterros ou misturado à torta para utilização como fertilizante. Diferentes estudos propõem a utilização deste como substituto à sílica para fabricação de concreto (SALES; LIMA, 2010).

Água e flegma residual, em geral, são tratadas em estações de tratamento de efluentes, a água pode ser reutilizada no processo ou descartada.

O estudo em relação ao aproveitamento dos resíduos gerados no processo de produção de açúcar e etanol é bastante vasto, a Tabela 2.5 reúne alguns destes trabalhos.

Tabela 2.5 – Algumas propostas de aproveitamento dos resíduos gerados no processo de produção de açúcar e etanol

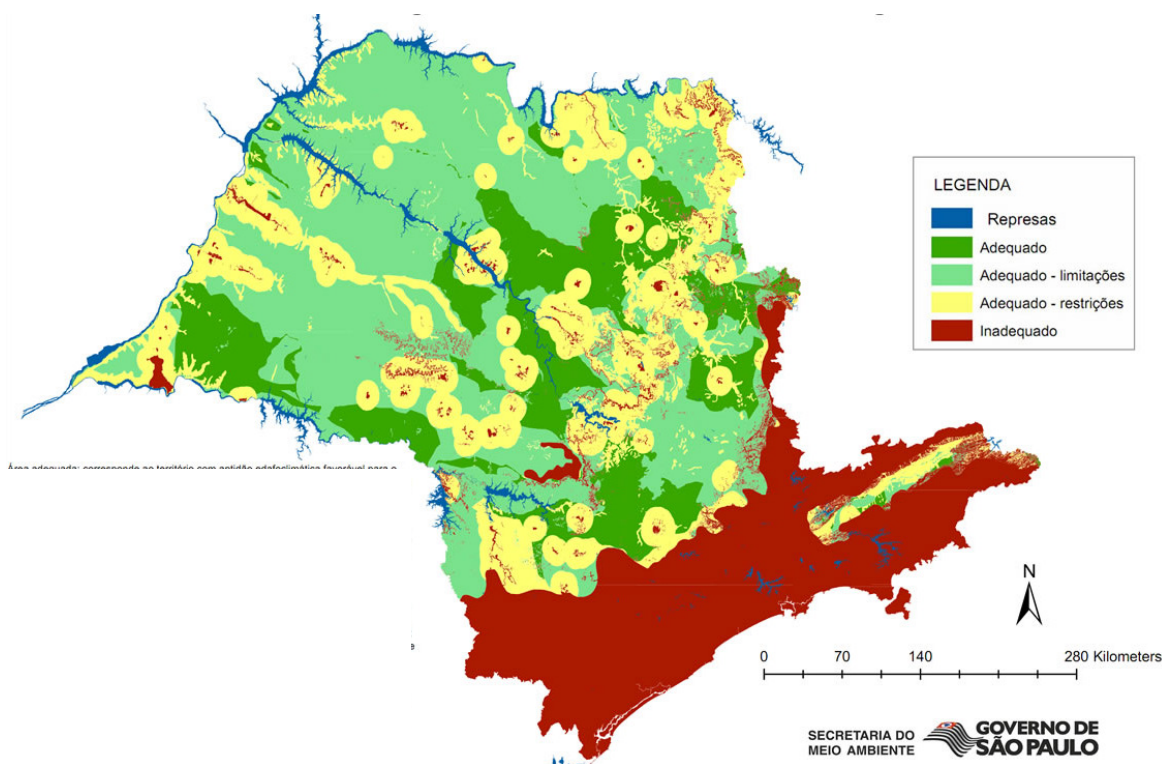
Resíduo	Tecnologia	Referências
Vinhaça	Processamento da vinhaça em biodigestores para produção de biogás.	GOMIDE, 2005; SALOMON; LORA, 2009
	Concentração e queima da vinhaça para geração de energia utilizando o sistema de cogeração.	FERNANDES, 2008
	Uso da vinhaça como meio de fermentação em substituição a água para fermentação do melão.	NAVARRO; SEPULVEDA; RUBIO, 2000
	Degradação fotocatalítica da vinhaça.	SANTANA; MACHADO, 2008; MARTÍN et al., 2002
	Avaliação da toxicidade da vinhaça e posterior degradação com fungos.	FERREIRA et al., 2011
Torta de filtro	Extração de cera com propriedades químicas e físicas próximas às das ceras comerciais de carnaúba e abelha	VIEIRA, 2003; SHINTAKU, 2006
	Produção de biogás	GUPTA; TRIPATHI; BALOMAJUMDER, 2011
Cinzas	Utilização das cinzas como substituto de areia na preparação do concreto.	SALES; LIMA, 2010
	Utilização das cinzas como substituto de sílica na confecção de cerâmicas.	BORLINI et al., 2006
Vinhaça e CO ₂	Utilização para cultivo de algas em biorreatores, produzindo oxigênio (O ₂) e biomassa rica em lipídios que podem ser utilizados para produção de biodiesel.	CORAUCCI NETO, 2007
Torta de filtro, cinzas e vinhaça	Fertilizante	WATANABE, 2007

2.5.2 Captação e consumo de água no processo de produção de açúcar e/ou etanol

A modernização da indústria da cana e leis ambientais mais rigorosas têm obrigado o setor a se tornar mais eficiente em termos de uso de água. O uso da água se situa em torno de 15 m³/t de cana de açúcar, para a produção de etanol em uma destilaria autônoma e, em torno de 22

m³/t de cana de açúcar, para o processo de produção conjunta de etanol e açúcar (ELIA NETO et al., 2009). No entanto, a quantidade de água retirada dos rios é muito menor devido ao uso desta em ciclos fechados e às boas práticas de gestão do setor que minimizam a disposição e otimizam a captação de água. As metas para o setor são de captação de água de 1 m³/t de cana de açúcar, sem disposição de efluentes em corpos d'água. Durante a década de 90, captava-se em média 5 m³/t de cana processada na indústria (SMA, 2012a). Hoje, a média de água captada na região centro-sul é de 2 m³/t de cana, embora, muitas indústrias com maior infraestrutura tecnológica já usem apenas 1 m³/t de cana (ELIA NETO et al., 2009), algumas chegando a consumir apenas 0,5 m³/t de cana (STUCHI, 2012).

No Estado de São Paulo, para novos empreendimentos ou expansão³ dos já existentes, o limite máximo de captação de água varia de acordo com a classificação da área de localização da usina (Figura 2.5).



Fonte: SMA (2012b).

Figura 2.5 – Zoneamento agroambiental para o setor sucroalcooleiro no estado de São Paulo proposto pela secretaria do meio ambiente (SMA)

³ A secretaria do meio ambiente (SMA, 2012b), considera expansão de empreendimento qualquer reforma ou ampliação de edificação e a modificação, substituição de equipamento ou ampliação da atividade de produção de açúcar ou de etanol que impliquem aumento da capacidade de moagem de cana de açúcar do empreendimento.

De acordo com a secretaria estadual do meio ambiente, as áreas classificadas como adequadas correspondem a áreas favoráveis para o desenvolvimento da cultura da cana de açúcar sem restrições ambientais específicas. Já as áreas adequadas com limitação ambiental correspondem a áreas favoráveis para o cultivo, entretanto, com incidência de Áreas de Proteção Ambiental (APA) e bacias hidrográficas consideradas críticas. As áreas adequadas com restrições ambientais correspondem a áreas favoráveis para o cultivo, mas com incidência de zonas de amortecimento das Unidades de Conservação de Proteção (UPC) e alta vulnerabilidade de águas subterrâneas. Por fim, as áreas classificadas como inadequadas correspondem às Unidades de Conservação de Proteção Integral (UCPI) Estaduais e Federais, às Zonas de Vida Silvestre das Áreas de Proteção Ambiental (APAs), às áreas com restrições edafoclimáticas para cultura da cana de açúcar e às áreas com declividade superior a 20% (SMA, 2012b).

Nas áreas classificadas como adequadas, o limite máximo de captação de água fica restrito a 1 m³/t de cana para os novos empreendimentos e apresentação de um plano de minimização de consumo de água, com cronograma de adequação para atingir este valor para ampliações de empreendimentos existentes. O mesmo vale para as áreas classificadas como adequadas com limitações ambientais (SMA, 2012b).

As áreas classificadas como adequadas com restrições ambientais apresentam limite máximo de captação de água ainda mais baixo. É permitida a captação de somente 0,7 m³ de água por tonelada de cana para novos empreendimentos e apresentação de um plano de minimização de consumo de água para ampliações de empreendimentos existentes. Além disso, nessas áreas o uso da vinhaça na lavoura fica condicionado à apresentação de relatório contendo a caracterização hidrogeológica, com o objetivo de determinar a vulnerabilidade do aquífero local (SMA, 2012b).

Estudos que busquem a minimização da captação de água são de grande importância para viabilizar a implementação de novos projetos no setor sucroalcooleiro. Diferentes propostas estão sendo analisadas a fim de minimizar a captação de água nos processos convencionais de produção de açúcar e/ou etanol e nos processos integrados de produção de etanol de primeira e segunda geração, reciclando água disponível no processo ou mesmo reaproveitando a água presente em resíduos como a vinhaça (CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, 2010; GOMES; EÇA; VIOTTO, 2011; ALBARELLI; ENSINAS; SILVA, 2012; MOSQUEIRA-SALAZAR, 2012), além de boas práticas para minimização do consumo e investimento em tecnologia para diminuir

o consumo geral no processo. Segundo a empresa Dedini, tecnologias para captação zero de água já estão disponíveis no mercado para o setor (ABRAMO, 2008).

2.6 Produção de etanol de segunda geração

A imediata expansão da produção de etanol deverá contar com as tecnologias tradicionais de produção a partir do caldo da cana de açúcar. No entanto, o etanol de segunda geração, também chamado de etanol lignocelulósico, tem sido extensivamente estudado em todo o mundo com grande enfoque aos possíveis processos de produção. Este processo já possui algumas plantas em fase de testes ou operando comercialmente no mundo. Entre as mais recentes, pode-se citar a primeira planta brasileira de produção de etanol de segunda geração. Esta utiliza bagaço de cana de açúcar como insumo e está sendo construída pela empresa GraalBio no estado de Alagoas (GRAALBIO, 2012).

A celulose é o carboidrato mais abundante na Terra. Este está presente em diferentes resíduos agrícolas e florestais, o que assegura um suprimento de matéria-prima de baixo custo e diversificado, podendo estender a produção de etanol para países onde o cultivo de culturas como a cana ou o milho é difícil (GNANSOUNOU; DAURIAT; WYMAN, 2005). As vantagens de produzir etanol a partir de materiais lignocelulósicos são diversas, mas os custos de produção de etanol de segunda geração são superiores aos processos convencionais (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007). No cenário brasileiro, a produção de etanol de segunda geração poderia aumentar a quantidade total de etanol produzido a partir da cana de açúcar. Possivelmente, mesmo com a evolução da tecnologia, a produção apenas de etanol de segunda geração a partir de resíduos agrícolas não se tornará competitiva em relação ao etanol de primeira geração. Desta forma, mesmo com a introdução do etanol de segunda geração no mercado internacional, provavelmente o país ainda continuará na lista dos principais produtores de etanol do mundo.

A produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos é geralmente realizada em cinco etapas principais: pré-tratamento da biomassa, hidrólise da celulose, fermentação, separação do etanol e tratamento de efluentes (Figura 2.6).

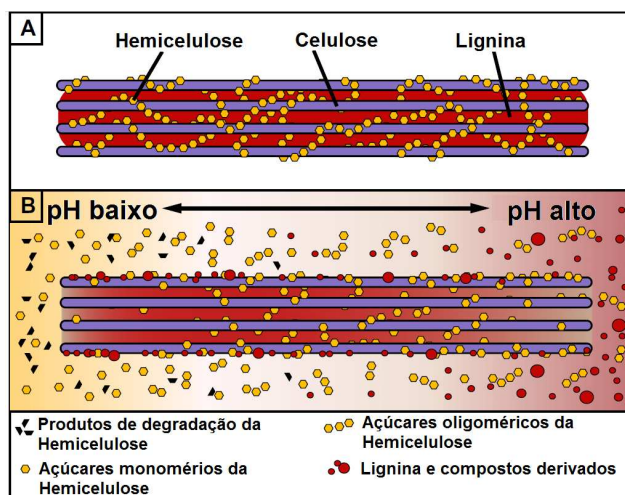


Figura 2.6 - Cinco principais etapas para produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos

Pré-tratamento

O pré-tratamento consiste na separação seletiva dos componentes da biomassa, através da ruptura do complexo de hemicelulose-lignina-celulose. Durante o pré-tratamento da biomassa, a celulose se torna mais acessível devido à redução da cristalinidade e aumento da porosidade do material (KELLER; HAMILTON; NGUYEN, 2003). No processo, o recobrimento do material por lignina é quebrado e a hemicelulose é reduzida a monômeros de açúcar (principalmente xilose, açúcar contendo cinco carbonos – C5). A Figura 2.7 mostra o comportamento da hemicelulose e da lignina presentes na biomassa mediante pré-tratamento utilizando diferentes condições de pH. Este modelo ilustrativo não apresenta alterações que possam ocorrer à celulose referentes à mudança de pH. Quando o pré-tratamento é conduzido a valores baixos de pH, mais hemicelulose é removida da biomassa formando xilose e produtos de degradação. Ao utilizar altas temperaturas, algumas partes da lignina são dissolvidas e reprecipitadas na superfície do material. A solubilização da lignina, deslignificação do material, se dá quando utilizados valores altos de pH. No pré-tratamento em pH básico, a fração líquida é rica em lignina e a hemicelulose é parcialmente retirada do material lignocelulósico, se apresentando na forma de polissacarídeos. Os produtos de degradação da hemicelulose são raramente formados neste pH (GARLOCK et al., 2011).

Os monômeros de hemicelulose podem ser separados ou mantidos com a matéria sólida de acordo com a configuração do processo. A degradação destes monômeros durante o pré-tratamento deve ser minimizada, uma vez que reduz o rendimento do processo e produz compostos inibidores para a fermentação.



Nota: (A) da parede celular não tratada e (B) da parede celular durante o pré-tratamento
 Fonte: GARLOCK et al., 2011.

Figura 2.7 – Modelo da parede celular mostrando o efeito geral do pH na solubilização da hemicelulose e lignina.

A etapa de pré-tratamento é crucial para possibilitar bons rendimentos de obtenção de açúcares de polissacarídeos, os rendimentos da hidrólise enzimática sem pré-tratamento em geral são menores que 20%, enquanto com pré-tratamento, o rendimento pode alcançar mais que 90% (HAMELINCK; VAN HOOIJDONK; FAAIJ, 2005). Existem várias opções tecnológicas para realizar o processo de pré-tratamento em estudo, em geral, essa etapa é adaptada especificamente ao material lignocelulósico utilizado no processo (PICCOLO; BEZZO, 2009). Um pré-tratamento econômico deve usar produtos químicos de baixo custo e exigir equipamentos e procedimentos simples (MARTÍN; KLINKE; THOMSEN, 2007). Dentre as tecnologias disponíveis, o pré-tratamento de explosão a vapor é o método físico-químico mais amplamente estudado e comumente aplicado para pré-tratamento da biomassa, principalmente para o bagaço de cana (AGBOR et al., 2011). Outro pré-tratamento muito estudado é o pré-tratamento ácido (PICCOLO; BEZZO, 2009; CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010), tanto devido à possibilidade de aplicação como um substituto para a hidrólise enzimática da celulose, como para o pré-tratamento da biomassa a fim de melhorar a digestibilidade enzimática do material.

A Tabela 2.6 mostra os principais processos sendo estudados para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, assim como suas vantagens e desvantagens. Os estudos realizados por Cardona, Quintero e Paz (2010) e Agbor et al. (2011) apresentam a revisão completa sobre os métodos estudados para pré-tratamento do bagaço de cana e de outros materiais.

Tabela 2.6 – Processos sendo estudados para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos

Tecnologia de Pré-tratamento	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Físico			
Redução mecânica de tamanho	Redução de tamanho por meio de moagem, trituração, britagem, entre outros métodos, realizada antes ou após pré-tratamento químico	Aumento da área superficial, redução do grau de polimerização e cristalinidade de celulose	Alto consumo de energia
Biológico	Fungos capazes de produzir enzimas que podem degradar a lignina, hemicelulose e polifenóis	Seletiva	Taxa de pré-tratamento muito lenta para fins industriais
Químico	Tratamento da biomassa com ácidos, álcalis, solventes orgânicos, e líquidos iônicos	Aumento da área superficial, redução do grau de polimerização e cristalinidade de celulose	Geração de inibidores para hidrólise e necessidade de recuperação ou tratamento do agente químico no efluente final
Físico-químico			
Explosão a vapor	Tratamento da biomassa com vapor saturado de alta pressão à temperaturas de cerca de 160-240° C e pressões entre 0,7 e 4,8 MPa. A pressão é mantida por alguns segundos até alguns minutos para promover a hidrólise de hemicelulose.	Utilização limitada de produtos químicos, que não resulta em diluição excessiva dos açúcares resultantes; e requer entrada de energia baixa, sem nenhuma reciclagem ou custo ambiental	Destruição incompleta da matriz de lignina tornando a biomassa menos digerível; geração de inibidores para fermentação; necessidade de lavar o hidrolisado, que além do gasto de água pode diminuir o rendimento global de sacarificação devido à remoção de açúcares solúveis
Hidrotérmico (LHW)	Água no estado líquido à temperaturas elevadas resulta em hidrólise da hemicelulose e remoção de lignina	Menor formação de produtos de degradação evitando a formação de inibidores de fermentação que o prétratamento de explosão a vapor; não necessidade de lavagem ou neutralização; baixo custo do solvente	Maior quantidade de produto solubilizado mas em menor concentração que o processo de explosão a vapor; maior gasto de energia devido à grandes volumes de água envolvidos
Ácido diluído	Neste pré-tratamento ácido sulfúrico (ou outro ácido) é misturado à biomassa para solubilizar hemicelulose.	Pode atingir altas taxas de conversão e melhorar significativamente a hidrólise da hemicelulose e da celulose dependendo da severidade empregada no pré-tratamento	Produção de inibidores da fermentação, alta taxa de corrosão dos equipamentos, maior custo em relação a outros tipos de pré-tratamento

Tabela 2.6 – Processos sendo estudados para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos (continuação)

Tecnologia de Pré-tratamento	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Explosão de amônia (AFEX), percolação de amônia (ARP) e imersão em amônia aquosa (SAA)	São métodos de pré-tratamento alcalino que utilizam amônia líquida para delignificação da biomassa. AFEX é semelhante ao pre-tratamento de explosão a vapor operando a alta pressão, mas à temperatura de 90°C. ARP é semelhante mas conduzido à temperaturas mais elevadas. SAA é uma versão modificada do AFEX utilizando amônia aquosa a temperaturas moderadas (25-60°C).	Compatibilidade com os micro-organismos da fermentação; possibilidade de recuperar e reciclar a amônia usada; uso de baixas temperaturas; alta seletividade em relação a lignina e alta eficiência	Ineficiente para biomassa com alto teor de lignina, preocupações ambientais principalmente relacionadas ao forte odor da amônia
Pré-tratamento com cal e oxidativo úmido	O pré-tratamento com cal utiliza Ca(OH)_2 aquoso a baixas temperatura e pressão para solubilizar hemicelulose e lignina, pode ser conduzida dentro de 25-130° C. O tratamento oxidativo úmido envolve um agente oxidativo como oxigênio, água ou peróxido de hidrogênio para aumentar a eficiência do processo.	Baixo custo de reagente, segurança e facilidade de recuperação, baixa necessidade de aquecimento durante o processo, simplicidade dos equipamentos envolvidos permitindo processar grande quantidade de biomassa, e alta taxa de remoção da celulose	Uso elevado de água para limpeza do material pré-tratado, baixa eficiência para biomassa com alto teor de lignina, necessidade de neutralização tornando a continuidade do processo difícil e também elevando o custo para aumento de escala
Organosolv	Este pré-tratamento pode utilizar diferentes solventes orgânicos com ou sem catalisador como HCl ou H_2SO_4 . Os diferentes solventes agem principalmente na deslignificação do bagaço e dissolução da hemicelulose.	Alta seletividade; separação em 3 frações: lignina, hemicelulose e uma última fração contendo celulose com relativamente elevado grau de pureza; eficiente para biomassa com alto teor de lignina	Custo dos químicos e catalizadores torna o processo mais caro que outros pré-tratamentos; necessidade de recuperação dos solventes devido ao caráter inibidor destes em relação a fermentação
Explosão com CO_2	Este método usa CO_2 supercrítico para aumentar a digestibilidade enzimática da biomassa. O meio se torna ácido devido à formação de ácido carbônico, o que ajuda na hidrólise da hemicelulose. A despressurização causa a ruptura do material aumentando a área superficial.	Baixo custo do dióxido de carbono; sem geração de compostos tóxicos; baixas temperaturas para realização do processo e capacidade de processar um grande teor de sólidos	Alto custo dos equipamentos envolvidos no processo; necessidade de maiores estudos em relação ao processo

Baseado em Agbor et al. (2011).

Hidrólise da celulose

Na hidrólise, a celulose é convertida em glicose fermentável (açúcar contendo seis carbonos – C6). A hidrólise da celulose ocorre espontaneamente em água pura, entretanto, este processo é extremamente lento. Desta forma, utilizam-se ácidos ou enzimas para catalisar a reação liberando mono e/ou polissacarídeos (OGEDA; PETRI, 2010). Diferentes modos de operação para realização da hidrólise ácida ou enzimática são possíveis. Para a escolha dos melhores parâmetros de processo devem ser considerados diferentes fatores como: tipo da biomassa, a levedura usada na etapa de fermentação dos açúcares formados, além de parâmetros econômicos.

A hidrólise ácida pode ser conduzida utilizando ácido concentrado ou diluído em diferentes condições de temperatura. A hidrólise com ácido diluído apresenta rendimentos em relação à formação de glicose de 50 a 60%, enquanto a hidrólise com ácido concentrado apresenta rendimento superior, empregando menores temperaturas, entretanto, com maior custo (GURGEL, 2010). As grandes desvantagens deste processo são: a formação de inibidores para fermentação microbiana, necessidade de recuperação do catalisador, custo de equipamentos elevado, além de não representar uma tecnologia ambientalmente favorável.

A hidrólise enzimática vem demonstrando melhores resultados em relação à hidrólise ácida para a fermentação subsequente devido à não-degradação da glicose e não-formação de inibidores. Esta é realizada a temperaturas brandas, em torno de 50° C, entretanto, esta tecnologia enfrenta alguns entraves quanto sua aplicação a nível comercial como o alto custo das enzimas, tempo de reação elevado, baixa concentração de sólidos no processo, resultando em um reator de hidrólise com grande volume e baixa concentração de açúcares no hidrolisado (CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010).

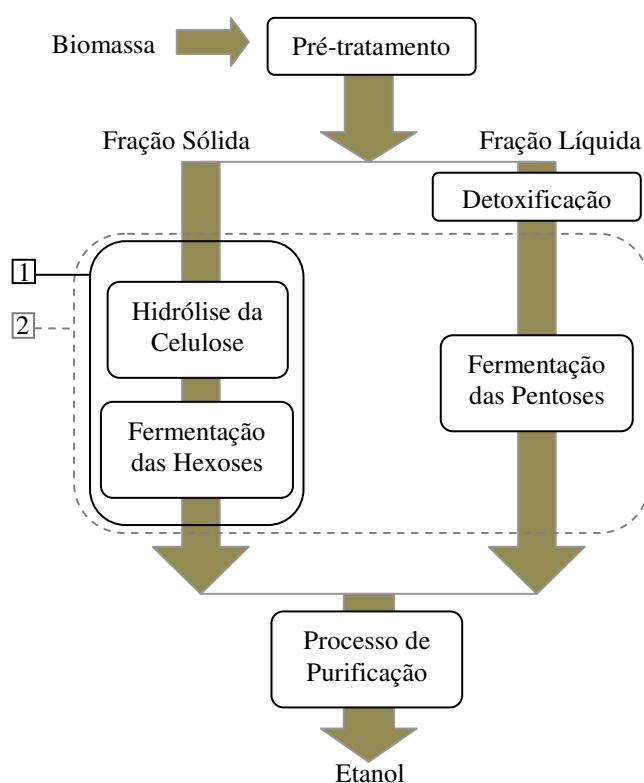
Outro processo de hidrólise sendo estudado é a conversão da celulose em açúcares fermentescíveis por meio de tecnologia supercrítica. Esta tecnologia utiliza solventes ambientalmente corretos e apresenta curto tempo de reação, ultrapassando algumas desvantagens das técnicas convencionais (ALBARELLI et al., 2011). A hidrólise da celulose em meio supercrítico foi estudada utilizando água supercrítica ou água supercrítica catalisada com ácido em diferentes faixas de operação (SCHACHT; ZETZL; BRUNNER, 2008; KIM et al., 2010; ZHAO et al., 2011; ZHAO et al., 2012). A água supercrítica apresenta uma elevada capacidade de dissolução e catálise. Quando em contato com materiais lignocelulósicos, esta permite a

separação entre a lignina e a celulose, promovendo rápida hidrólise da celulose utilizando H^+ ionizado como catalisador (ZHAO et al., 2012). No entanto, o processo deve ser estritamente controlado em relação ao tempo de hidrólise. Um tempo prolongado pode ocasionar um elevado rendimento em produtos da degradação de glicose, diminuindo o rendimento global do processo e gerando inibidores para o processo de fermentação. A determinação do tempo de reação no qual a glicose formada é degradada é de difícil determinação. Desta forma, alguns pesquisadores propuseram o processo de hidrólise combinado utilizando uma fase supercrítica seguida de uma fase subcrítica. Nesta abordagem combinada, celulose é dissolvida e hidrolisada a oligossacarídeos na etapa supercrítica utilizando água. Água subcrítica é então aplicada para realizar a hidrólise destes oligossacarídeos em hexoses fermentescíveis (ZHAO et al., 2011). O uso da tecnologia supercrítica para obtenção das hexoses ainda está em fase inicial de estudo. Poucos estudos descritos na literatura apresentam resultados em condições ótimas de operação, não sendo possível analisar a real capacidade de conversão da celulose e comparar a eficiência deste processo em relação aos métodos convencionais. Ainda assim, o processo de hidrólise supercrítica já possui patente (Plantrose ProcessTM) e é vendido comercialmente pela empresa Renmatix (RENMATIX, 2011).

Fermentação

Uma vez que a hidrólise da celulose é concluída, a solução resultante é convertida a etanol por fermentação. Este processo é conhecido como hidrólise e fermentação em separado (em inglês *Separate Hydrolysis and Fermentation* ou SHF). A SHF é uma das configurações mais extensivamente testadas em laboratório e em escala piloto e, possivelmente, o processo mais maduro para a transformação de materiais lignocelulósicos em etanol (SUPING et al., 2009). Quando executada, a fermentação das pentoses é realizada em uma unidade independente. A tendência atual caminha para a integração do processo de hidrólise e fermentação, combinando a hidrólise da celulose e a fermentação do açúcar em uma só etapa. Esta configuração é chamada de hidrólise e fermentação simultâneas (em inglês *Simultaneous Saccharification and Fermentation* ou SSF). As principais vantagens do processo simultâneo é a maior produção de etanol e menor quantidade de enzima necessária. Apesar dos ganhos, algumas dificuldades ainda precisam ser superadas como a diferença entre a temperatura ótima para hidrólise e para fermentação. A hidrólise da celulose pode também ser realizada simultânea à co-fermentação de ambos os açúcares C6 (hexoses) e C5 (pentoses) (conhecida em inglês como *Simultaneous*

Saccharification and Co-Fermentation ou SSCF). Este último processo apresenta uma abordagem incipiente, entretanto, promissora devido aos menores custos de investimento e à menor limitação de inibição no processo (PICCOLO; BEZZO, 2009). A Figura 2.8 mostra um diagrama das possibilidades de integração durante a hidrólise e a fermentação.



Legenda: tecnologia SHF – quando realizado em separado todas as etapas apresentadas; tecnologia SSF – quando realizados em uma única etapa os processos contidos na linha contínua (linha 1); tecnologia SSCF – quando realizados em uma única etapa os processos contidos na linha tracejada (linha 2).

Baseado em Cardona e Sanches (2006).

Figura 2.8 – Tecnologias disponíveis para a integração do processo de produção de etanol de segunda geração durante as etapas hidrólise e fermentação

Separação Etanol

O etanol produzido pode ser recuperado por sistemas de destilação convencionais usados para a produção de etanol a partir do caldo da cana. A purificação azeotrópica pode ser realizada por meio de diferentes técnicas como a desidratação ou adsorção usando peneiras moleculares (PICCOLO; BEZZO, 2009).

Tratamento de efluentes

A matéria orgânica residual pode ser tratada em uma estação de tratamento produzindo biogás para ser utilizado na etapa de cogeração. Além disso, a lignina pode ser recuperada e utilizada diretamente como combustível na caldeira ou passar por um processo de gaseificação (PICCOLO; BEZZO, 2009; DIAS, 2011).

2.6.1 Bagaço para produção de etanol

No panorama brasileiro, o bagaço de cana de açúcar é o principal material estudado para a produção de etanol de segunda geração. A primeira planta brasileira de produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço de cana de açúcar, em construção pela empresa GraalBio em Alagoas (GRAALBIO, 2012), representa uma das diversas iniciativas brasileiras nesta direção. Um grande número de trabalhos científicos e inovações tecnológicas no tema têm sido gerados devido ao crescente incentivo à pesquisa promovido, em especial no estado de São Paulo, pela agência de fomento à pesquisa FAPESP, institutos de pesquisa como CTBE e CTA e empresas como Dedini, Cosan, Petrobrás e Shell Petróleo, entre outras.

O uso do bagaço favorece o cenário de produção de etanol de segunda geração integrada à produção de primeira geração, eliminando custo de transporte do material lignocelulósico e possibilitando o uso simultâneo de equipamentos em comum, o que diminuiria o custo de produção do etanol de segunda geração.

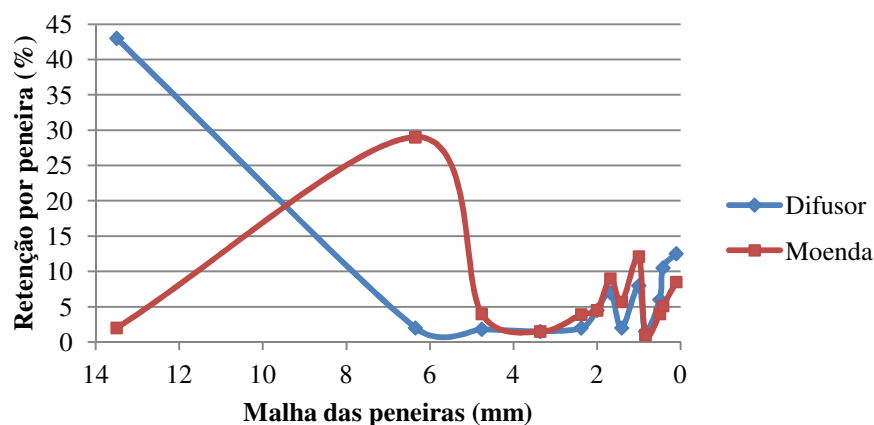
Em geral, 1 t de cana de açúcar gera 280 kg de bagaço com 50% de umidade (CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010). Este é considerado um subproduto de alto valor, podendo ter diferentes usos como: insumo para produção de papel, plástico, ração animal, entre outros. Entretanto, sua principal utilização é como combustível para o sistema de cogeração na produção de vapor e eletricidade. Segundo Pandey et al. (2000), no ano 2000 cerca de 50% do bagaço após a extração era usado para gerar energia e o restante era armazenado em uma pilha. Atualmente, devido a incentivos do governo, há uma tendência do setor de substituir caldeiras antigas por novas, com maior capacidade, aumentando a quantidade de bagaço usada na cogeração (HOFSETZ; SILVA, 2012). Além disso, o bagaço excedente passou a ser comercializados para outras usinas ou indústrias. Segundo Ernesto et al. (2009), em 2009 a maior parte das usinas vendia o bagaço excedente a um preço variável entre 2,0 e 7,0 US\$/t de bagaço (50% de umidade), dependendo da localização da usina em relação aos potenciais compradores.

Diante deste cenário, a viabilidade do processo de produção de etanol lignocelulósico usando bagaço irá depender dos incentivos e políticas públicas para produção de eletricidade a partir de biomassa e da eficiência do processo de produção de etanol de segunda geração em relação aos outros usos do bagaço.

O bagaço de cana é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Segundo CTC (2010), o bagaço, em geral, possui composição química em base seca de 26 a 47% de celulose, de 19 a 33% de hemicelulose, 14 a 23% de lignina e de 1 a 5% de cinzas. Esses valores possuem uma faixa de variação, pois, dependem da variedade da cana, estágio de desenvolvimento vegetativo, condições climáticas anteriores e posteriores à colheita, sistema de colheita da cana, entre outros fatores. Em geral, o teor de cinzas encontrado no bagaço é pequeno em comparação com outros resíduos agrícolas (PANDEY et al., 2000). Além das cinzas, são encontrados em pequenas quantidades minerais e extrativos orgânicos, como graxas, gomas, amidos, alcalóides, resinas e óleos essenciais.

Após a extração do caldo, o bagaço apresenta grande dispersão granulométrica, o tamanho de partícula depende da tecnologia de extração do caldo adotada, como pode ser visto na Figura 2.9. A composição física do bagaço é de aproximadamente 50% de umidade, 45% de estruturas fibrilares e 5% de extrativos e componentes inorgânicos. A fração fibrilar é composta de 55 a 60% de fibras e de 30 a 35% de medula (células de parênquima) (MARABEZI, 2009). As fibras consistem na maior parte da massa do bagaço, têm elevadas proporções de comprimento-largura (comprimentos até alguns centímetros) e correspondem principalmente ao feixe fibrovascular e casca do material. As partículas de medula são originadas a partir do parênquima, estas são menores, apresentando relação comprimento-largura próximos a um.

Devido à natureza heterogênea e fibrosa do bagaço de cana, a moagem do material anterior ao processo de pré-tratamento é importante a fim de uniformizar, facilitar as operações de transporte e aumentar a eficácia do pré-tratamento. Muitos artigos citam esta etapa de preparo do bagaço prévia ao pré-tratamento (MARTIN; MARCET; THOMSEN, 2008; ZHAO; WANG; LIU, 2008; HERNÁNDEZ-SALAS et al., 2009). Este processo, apesar de simples, apresenta percalços como o grande consumo energético na moagem do material.



Fonte: CTC (2010).

Figura 2.9 - Dispersão granulométrica do bagaço de acordo com a tecnologia de extração do caldo adotada

Muitos artigos citam também a lavagem do bagaço antes da realização do pré-tratamento, com o objetivo de remover impurezas e açúcares dissolvidos. Segundo Baudel (2006), a presença de impurezas provenientes da moagem da cana como cinzas, sílica, confere capacidade “tamponante” ao bagaço, o que resulta em maior consumo de reagentes durante a etapa de pré-tratamento. Além disso, a lavagem prévia do bagaço teria o papel de promover a compactação da biomassa, bem como facilitar a impregnação da mesma com os agentes químicos utilizados no pré-tratamento. O processo de lavagem do bagaço pode ser realizado em diferentes equipamentos inclusive considerando a lavagem na própria esteira transportadora. Entretanto, acredita-se que esta etapa careça de mais estudo, visto que o bagaço é extensivamente lavado durante a extração de açúcares, e a eliminação desta etapa traria um ganho na diminuição do consumo de água do processo de segunda geração.

Diferentes tipos de pré-tratamento foram testados para o bagaço, entre eles os métodos hidrotérmicos têm recebido a maior atenção, especialmente os pré-tratamentos de explosão a vapor, ácido diluído e LHW (LEIBBRANDT; KNOETZE; GÖRGENS, 2011). Os pré-tratamentos de explosão a vapor e LHW se destacam como promissores devido ao caráter ambientalmente correto destas tecnologias, por não necessitar ou empregar catalisadores em pequenas quantidades.

Os pré-tratamentos de explosão a vapor e LHW apresentam bons resultados para o tratamento do bagaço, melhorando o rendimento de extração de hemiceluloses. De acordo com Carrasco et al. (2010), o pré-tratamento do bagaço com explosão a vapor catalisada por SO_2

possibilita alta acessibilidade para as enzimas da matriz celulósica, sem que ocorra elevada degradação de açúcares da hemicelulose. Estes pesquisadores obtiveram rendimento global de 87%, considerando os açúcares produzidos no pré-tratamento e na hidrólise, este rendimento foi obtido quando o pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por SO₂ foi conduzido à temperatura de 190° C e tempo de retenção de 5 minutos. Segundo Neves et al. (2007), o pré-tratamento hidrotérmico LHW de materiais lignocelulósicos pode levar a hidrólise de 88 a 98% da hemicelulose e possibilitar a hidrólise enzimática atingir rendimento maior que 90%.

Após o pré-tratamento, é necessário separar a fração líquida e sólida. Este processo pode ser realizado em diferentes equipamentos como centrifugas ou filtros prensa. A fração sólida em geral passa por uma etapa de lavagem anterior à hidrólise. A lavagem da fração sólida é essencial por causa do efeito inibitório sobre a atividade enzimática, exercida pelos compostos de degradação e derivados de lignina depositados sobre a fração sólida (BAUDEL, 2006). Mesmo em processos de pré-tratamento livre de catalisador como o processo hidrotérmico LHW, a lavagem do sólido pré-tratado apresenta efeitos positivos possibilitando o aumento de rendimento na etapa subsequente de hidrólise enzimática. Segundo estudo de Kim, Mosier e Ladisch (2009), com o aumento de temperatura acima de 135° C durante o pré-tratamento, a lignina se liquefaz. Após o final do processo o meio é resfriado resultando em recondensação e precipitação da lignina solubilizada junto ao sólido pré-tratado. De acordo com este estudo, a lavagem do material pré-tratado com LHW utilizando água fria ou quente possibilitou aumento de rendimento na hidrólise devido à remoção da lignina precipitada sobre a matriz celulósica.

Apesar dos artigos apresentarem claramente as vantagens da lavagem do bagaço após o pré-tratamento, a quantidade de água ótima necessária para esta lavagem ainda não foi estudada. Os estudos utilizam em média 30 L de água/ kg de bagaço seco (GARLOCK et al., 2011). Este processo de lavagem consome grande quantidade de água que pode ser reutilizada após detoxificação e tratamento, aproveitando ou não a xilose contida nesta corrente para processos fermentativos.

No cenário brasileiro, a hidrólise enzimática é preferida em relação ao processo de hidrólise ácida por ser um processo altamente específico, proporcionando rendimento elevado de glicose e baixa formação de subprodutos. Esta pode ser realizada sob condições mais brandas (pH cerca de 5 e temperatura em torno de 50 °C) com um menor consumo de energia e menor impacto ambiental. Desta forma, grande parte dos estudos sobre hidrólise da celulose do bagaço se baseia

nesta tecnologia. Este processo é realizado em geral com concentração de sólidos variando em torno de 5% e tempo de reação em torno de 72 h. Estes fatores juntamente com pH, temperatura, concentração de enzimas e velocidade de agitação influenciam diretamente a eficiência da enzima (CARDONA; SANCHES, 2006). Após a hidrólise, a concentração de açúcares no hidrolisado é baixa devido à grande diluição causada pela baixa quantidade de sólidos no reator. Desta forma, é necessário realizar a evaporação do hidrolisado até a concentração necessária para a fermentação. Isto pode ser realizado em um evaporador de múltiplo efeito, como o usado na concentração do caldo, ou por tecnologias mais recentes, como o uso de membranas de osmose reversa ou nanofiltração.

As etapas de fermentação das hexoses e separação do etanol são similares ao processo de 1ª geração, desta forma possivelmente os mesmos equipamentos podem ser utilizados misturando-se a corrente de hidrolisado concentrado com a corrente de caldo concentrado a ser enviado para fermentação. Entretanto, o impacto da adição da corrente concentrada de hidrolisado ao processo convencional deve ser analisado quanto à possível diminuição de rendimento do processo devido a novos inibidores e ao aumento de volume destes equipamentos, quando considerada a instalação do processo de segunda geração em uma usina já existente.

Diante do apresentado, tem-se que diferentes configurações de pré-tratamento e hidrólise foram estudadas para o bagaço. Entretanto, o estudo realizado por Silva, Maugeri e Costa (2010), mostrou que melhores rendimentos de hidrólise podem ser obtidos separando o bagaço em fibras e medula e utilizando somente a fração medular. Este material foi nomeado de *fração-P*, por ser constituído principalmente de células de parênquima. Estas células apresentam menor quantidade de lignina do que encontrado nas fibras do bagaço, facilitando o ataque enzimático à celulose, necessitando de pré-tratamento brando. Essas partículas são pequenas e possuem pequena distribuição granulométrica o que facilitam as operações de transporte e manipulação da biomassa sem necessidade de moagem prévia.

Além da patente de Silva, Maugeri e Costa (2010), somente alguns trabalhos descrevem o uso da fração fina do bagaço, rica em parênquima, para produção de etanol de segunda geração. Jain et al. (2011) descrevem, em um estudo preliminar, o uso da fração medular do bagaço para a produção de etanol. Neste, elevada produção de etanol foi possível após pré-tratamento ácido e hidrólise enzimática. Almeida (2012) estudou a hidrólise do bagaço após separação deste em frações fina, média e grossa em um separador pneumático. Verificou-se que a fração fina

apresentou teor de glicose após a hidrólise enzimática em média 1,7 vezes maior do que considerando a fração grossa moída. Segundo o autor, o diâmetro médio de partícula não foi o principal fator que influenciou os resultados de hidrólise enzimática, pois após moagem a fração grossa apresentou diâmetro menor que a fração fina. Desta forma, concluiu-se que os fatores mais significativos para obtenção dos resultados foram a composição e a estrutura da partícula da fração fina do bagaço.

2.7 Uso de ferramentas de engenharia de processos no setor sucroalcooleiro

2.7.1 Simulação e integração de processos

A simulação computacional é uma ferramenta valiosa de projeto, podendo reduzir o tempo de concepção e maximizar a lucratividade de unidades industriais. Dentre os diferentes tipos de simuladores de processos existentes, o simulador Aspen Plus[®] (ASPENTECH, 2010) se destaca para o uso em problemas de engenharia química, devido ao vasto banco de dados de equipamentos e modelos termodinâmicos. Este simulador é amplamente utilizado na área acadêmica e na indústria nos três estágios de um processo: pesquisa e desenvolvimento, *design* e produção.

O simulador Aspen Plus[®] é extensivamente utilizado para investigar problemas em regime permanente através do balanço de massa e energia do sistema. Trata-se de um simulador sequencial modular, ou seja, cada bloco no fluxograma é resolvido em sequência, no qual, dado o fluxo de entrada, cada bloco calcula o fluxo de saída. Para resolver problemas de reciclo os fluxos são calculados iterativamente pelo simulador. Embora esta abordagem possa ser eficaz para muitos tipos de simulações, essa estratégia pode ser muito demorada para certos tipos de problemas. Desta forma, este simulador também possibilita o uso de modelagem orientada a equação para alguns processos, no qual o conjunto de equações do modelo é resolvido ao mesmo tempo.

Este software foi desenvolvido pela empresa Aspentech em 1970. Após sua criação, a empresa cresceu consideravelmente desenvolvendo constantes atualizações do Aspen Plus[®], além de novos softwares que podem ser utilizados em interface com o Aspen Plus[®] ou que realizam operações impossíveis de realizar neste software. Desta forma, muitas funcionalidades adicionais são possíveis utilizando o pacote de softwares oferecido pela AspenTech, como softwares

especializados para o *design* de trocadores de calor, simulação dinâmica, análise econômica do processo, modelagem de processos de adsorção, entre outros.

O simulador AspenPlus® vem sendo utilizado como uma ferramenta para investigar o processo de produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração. Apesar de não possuir um banco de dados específico para este processo, um estudo realizado pelo NREL (*National Renewable Energy Laboratory* – E.U.A.) possibilitou o desenvolvimento de um conjunto de dados de propriedades termodinâmicas e físicas especificamente para esta finalidade (WOOLEY; PUTSCHE, 1996).

O uso do simulador facilita a tarefa de comparar processos, identificar possibilidades de melhorias e pontos passíveis de integração. A integração de processos refere-se a uma abordagem holística, levando em conta todas as possíveis interações entre as várias etapas de um processo e o estudo dessas interações. Com isso, é possível alcançar rendimentos mais elevados, minimizar o custo do investimento global e encontrar um *design* eficiente do processo (DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011). Esta visão se opõe à apresentação do processo como um sistema de etapas que podem ser otimizadas em si, mas que não funcionariam de maneira otimizada como um todo, pois negligencia as potenciais iterações entre as etapas do processo. Esta ferramenta pode ser aplicada tanto no *design* de novos processos como na otimização de processos já existentes.

A integração do processo pode ser realizada por meio da intensificação do processo, este método consiste no desenvolvimento de técnicas que proporcionam melhorias no processo (DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011). O desenvolvimento de equipamentos e técnicas que permitem a diminuição do volume de equipamento e consumo de energia, a maximização da produção e a melhoria da sustentabilidade processo (STANKIEWICZ, 2003). Os processos que resultam da intensificação permitem a realização de diferentes etapas do processo em uma única unidade, o que leva à obtenção de produtos de alta pureza com um custo de investimento menor em comparação à realização dos processos separadamente. Entretanto, estes equipamentos apresentam maior complexidade de construção.

A integração do processo também pode ser realizada por meio do estudo do calor envolvido no processo e da combinação dos fluxos de energia, possibilitando o uso de correntes de temperatura mais alta que necessitam ser resfriada para fornecer calor à outra parte do mesmo processo. A análise Pinch (LINNHOFF et al., 1982) é uma ferramenta de integração térmica que

visa minimizar o consumo de energia de um processo, através da análise dos fluxos de energia deste. Esta análise se baseia na primeira e segunda lei da termodinâmica, na qual a energia deve ser conservada e o calor fluirá em apenas uma direção.

A análise Pinch pode ser usada como um mecanismo para calcular os requisitos de energia mínima de um dado processo. Nesta análise, as correntes de fluxo de calor são combinadas em grupos de fluxos quentes e frios e curvas compostas são formadas. O ponto de maior aproximação entre essas curvas é a temperatura Pinch, sendo este o melhor ponto para iniciar os estudos de *design* (KEMP, 2007).

Após a integração dos processos, a avaliação econômica tem papel fundamental. A decisão final acerca da alternativa de projeto depois de satisfeitas as restrições técnicas, ambientais, logísticas, entre outras, será sempre tomada através de uma análise econômica (TURTON, 2009). Esta tem três funções principais dentro da concepção de um projeto: a avaliação de opções de equipamentos, a otimização do processo, a fim de aumentar a produtividade e/ou rendimento, e a avaliação da rentabilidade global do projeto, analisando parâmetros como valor presente líquido e taxa interna de retorno.

A precisão de uma estimativa econômica depende da quantidade de detalhes do processo disponíveis, a precisão dos dados de custos disponíveis, e o tempo gasto na preparação da estimativa. Existem diferentes formas de classificar o tipo de estimativa de custo. Turton (2009) classifica os tipos de estimativas de acordo com a precisão em cinco categorias: estimativa da ordem de grandeza, estimativa de estudo, estimativa preliminar, estimativa definitiva e estimativa detalhada.

A estimativa da ordem de grandeza é uma estimativa preliminar de baixa precisão, em geral realizada em um primeiro estudo do projeto para verificar a ordem de grandeza do custo do processo. Uma análise um pouco mais precisa pode ser realizada baseada no conhecimento dos principais equipamentos, sendo este tipo de análise classificado como estimativa de estudo. A realização de uma análise baseada nos equipamentos dimensionados com mais precisão e em dados suficientes para fazer um orçamento é conhecida como estimativa preliminar. Existem mais dois tipos de análises: a estimativa definitiva, baseada em quase todos os dados finais de especificação; e a estimativa detalhada, envolvendo a engenharia completa do processo. Nesta tese, para avaliar a viabilidade econômica dos processos estudados realizou-se uma estimativa de estudo.

2.7.2 Simulação e otimização da produção convencional de açúcar e etanol

Ferramentas de simulação de processos têm sido amplamente utilizadas no segmento sucroalcooleiro para tentar prever e melhorar a gestão agrícola da cana de açúcar (SINGH; ABEYGOONAWARDANA, 1982; VALLIS et al., 1996; SILVEIRA et al., 2000; O'LEARY, 2000). Em relação ao processo produtivo nas usinas, a utilização destas ferramentas tem nortado algumas mudanças recentes, principalmente em relação ao consumo e produção de energia. Para corretamente simular o processo utilizando diferentes softwares, o primeiro passo é utilizar o modelo termodinâmico que melhor represente o sistema estudado.

Junqueira (2010) estudou o equilíbrio líquido-vapor envolvendo as principais substâncias presentes no processo após a etapa de fermentação comparando dados experimentais com os modelos NRTL (*Non-Random Two-Liquid model*) e UNIQUAC (*UNIversal QUAsiChemical*) no simulador Aspen Plus®. Os resultados obtidos por Junqueira (2010) podem ser vistos na Tabela 2.7

Tabela 2.7 – Representação do equilíbrio líquido-vapor de diferentes sistemas binários utilizando os modelos UNIQUAC e NRTL

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1 Etanol											
2 Água	A										
3 Metanol	A	A									
4 Propanol		A	A								
5 Isobutanol	A	A	A								
6 n-Butanol		A	A		A						
7 Álcool Isoamílico	A				A						
8 Acetaldeído	A	A	A			A					
9 Acetona	A		A					A			
10 Ácido acético	A	A	A				NRTL	A			
11 Acetato etílico	A	A				A	A			A	
12 Glicerol	A	N	A	A		A					
13 Furfural	A	A							A	NRTL	A

Fonte: Junqueira (2010).

Legenda: A – ambos os modelos; N – nenhum dos modelos; NRTL – somente o modelo NRTL.

Verifica-se que a maioria dos sistemas foram devidamente representados por ambos os modelos, NRTL e UNIQUAC. No caso do equilíbrio glicerol-água, o sistema não foi adequadamente representado por nenhum dos modelos. Entretanto, resultados próximos aos

experimentais são obtidos ao representar o sistema glicerol-água em fase líquida e em pequena quantidade de glicerol utilizando ambos os modelos termodinâmicos. Visto que o glicerol está presente em pequena quantidade e em fase líquida durante a produção de etanol, ambos os modelos poderiam representar bem este equilíbrio. Em poucos casos, como o par ácido acético-álcool isoamílico e furfural-ácido acético o sistema foi mais bem representado pelo modelo NRTL. No entanto, estes compostos se encontram em baixa quantidade no processo.

Junqueira (2010) também estudou os sistemas binários etanol-monoetilenoglicol e água-monoetilenoglicol presentes na etapa de desidratação por destilação extrativa para obtenção de etanol anidro. Os sistemas foram adequadamente representados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, exceto para a fase líquida do diagrama binário água-monoetilenoglicol.

A modelagem de soluções aquosas envolvendo açúcares é importante para a correta simulação das etapas iniciais do processo, nas quais a concentração de açúcares é elevada. Starzak e Mathlouthi (2006) e Le Maguer (1992) sugeriram parâmetros de interação binária água-sacarose para o modelo UNIQUAC, a fim de melhor representar os dados obtidos experimentalmente para a solução água-sacarose. A Tabela 2.8 mostra os parâmetros binários propostos pelos autores.

Tabela 2.8 – Parâmetros de interação binária água-sacarose para o método base UNIQUAC

Starzac e Mathlouthi (2006)			
Parâmetros moleculares de Vander Walls		Constantes de interação	
r_A	0,920	A_{ij}	8,3359
q_A	1,400	A_{ji}	-12,554
r_B	14,550	B_{ij}	-227,3
q_B	14,310	B_{ji}	224,72
		C_{ij}	-1,252
		C_{ji}	1,8257
A=	Água	D_{ij}	0,00050213
B=	Sacarose	D_{ji}	0,000441
Le Maguer (1992)			
Parâmetros moleculares de Vander Walls		Constantes de interação	
r_A	0,730	A_{ij}	0
q_A	1,190	A_{ji}	0
r_B	9,686	B_{ij}	-121.52
q_B	9,809	B_{ji}	111.68

Peres e Macedo (1997) apresentaram um modelo baseado no modelo UNIFAC para descrever as propriedades termodinâmicas experimentais de soluções aquosas e não aquosas, que contêm açúcares, como glucose, frutose e sacarose. O modelo desenvolvido pelos autores representou satisfatoriamente as propriedades de atividade de água, a temperatura de ebulição e ponto de congelamento das soluções aquosas de sacarose. Segundo os autores, o modelo proposto apresentou melhor concordância com os dados experimentais, quando comparado a outros modelos baseados no modelo UNIFAC, mas apresentou resultados inferiores aos encontrados empregando o modelo UNIQUAC.

Diferentes estudos analisam a produção de etanol convencional, etanol de primeira geração, através de ferramentas de simulação. A seguir são discutidos alguns estudos realizados neste contexto.

Evaporação do caldo

A evaporação do caldo é um processo de custo energético elevado, o qual é geralmente realizado em evaporadores de múltiplo efeito. A perda de desempenho durante a operação torna o processo ainda mais complexo (JORGE et al., 2010). A simulação do processo de evaporação do caldo em uma destilaria autônoma foi estudada por Jorge et al. (2010) utilizando o simulador comercial HYSYS[®]. Neste estudo, as etapas de modelagem, simulação e validação foram realizadas para um sistema de evaporação industrial, composto de um evaporador de filme descendente seguido por três evaporadores de tubo vertical arranjados em paralelo. O sistema real foi monitorado por 23 dias de operação. Os autores concluíram que o modelo simulado pelo software HYSYS[®] representou satisfatoriamente o comportamento do sistema.

Lewis et al. (2010) usaram um modelo de simulação elaborado no software Aspen Plus[®] para realizar um balanço de energia da etapa de evaporação do caldo em uma refinaria de açúcar. A simulação foi validada utilizando dados históricos, bem como dados de duas fábricas de açúcar. Os resultados da simulação corroboraram bem os valores medidos nas fábricas. Verificou-se que ambas as refinarias estudadas foram extremamente eficientes em termos de uso de vapor e equipamentos, não sendo possível qualquer otimização energética nas configurações utilizadas.

Fermentação

O etanol é um dos produtos de fermentação de maior importância em escala industrial. Na fermentação, os açúcares são convertidos em etanol por leveduras, esta etapa é responsável pela

maior parte das perdas de açúcar do processo global de produção de etanol a partir da cana de açúcar (JUNQUEIRA et al., 2009a). Vários pesquisadores estudaram esta etapa do processo de produção de etanol, contudo, obter um modelo próximo a realidade é o principal desafio para definição de estratégias operacionais, controle e otimização deste processo biotecnológico (ANDRADE et al., 2009).

A fermentação alcoólica convencional é um processo típico inibitório. O etanol produzido inibe as células de levedura, causando uma redução na taxa de produção de etanol e na taxa de crescimento celular levando à baixa produtividade e rendimento. Honorato et al. (1999) estudaram a modelagem e simulação de um processo de fermentação contínua extrativa. Neste processo, etanol produzido no reator de fermentação é retirado continuamente do reator de fermentação com o auxílio de um sistema de extração, em geral operado a vácuo e utilizando membranas de separação. Com isso, é possível diminuir o efeito inibitório do etanol no processo e obter vinho com maior concentração alcoólica. O fermentador foi acoplado a uma câmara flash a vácuo, o que aumentou drasticamente a produtividade.

Junqueira et al. (2009a) estudaram a simulação de um reator de fermentação extrativa a vácuo para a produção de vinho com maior concentração de etanol e seus efeitos sobre a etapa de destilação. Quatro configurações de processo foram avaliadas nesse estudo, baseadas nos processos de fermentação convencional ou extrativa a vácuo, e analisando sistemas de destilação de duplo ou triplo efeito para purificação do produto. A simulação dos processos de fermentação e destilação foi realizada utilizando o software comercial Aspen Plus[®]. A configuração ótima em relação ao consumo de energia para o processo foi a fermentação extrativa integrada a um sistema de destilação triplo efeito. Nessa configuração, necessitou-se de 36% menos energia térmica comparando-se à fermentação e destilação convencional.

A fermentação também foi estudada com modelos semi-empíricos avaliando variáveis do reator como a taxa de agitação do sistema e a imobilização de células (CONVERTI et al., 2006; UM; HANLEY, 2007). Os estudos de Ungarala e Co (2000) e Abashar e Elnashaie (2010) dão uma visão mais aprofundada sobre modelos matemáticos aplicados a processos de fermentação.

Destilação

Uma série de colunas de destilação e retificação é tradicionalmente utilizada para purificar o vinho obtido na etapa de fermentação. A formação do azeótropo etanol-água torna este processo de separação ainda mais complexo. Esta etapa é caracterizada por um grande consumo

de energia nos refeedores da coluna, representando uma fração importante do consumo de energia do processo (ENSINAS et al., 2007; GU et al., 2007). Alternativas eficientes energeticamente para a etapa de destilação são necessárias para melhorar a sustentabilidade de produção do etanol. Desta forma, vários novos processos de separação para a purificação e desidratação do etanol estão em estudo a fim de substituir ou auxiliar os processos baseados na destilação.

A precisão das ferramentas de simulação para prever o comportamento de processos de separação multicomponente é o primeiro passo para o estudo de diferentes alternativas para o processo de separação convencional. A maioria dos modelos disponíveis para simulação de colunas de destilação é baseada no conceito idealizado de equilíbrio ou estágios teóricos, entretanto, melhores previsões de resultados podem ser alcançadas pelo modelo de estágios de não equilíbrio.

O uso deste modelo na simulação da destilação multi-componente apresenta uma maior complexidade visto que parâmetros de difícil determinação como coeficiente de transferência de massa, entre outros, são necessários para realização dos cálculos. Aumentando, desta forma, a complexidade computacional necessária para resolução do sistema e dificultando a simulação de processos envolvendo diferentes operações. Junqueira, Maciel Filho e Maciel (2009) estudaram a destilação do etanol convencional utilizando simulador Aspen Plus® considerando-se três métodos de cálculo: o equilíbrio, o equilíbrio com a eficiência de prato constante e modelos de estágios de não equilíbrio. Para a simulação dos modelos de equilíbrio foi utilizado o modelo disponível no simulador RadFrac™. Este necessita de especificações como número de estágios, pressões nos estágios, estágios de alimentação e saída de produtos, taxa de destilado. Para a simulação do modelo de estágios de não equilíbrio foi utilizado o modelo disponível no simulador RateFrac™. Este modelo realiza um cálculo mais rigoroso do fenômeno, necessitando além dos dados necessários para o modelo de equilíbrio, dados específicos referentes ao diâmetro da coluna e parâmetros operacionais para cálculo dos coeficientes de transferência de massa e áreas interfaciais utilizados no modelo. O modelo de equilíbrio com eficiência de 70% apresentou resultados semelhantes ao modelo de estágio de não equilíbrio e, portanto, foi assumido pelos autores como a melhor alternativa para simular colunas de destilação.

Bessa, Batista e Meirelles (2012) e Batista et al. (2012) estudaram a simulação da etapa de destilação para produção de etanol hidratado utilizando o simulador Aspen Plus®. Em ambos os

trabalhos, os autores buscaram ajustar os parâmetros ao modelo NRTL e representar o equilíbrio de fases nesta etapa do processo, considerando todos os componentes do vinho. Os resultados das simulações foram validados com dados experimentais coletados na planta industrial. No trabalho de Bessa, Batista e Meirelles (2012), o principal objetivo foi avaliar os requisitos de energia e a influência de componentes secundários na integração das colunas de duplo efeito. Verificou-se que a simulação rigorosa, ou seja, considerando os compostos minoritários, apresentou um aumento no consumo de vapor de 7% em comparação com a simulação de apenas o binário água-etanol, melhor representando o sistema real. Analisando a simulação da destilação de duplo efeito, os resultados indicaram que o etanol hidratado pode ser produzido de acordo com as especificações exigidas e com a redução de aproximadamente 54% no consumo de vapor, em comparação com o processo convencional. No trabalho de Batista, et al. (2012), buscou-se otimizar a unidade de destilação industrial e sugerir um sistema de controle capaz de impedir produção de produto fora de especificação. Com isso, foi possível obter o número ótimo de pratos para cada coluna estudada, considerando as 5 colunas de destilação em operação, além de propor estratégias de controle com o auxílio da simulação dinâmica realizada utilizando o software Aspen Dynamics®.

Junqueira et al. (2009b) estudaram a simulação de três configurações diferentes do processo de destilação azeotrópica com ciclohexano para a produção de etanol anidro utilizando software Aspen Plus®. As principais diferenças nas três configurações propostas foram em relação ao refluxo do componente de arraste para o processo, sendo realizado antes ou após a separação da água do processo. Os principais parâmetros avaliados foram a formação da segunda fase líquida dentro da coluna, a separação do azeótropo ternário, as perdas do componente de arraste no etanol anidro e o consumo de energia nos refeeders de coluna. Observou-se que alterações nos parâmetros de processo, tais como o estágio de entrada de alimentação, mostraram grande influência na formação da segunda fase líquida. A configuração que apresentou os melhores resultados, minimizando o consumo de energia, a contaminação do produto, as perdas de etanol e componente de arraste foi a que adotou o reciclo do componente de arraste para o processo após a separação da água na coluna de recuperação.

Vane e Alvarez (2008) estudaram um processo de separação por membrana como alternativa ao processo de destilação padrão para a produção de etanol usando software de simulação de processos e planilhas. O processo proposto apresentou uma economia de energia de

pelo menos 43% em relação ao procedimento padrão de purificação de etanol, e os custos encontrados para o processo alternativo também foram inferiores. Os resultados obtidos durante a simulação foram compatíveis com os resultados obtidos experimentalmente por este grupo de pesquisa (VANE et al., 2010).

Analisando-se a etapa de destilação do ponto de vista da otimização do processo, é possível identificar a melhor configuração, levando-se em conta os investimentos e custos operacionais. Hoch e Espinosa (2008) estudaram a otimização da etapa de destilação considerando dois projetos iniciais: destilação/ pervaporação e destilação/ destilação extrativa. Diferentemente dos processos destilação e destilação extrativa que utilizam colunas de destilação, o processo de pervaporação realiza a separação da mistura água etanol através da evaporação parcial da mistura líquida através de uma membrana não porosa. Minimizações nos custos globais de cerca de 32% foram possíveis utilizando-se a alternativa destilação/ pervaporação em comparação com a segunda opção. A integração energética foi realizada para a melhor alternativa resultando na redução do consumo de vapor.

Sistema de cogeração e integração energética do processo

A competitividade do etanol como um combustível líquido depende fortemente da quantidade de energia utilizada durante o processo de produção. De um modo geral, usinas de produção de açúcar e etanol no Brasil apresentam baixa eficiência em termos de consumo de energia e a integração térmica do processo é raramente realizada (MACEDO; VERDE LEAL; HASSUANI, 2001). A integração do processo pode trazer melhoras na utilização de energia permitindo um melhor aproveitamento da fonte primária, bem como aumentando a geração de eletricidade. Alguns autores estudaram a integração energética do processo de produção de açúcar e etanol (Tabela 2.9).

Tabela 2.9 – Integração térmica no processo de produção de açúcar e etanol

Autores	Descrição do estudo
SEEMANN, 2003	Estudou a integração térmica das colunas de destilação com sistema de dupla destilação a pressão para reduzir a demanda de vapor no processo de produção de etanol.
RAM; BANERJEE, 2003	A partir de uma análise exergética, os autores avaliaram dois sistemas de evaporação para utilização em uma fábrica de produção de açúcar na Índia. O primeiro sistema de evaporação estudado foi o já existente na fábrica e o segundo um novo sistema criado a partir de modificações no primeiro equipamento.
MODESTO; NEBRA; ZEMP, 2006	Estudaram modificações para melhorar o uso de energia na produção de etanol, energia elétrica e bagaço.
WUKOVITS et al., 2007	Estudaram a integração de uma planta de etanol a uma rede para produção de calor e energia a partir de resíduos da produção de etanol e matéria-prima.
ENSINAS et al., 2007	Estudaram a redução da demanda de vapor no processo de produção de açúcar e etanol e alternativas para os sistemas de cogeração em usinas de cana visando à geração de eletricidade excedente.
MODESTO; ZEMP; NEBRA, 2009	Avaliaram diferentes alternativas para diminuir o consumo de energia térmica em uma usina através da análise de custo exergético.
SERRA et al., 2009	Estudaram diferentes sistemas de cogeração utilizando bagaço como combustível.
PAULO; SOLEDAD DIAZ; BRIGNOLE, 2009	Estudaram o processo de desidratação do etanol com propano supercrítico a partir da integração energética.
ENSINAS et al., 2009	Estudaram através de uma análise exergética a produção convencional de açúcar, etanol e eletricidade, propondo melhorias no uso de energia visando à redução da geração de irreversibilidade.
DIAS et al., 2011a	Estudaram o sistema de destilação duplo efeito na produção de etanol, realizando a integração térmica dos processos e avaliados dois tipos de sistemas de cogeração o Ciclo de Rankine com vapor a alta temperatura e pressão e um ciclo usando bagaço gaseificado.

Ensinas et al. (2007) investigaram a redução da demanda de vapor no processo de produção de açúcar e etanol e alternativas para o sistema de cogeração com o objetivo de aumentar a geração de eletricidade excedente. Foi utilizado o software EES[®] assumindo a produção de eletricidade apenas durante a época da colheita da cana. As diferentes alternativas de

sistemas de cogeração, ciclos a vapor e ciclos baseados na gaseificação da biomassa, foram simulados para uma usina convencional e uma usina termicamente integrada. Algumas das medidas utilizadas para a integração térmica do processo foram:

- Aumento do teor de sólidos de xarope de 65,0% para 72,0%.
- Utilização do vapor gerado no terceiro efeito da concentração do caldo.
- Aquecimento do caldo nas etapas de tratamento com a sangria do vapor vegetal do primeiro efeito.
- Substituição do sistema de destilação convencional por um sistema de destilação a pressão dupla para a produção de etanol hidratado.

Quatro configurações de sistemas de cogeração foram estudadas: um ciclo a vapor com turbina de contrapressão (configuração 1), um ciclo a vapor com turbina de extração (configuração 2), uma turbina a gás utilizando biomassa gaseificada (configuração 3), um ciclo combinado utilizando biomassa gaseificada (BIG-CC) (configuração 4).

A integração térmica do processo reduziu o consumo de vapor no processo. No curto prazo, sem a integração energética, a configuração 1 utilizando-se de maior pressão e temperatura que os parâmetros convencionais utilizados em usinas de cana, produz uma grande quantidade excedente de eletricidade. As configurações 2 e 4 permitiram um aumento na geração de eletricidade excedente mas sendo somente viável para a usina termicamente integrada. Segundo Ensinas et al. (2007), com a superação das barreiras técnicas e econômicas do processo de gaseificação do bagaço, a configuração 4 poderia aumentar em mais de 70% o excedente da produção de eletricidade nas usinas integradas. A palha recuperada na colheita poderia ser utilizada como combustível adicional, aumentando ainda mais a geração de eletricidade.

A demanda total de energia na produção de etanol, com especial atenção para as etapas de concentração e retirada de água foi investigada por Pfeiffer et al. (2007). O software industrial IPSEpro[®] foi usado para simular a produção convencional de etanol a partir do milho e sua integração em uma central de produção de calor e energia a partir de fontes renováveis (biogás). A integração energética realizada para as etapas de destilação e retificação geraram as maiores reduções na demanda de calor. É possível cobrir mais de 76 % da demanda energética de todo o processo utilizando biogás produzido a partir de resíduos da produção de etanol, dependendo do tamanho da planta. O fator limitante para a integração da produção de etanol à central de cogeração seria o tamanho das instalações para produção de biogás. Outro estudo sobre o mesmo

processo de integração, mas considerando também a queima parcial da palha do milho, possibilitou gerar toda a demanda energética necessária para uma pequena indústria de etanol (WUKOVITS et al., 2007).

Um processo de produção integrada de açúcar, etanol e eletricidade a partir da cana de açúcar foi simulado por Ensinas et al. (2009), utilizando o software EES[®]. Uma análise de balanço de exergia foi realizada e melhorias no uso da energia foram propostas visando a redução da geração de irreversibilidades no processo. Para uma usina convencional, o sistema de cogeração é responsável pela maior parte da irreversibilidade total gerada (63 %), principalmente devido à irreversibilidade no processo de combustão do bagaço. A eficiência exergética calculada para uma usina padrão brasileira foi de 35%. O processo térmico integrado apresentou eficiência exergética 6% maior e cerca de 10% da irreversibilidade total pode ser reduzida através de melhorias nos sistemas de cogeração.

As diferentes opções de sistemas de cogeração em usinas de cana foram estudadas por Serra et al. (2009), para avaliar as possibilidades de aumentar a geração de eletricidade. A utilização de três configurações diferentes foi simulada utilizando o software EES[®]. A configuração 1 estudada se baseia em um ciclo de Rankine simples com uma turbina a vapor de contrapressão. A configuração 2 se baseia em um ciclo a vapor utilizando uma turbina de contrapressão e uma turbina de condensação para o vapor excedente. A configuração 3 se baseia em um ciclo combinado com gaseificação de biomassa. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a eficiência energética global diminui comparando a configuração 1 com a configuração 3. A configuração 2 produz uma quantidade significativamente maior de energia do que a configuração 1. A configuração 3 produz o maior excedente de eletricidade, mas exige compra de 50% a mais de bagaço do que o disponível na fábrica.

Pellegrini, Oliveira Júnior e Burbano (2010) estudaram a simulação de um ciclo a vapor supercrítico usando bagaço e um sistema de gaseificação de biomassa (BIG-CC) utilizando o software EES[®]. Ambas as configurações estudadas foram integradas a uma usina convencional de produção de açúcar e etanol. A configuração supercrítica possibilitou a geração de 10% mais eletricidade comparada à configuração BIG-CC atmosférica, com quase o mesmo custo de exergia para os produtos açúcar e etanol. Comparando os resultados da alternativa supercrítica com a configuração BIG-CC pressurizada, o ciclo a vapor supercrítico não se apresentou competitivo.

Dias et al. (2011a) avaliaram o sistema de destilação duplo efeito na produção de etanol realizando a simulação do processo inteiro da produção convencional de etanol utilizando o Software UniSim. Foi realizada a integração térmica dos processos e avaliados dois tipos de sistemas de cogeração o Ciclo de Rankine com vapor a alta temperatura e pressão e um ciclo usando bagaço gaseificado. A integração térmica das colunas de destilação e retificação gerou importante economia de energia no processo de etanol como um todo. Com isso, a demanda de vapor foi reduzida significativamente, atingindo valores inferiores a 230 kg/ tonelada de cana, possibilitando a implantação de um sistema de cogeração baseado na gaseificação de biomassa, o que pode proporcionar um aumento considerável na eletricidade excedente da planta etanol.

Alves (2011) estudou a simulação de sistemas de cogeração usados no setor sucroalcooleiro brasileiro com o software Thermoflex, utilizando como combustível o bagaço e a palha e analisou a possibilidade de produção de energia na entressafra. Os resultados mostraram que uma maior produção de eletricidade excedente pode ser alcançada com tecnologias disponíveis no mercado, com pequenas modificações no processo como eletrificação das moendas e instalação de uma turbina de condensação, além do aproveitamento de parte da palha como combustível juntamente com o bagaço.

2.7.3 Produção de etanol de segunda geração

Uma série de diferentes processos está disponível para a produção de etanol de segunda geração. No entanto, algumas barreiras técnicas e econômicas ainda precisam ser superadas. De acordo com Margeot et al. (2009), alguns dos principais obstáculos são: seleção e otimização da etapa de pré-tratamento, diminuição do custo da hidrólise enzimática, maximização da conversão de açúcares (incluindo pentoses) em etanol, aumento de escala e integração do processo para minimizar a demanda de energia e água, caracterização e avaliação do co-produto lignina, e por fim, a utilização de dados representativos e confiáveis para estimativa de custos, bem como a determinação dos impactos ambientais e sócio-econômico. A aplicação de ferramentas de engenharia de processos, como modelagem, *design* e otimização podem ajudar a guiar pesquisadores e investidores a tecnologias eficazes (PICCOLO; BEZZO, 2009). A simulação de tecnologias específicas, assim como a integração do processo foi realizada por diferentes autores e serão discutidas a seguir.

Um modelo matemático foi desenvolvido por Lee, Wu e Torget (2000) para investigar o desempenho de um reator de leito contracorrente no pré-tratamento/ hidrólise da biomassa lignocelulósica com ácido diluído. O modelo indicou que a concentração de ácido e a temperatura afetam o desempenho do reator. Springfield e Hester (2001) simularam um sistema de cromatografia de exclusão iônica utilizando um leito móvel para a separação contínua dos produtos da hidrólise, açúcares e ácidos utilizados nesta etapa. Kim et al. (2001) estudaram o pré-tratamento ácido em dois estágios utilizando uma solução ácida diluída, seguida por hidrólise enzimática da celulose. A simulação do processo indicou que na etapa de recuperação da hemicelulose a quantidade de água utilizada tem um impacto significativo sobre o custo de produção de etanol. Ojeda e Kafarov (2010) avaliaram através de uma análise exergética, dois tipos de reatores para hidrólise enzimática: um reator contínuo agitado (*Continuous Stirred-Tank Reactor* - CSTR) e um reator tubular contínuo (*Plug-Flow Reactor* - PFR). A eficiência exergética calculada para os reatores foi entre 64,27 e 68,12% para o CSTR e entre 65,21 e 72,06% para o PFR. Maiores eficiências foram obtidas a temperatura de 50° C e, com base nos resultados, os autores recomendaram o reator PFR como alternativa mais eficiente energeticamente para o processo de hidrólise enzimática.

A simulação do processo como um todo proporciona resultados mais significativos para a análise das tecnologias possíveis, assim como facilita a verificação de possibilidades de integração do processo e custos associados. Em 1999, no *National Renewable Energy Laboratory* (NREL - E.U.A.), os esforços de engenharia para produção de etanol e outros produtos químicos a partir da biomassa levaram ao desenvolvimento de modelos totalmente integrados de balanço de massa e econômico com base no simulador de processos Aspen Plus® (WOOLEY et al., 1999). Estes modelos foram baseados em um conjunto de dados de propriedades termodinâmicas e físicas desenvolvido especificamente para esta finalidade (WOOLEY; PUTSCHE, 1996). O processo de produção avaliado foi baseado no pré-tratamento utilizando solução diluída de ácido com sacarificação enzimática simultânea da celulose pelo método SSCF. Além destas operações, também foi explorada a manipulação e armazenagem de matérias-primas, a purificação do produto por adsorção com peneiras moleculares, tratamento de águas residuais, a produção de enzima, a combustão da lignina, armazenagem de produtos, entre outros.

Diferentes combinações de fluxograma para a produção biotecnológica de etanol a partir da biomassa lignocelulósica foram investigadas por Cardona e Sánches (2006). Os processos

foram analisados do ponto de vista energético e da possibilidade de integração utilizando o software Aspen Plus[®]. Para todos os casos estudados, foram considerados as etapas de pré-tratamento ácido, a desintoxicação com resina de troca iônica e evaporação da vinhaça. Para o caso base, foi considerada uma hidrólise enzimática e fermentação em etapas separadas (EHF) e a fermentação separada de pentoses (PF), seguido de uma destilação convencional e destilação azeotrópica. A configuração 1 investigou a sacarificação e fermentação da celulose simultânea (SSF) e configuração 2 a sacarificação e co-fermentação simultânea (SSCF). As configurações 1 e 2 apresentaram maior produção de etanol e menor custo por unidade de energia comparada ao caso base. A configuração 2 foi a que apresentou os melhores resultados, produzindo cerca de 297,70 L de etanol por tonelada de matéria prima seca. Para analisar o efeito da etapa de destilação, a configuração 2 foi modificada, substituindo a destilação azeotrópica por um sistema de pervaporação (configuração 3). O custo unitário da energia para a etapa de separação foi de 5,3% menor para a configuração 3 em comparação com a configuração 2. Modificações na configuração 2 foram realizadas com o objetivo de avaliar o efeito da reutilização da água. A configuração 4 compreende o uso da água residual da coluna de retificação para lavar o hidrolisado, enquanto a configuração 5 inclui o uso adicional da água residual condensada do evaporador. A configuração 5 obteve rendimentos mais elevados e menores custos de energia. Ao substituir a destilação azeotrópica da configuração 5 por um sistema de pervaporação (Configuração 6), a produção de etanol aumentou 0,9% e o consumo de energia diminuiu 3,6%. Apesar dos ótimos resultados alcançados pelos autores, as tecnologias SSF e SSCF não estão totalmente desenvolvidas até agora e os efeitos inibitórios, devido à recirculação de água e perda da eficiência da membrana de pervaporação podem diminuir a eficiência e aumentar o consumo de energia no processo para os casos estudados.

Em 2005, uma planta de demonstração de 600 toneladas por ano para a produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica foi construída em Shanghai, China. Nesta foi estudada a produção de etanol a partir de palha de arroz, palha de milho e serragem (SUPING et al., 2009). Suping et al. (2009) utilizaram os dados experimentais obtidos a partir desta para simular e integrar o processo visando a maximização da eficiência. Os softwares Belsim-VALI e EASY foram utilizados para a análise do processo, considerando hidrólise ácida seguida de uma fermentação separada da glicose (95% de eficiência) e xilose (eficiência de 60%). Na digestão anaeróbia, 90% da água residual do processo, composta majoritariamente por vinhaça, foi

convertida a biogás, alimentado diretamente na caldeira para geração de vapor. A lignina concentrada também foi usada como combustível no sistema de cogeração. Através de uma análise de sensibilidade, verificou-se que o aumento da conversão de celulose durante a hidrólise apesar de produzir maior quantidade de etanol, impactaria negativamente nos ganhos elétricos, resultando em um decréscimo da eficiência global do processo. Enquanto a redução das perdas de etanol na etapa de destilação resultaria em um aumento na eficiência global. Através da integração energética verificou-se que a gaseificação de lignina para posterior uso em um ciclo combinado proporciona uma conversão mais eficiente de energia.

Dias et al. (2009a) estudaram a simulação da produção de etanol a partir do bagaço integrada à produção convencional de etanol em uma destilaria autônoma usando o software UniSim[®]. Neste estudo, 75% do bagaço gerado no processo convencional de produção de etanol foi utilizado em um processo Organosolv seguido por hidrólise ácida diluída. Com isso foi possível aumentar a produção de etanol em 20%, considerando-se exclusivamente a fermentação da glicose. Segundo os autores, o consumo de energia para o processo integrado de produção de etanol aumentou em relação ao processo convencional devido à etapa de hidrólise. Em um novo estudo de Dias et al. (2009b), um processo de segunda geração em três fases (pré-hidrólise da hemicelulose, deslignificação utilizando o processo Organosolv e hidrólise da celulose) foi considerado. Além disso, avaliou-se a utilização de 50 % da palha gerada na colheita da cana como combustível para produção de eletricidade e vapor. Duas diferentes etapas de purificação foram analisadas: um sistema de destilação convencional e um sistema de duplo efeito. Os resultados mostraram que o sistema de destilação de duplo efeito permite o uso de 90% do bagaço gerado no processo de 1ª geração como matéria-prima para hidrólise, sendo possível ainda atender a demanda térmica do processo. O bagaço utilizado na hidrólise permite um aumento de 26% na produção de etanol, considerando-se exclusivamente a fermentação dos açúcares obtidos a partir da fração celulósica.

Um estudo de Piccolo e Bezzo (2009) avaliou os aspectos técnicos e econômicos de duas tecnologias possíveis para a produção de etanol lignocelulósico: a conversão de biomassa lignocelulósica por hidrólise enzimática e fermentação subsequente (EHF) e a gaseificação do material lignocelulósico seguido de fermentação (GF). O processo foi estudado utilizando o simulador Aspen Plus[®]. No processo EHF, a produção de etanol ocorre em um reator SSCF. Considera-se que 80% da celulose é convertida em açúcar e 92% das hexoses (glicose e frutose) e

80% de pentoses (xilose, principalmente) são convertidos em etanol. A simulação do caso base resultou em uma produção de etanol de 312 L/ tonelada de biomassa seca. Após a integração energética, foi possível produzir energia elétrica suficiente para o processo e excedente para ser vendida à rede. Foi considerado um sistema de cogeração utilizando os resíduos sólidos, juntamente com o xarope concentrado, em uma caldeira de leito fluidizado. O biogás obtido através do tratamento anaeróbio de efluentes também foi considerado como combustível para a caldeira. A análise de sensibilidade demonstrou que no futuro, com a possibilidade de rendimentos mais elevados em cada etapa, será possível obter maior rendimento de produção de etanol. Também com uma mistura de etanol mais concentrada, menos energia será necessária para a etapa de separação e, conseqüentemente, um maior excesso de eletricidade será produzido. Para obter um tempo de retorno (*pay-back*) de cinco anos, o custo do etanol lignocelulósico deveria ser 0,80 €/ L de etanol, superior ao produzido convencionalmente, não sendo atraente para investimento. O processo de GF considerou que o gás de síntese produzido foi fermentado por uma bactéria produzindo etanol e ácido acético, resultando em uma solução de concentração final de 2,4% (m/m) de etanol e 0,4% (m/m) de ácido acético. A produção de etanol neste caso foi de 203,5 L/ tonelada de biomassa seca. Esse processo também é auto-suficiente do ponto de vista energético gerando eletricidade excedente. A estimativa de custos do etanol produzido por este processo foi de cerca de 1,20 €/ L de etanol, superior ao processo EHF.

Uma análise preliminar de duas rotas tecnológicas da produção de biocombustíveis a partir do bagaço de cana foi realizada por Walter e Ensinas (2010). A primeira configuração foi baseada na produção de etanol utilizando como pré-tratamento a explosão a vapor seguida da hidrólise enzimática. A segunda configuração analisou o uso do bagaço no processo Fischer-Tropsch para produção de diesel. Ambas as alternativas foram integradas a uma destilaria de etanol convencional. Considerou-se na etapa de cogeração que 50% da palha da cana de açúcar era utilizada como combustível juntamente com uma fração do bagaço. De um ponto de vista energético, a integração do processo Fischer-Tropsch a uma destilaria convencional mostrou-se mais eficiente. Este possui a vantagem da diversificação de produtos, devido à produção de diesel e um maior excedente de energia quando comparada com a rota de hidrólise.

A Tabela 2.10 mostra os principais resultados encontrados por alguns dos autores pesquisados. A produção total de etanol varia 240-320 L/ tonelada de biomassa seca para sistemas utilizando lascas de madeira, sendo as maiores produtividades obtidas para o processo

SSCF e sistemas com maior nível de integração. O excedente de energia varia consideravelmente dependendo do sistema de cogeração e do número de processos integrados à instalação de cogeração. O consumo de energia no processo varia de 40-50 MJ / L de etanol. Os valores obtidos por Piccolo e Bezzo (2009) são muito inferiores aos outros estudados, provavelmente por não considerar a energia gasta com a manipulação de matéria-prima, transporte e tratamento de efluentes. Os dados econômicos apresentaram a maior variação entre os estudos devido às diferentes técnicas de cálculo.

Recentemente, diferentes estudos avaliaram a produção de etanol de segunda geração e/ou outros biocombustíveis integrados à produção convencional de etanol e/ou açúcar através de ferramentas de simulação. A Tabela 2.11 mostra um panorama destes trabalhos publicados e a principal contribuição de cada um deles.

Tabela 2.10 – Principais resultados da simulação do processo de produção de etanol de segunda geração

Autor	WOOLEY et al., 1999	CARDONA; SÁNCHEZ, 2006					PICCOLO; BEZZO, 2009		DIAS et al., 2009b		WALTER; ENSINAS, 2010
Capacidade de processamento		160,95 t material seco/h					160,95 t material seco/h		69 t material seco/h		70 t material seco/h
Biomassa	LM (0%U)	LM (0%U)					LM (47%U)		BA (50%U)		BA (50%U)
Pré- tratamento selecionado	A	A					EV	GF	Organosolv		EV
Hidrólise e fermentação	SSCF	EHF e PF	SSF e PF	SSCF	SSCF	SSCF	SSCF		AHF		EHF e PF
Processo de separação	DC e PM	DC				DC e PV	DC e PM		DC	DDC	DC
Soluções adicionais de integração					W						
Cogeração		CV (BG, L)					CV (BG)	BIG (BG)	CV (BA, BT, L)		CV (BA, BT, L)
Produção total de etanol (L/ t de biomassa seca)	265,0	246,7	262,68	297,7	305,34	297,7	312,0	203,5	130,0	160,0	227
Eletricidade excedente (kWh/t de biomassa seca)					137,40		69,44	216,67	236	97	390
Custo (US\$/L)	0,37						1,04	1,56			
Consumo de energia no processo (MJ/L Etanol)		52,5	49,91	43,04	41,96	40,76	8,5				

Legenda: A – pré-tratamento ácido, AHF- Hidrólise ácida seguida de fermentação das hexoses (C6) em separado, BA – Bagaço de cana de açúcar, BG – biogás, BIG – turbina a gás, BT – palha, CV – ciclo a vapor, DC – destilação convencional, DDC – destilação de efeito duplo, EHF- Hidrólise enzimática seguida de fermentação das hexoses (C6) em separado, EV – explosão a vapor, GF- gaseificação e fermentação, L – lignina, LM – Lascas de madeira, PF- fermentação das pentoses (C5), PM – peneira molecular, SSF- hidrólise seguida de fermentação simultânea da celulose, SSCF- hidrólise e fermentação simultânea dos açúcares C5 e C6, U – unidade, W – reaproveitamento da água do processo. **Considerações:** valor do euro 1,3US\$; massa seca de bagaço em relação à massa de cana 14%.

Tabela 2.11 – Estudos sobre a simulação da produção de biocombustíveis integrada à produção de etanol e/ou açúcar convencional

Autores	Foi investigado:	Foram analisados:
GRISI; YUSTA; KHODR, 2011	biorrefinaria produzindo açúcar, etanol (1G e 2G), biogás e eletricidade	otimização econômica
PALACIOS-BERECHÉ; ENSINAS; NEBRA, 2011	produção de etanol 1G e 2G a partir do bagaço (pré-tratamento explosão a vapor, hidrólise enzimática)	aumento na produção de etanol após integração dos processos e integração energética pelo método Pinch
CAVALETT et al., 2011	produção de etanol (1G) em destilaria autônoma e produção conjunta de etanol (1G) e açúcar utilizando diferentes configurações como eletrificação das moendas, integração térmica e diferentes tecnologias de destilação	análise ambiental análise econômica
DIAS et al., 2011b	produção de etanol 1G e 2G, comparação entre diferentes tipos de pré-tratamento do bagaço (explosão a vapor catalisada por SO ₂ , Organosolv, deslignificação alcalina e peróxido de hidrogênio)	aumento na produção de etanol após integração dos processos análise econômica
DIAS et al., 2011c	produção de etanol 1G e 2G, comparação de diferentes casos a fim de verificar a alternativa mais vantajosa: produção de energia a partir do bagaço ou etanol segunda geração	análise econômica
FURLAN et al., 2012	produção de etanol (1G e 2G), analisando diferentes casos: uso de todo o bagaço para cogeração; venda do bagaço excedente após integração energética; uso do bagaço excedente para segunda geração com ou sem fermentação de xilose.	otimização energo-econômica
DIAS et al., 2012b	diferentes sistemas de cogeração na produção de etanol (1G e 2G)	análise ambiental análise econômica
DIAS et al., 2012c	produção de etanol (1G e 2G) utilizando tecnologias novas como o uso da palha na cogeração, concentração do caldo por evaporador múltiplo efeito, destilação duplo efeito, desidratação utilizando peneira molecular, aumento da pressão das caldeiras.	diminuição do consumo de vapor aumento na produção de etanol e eletricidade
DIAS et al., 2012d	produção de etanol 1G e 2G a partir do bagaço e palha, comparação entre a produção de etanol de segunda geração combinada com a de primeira com a produção de etanol de segunda geração sozinha	análise ambiental análise econômica
LOHREY, KOCHERGIN, 2012	produção de biodiesel de algas em anexo a produção de açúcar	produção de biodiesel e integração com o processo convencional de produção de açúcar
JUNQUEIRA et al., 2012	produção de etanol 1G e 2G, avaliando diferentes processos de segunda geração	análise ambiental análise econômica

Legenda: 1G – etanol de primeira geração; 2G – etanol de segunda geração.

2.7.4 Considerações sobre simulação e integração de processos no setor

A rápida expansão da indústria da cana e produção de etanol em todo o mundo necessita da melhoria do processo convencional possibilitando o aumento da produção de açúcar, etanol e energia a partir da mesma quantidade de matéria-prima. Diferentes estudos mostraram que a utilização de ferramentas de engenharia de processos como simulação e integração do processo podem ajudar a encontrar as tecnologias mais eficientes a serem utilizadas. Os principais pontos para a melhoria do processo convencional são:

- a necessidade de redução das perdas de energia (melhor aproveitamento energético) no processo para possibilitar a implantação de sistemas de cogeração de alta eficiência permitindo a geração de mais eletricidade excedente.
- adoção de equipamentos e processos otimizados para possibilitar maior eficiência na produção.

A produção de etanol lignocelulósico tem se mostrado possível em escala laboratorial, sendo que algumas plantas pilotos ao redor do mundo também já utilizam esta tecnologia. Muitas tecnologias diferentes foram investigadas separadamente ou conjuntamente ao processo convencional de produção de etanol a partir da cana de açúcar. Os principais pontos encontrados nestes estudos foram:

- processos integrados de hidrólise e fermentação como o SSCF possibilitariam melhores rendimentos de produção de etanol e menor consumo energético, entretanto esta tecnologia ainda está em desenvolvimento.
- a integração do processo de produção de etanol lignocelulósico com o processo convencional integrado energeticamente permitiria a auto-suficiência energética com geração eletricidade excedente, aumentando significativamente a quantidade de etanol gerado pela usina.
- recentemente estudos apresentam análise econômica da produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana de açúcar, entretanto poucos estudos analisam o cenário da produção de etanol lignocelulósico integrado à produção conjunta de açúcar e etanol.

CAPÍTULO 3

SIMULAÇÃO E FERRAMENTAS DE ANÁLISE

O simulador comercial Aspen Plus[®] v.7.2 (ASPENTECH, 2010) foi utilizado para realizar as simulações dos processos abordados neste estudo. Apesar de possuir um vasto banco de dados de equipamentos, nem todos os equipamentos envolvidos na produção de açúcar e etanol como moendas, cozedores, entre outros, fazem parte do banco de dados do simulador. Desta forma, estes equipamentos foram simulados de acordo com dados do processo obtidos na literatura utilizando equipamentos e ferramentas disponíveis no simulador. A simulação de cada equipamento envolvido nos processos será apresentada em detalhe neste Capítulo.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma geral das simulações e análises realizadas no desenvolvimento deste estudo. Inicialmente, foram definidos os modelos termodinâmicos e as especificações iniciais para realizar a simulação, como inserção dos componentes envolvidos no processo, definição do tipo de fluxo no simulador, entre outros. Foi realizada a simulação do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma e a produção conjunta de açúcar e álcool em uma usina convencional. A composição e vazão da corrente de entrada da cana e as tecnologias envolvidas nos processos convencionais foram definidas de acordo com dados da literatura. Estas foram escolhidas procurando representar usinas típicas de produção de açúcar e/ou etanol presentes no Estado de São Paulo.

Foram avaliadas diferentes modificações no sistema de cogeração para a destilaria autônoma convencional considerando a integração energética do processo. Os casos estudados foram: a adição de uma turbina de condensação para gerar eletricidade excedente e o estudo do uso da palha em diferentes proporções como combustível complementar ao bagaço na caldeira. O melhor caso encontrado para modificações no sistema de cogeração foi estudado para a produção conjunta de açúcar e etanol em uma usina convencional, considerando a integração energética do processo.

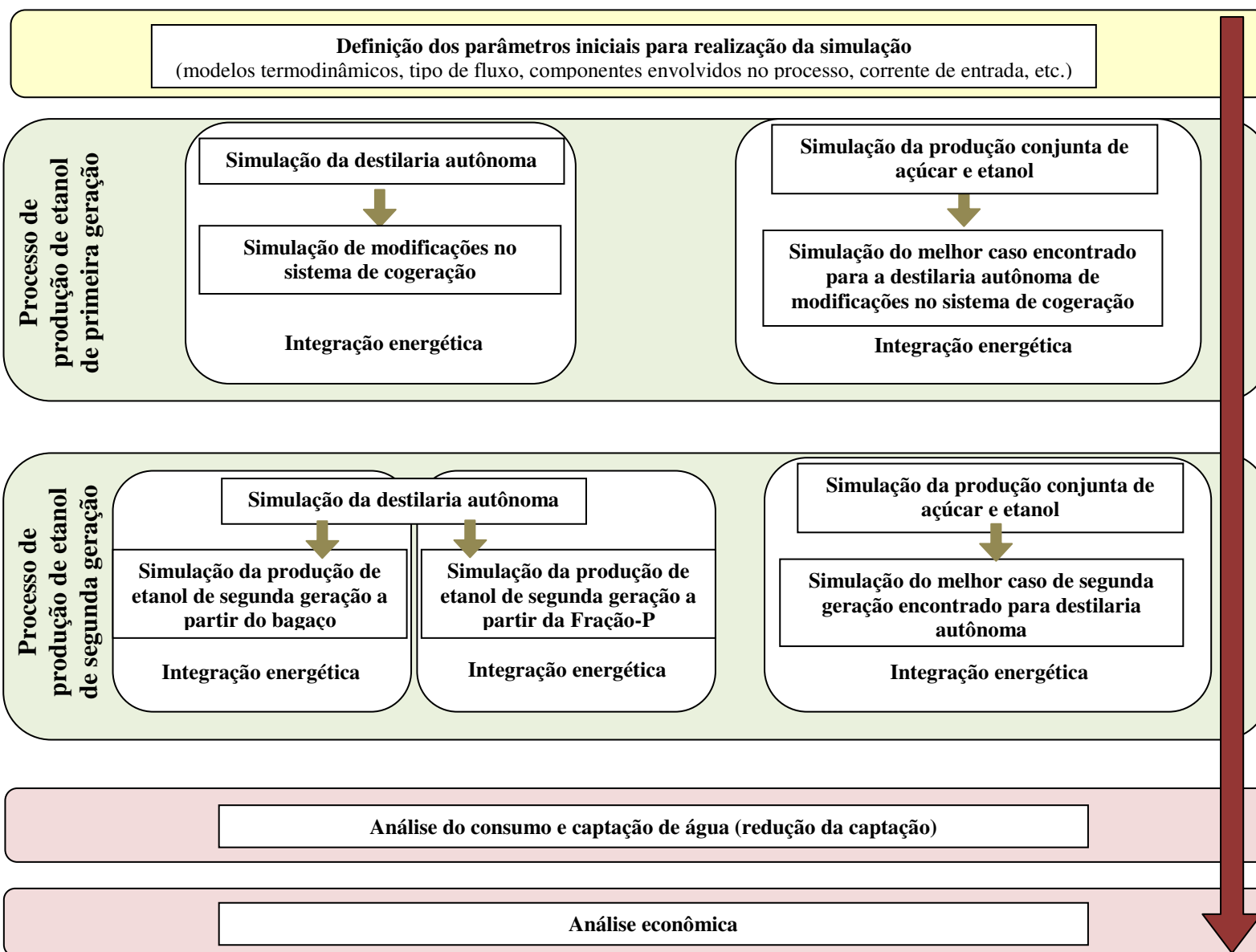


Figura 3.1 – Diagrama de blocos das etapas de simulação e análise realizadas neste estudo

Foi estudada a produção de etanol de segunda geração integrada à produção convencional de açúcar e/ou etanol, considerando a integração energética destes processos. Foi estudada a produção de etanol a partir do bagaço, verificando o impacto de diferentes tipos de pré-tratamento e hidrólise na produção de etanol. A produção de etanol a partir da fração-P (fração medular do bagaço) também foi estudada, verificando o impacto de diferentes tipos de pré-tratamento.

A ferramenta de integração energética foi utilizada em todos os casos visando à diminuição do consumo energético dos processos estudados, possibilitando a redução do consumo de bagaço na caldeira e tornando possível a utilização deste excedente de bagaço para diferentes finalidades. Os processos foram analisados quanto ao consumo e captação de água e propostas para recuperação da mesma foram estudadas. Por fim, os processos foram analisados economicamente, já considerando a diminuição na captação de água.

3.1 Definição dos parâmetros iniciais para simulação no software Aspen Plus®

Para representação dos processos no simulador comercial Aspen Plus® v.7.2 (ASPENTECH, 2010), inicialmente, foram definidos parâmetros como modelo termodinâmico, componentes envolvidos no processo, especificação da corrente de entrada de cana de açúcar, entre outros. Estes são apresentados nos itens a seguir.

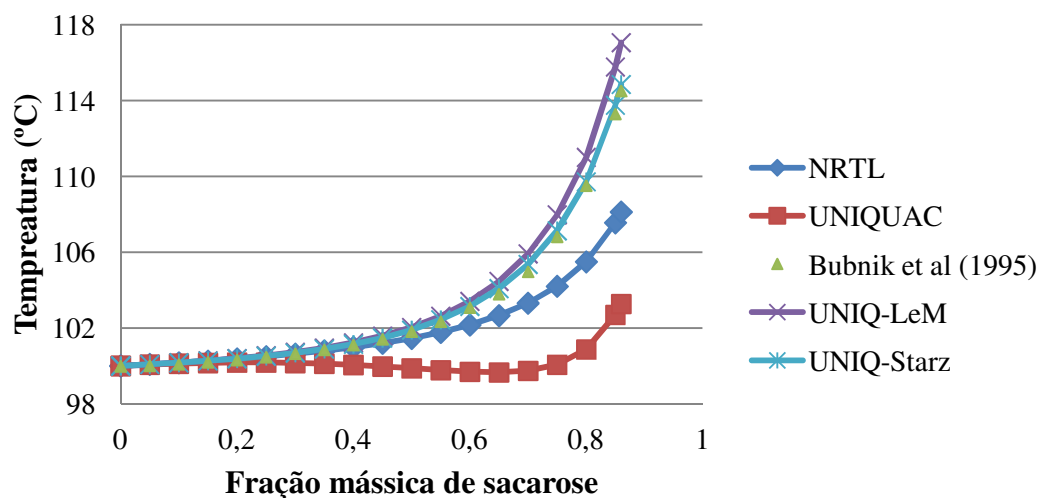
3.1.1 Definição dos modelos termodinâmicos

Para a correta representação das etapas iniciais do processo, nas quais a concentração de açúcares é elevada, foram avaliados diferentes modelos termodinâmicos. Os modelos NRTL e UNIQUAC disponíveis no simulador Aspen Plus® não possuem parâmetros de interação binária envolvendo açúcares. A fim de melhor representar no simulador soluções aquosas de açúcares, parâmetros de interação binária para o modelo UNIQUAC disponíveis na literatura (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006; LE MAGUER, 1992) foram estudados. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros binários avaliados.

Tabela 3.1 – Parâmetros de interação binária água-sacarose para o método base UNIQUAC

Starzac e Mathlouthi (2006)			
Parâmetros moleculares de Van der Walls		Constantes de interação	
r_A	0,920	$A_{i,j}$	8,3359
q_A	1,400	$A_{j,i}$	-12,554
r_B	14,550	$B_{i,j}$	-227,3
q_B	14,310	$B_{j,i}$	224,72
		$C_{i,j}$	-1,252
		$C_{j,i}$	1,8257
A=	água	$D_{i,j}$	0,00050213
B=	sacarose	$D_{j,i}$	0,000441
Le Maguer (1992)			
Parâmetros moleculares de Van der Walls		Constantes de interação	
r_A	0,730	$A_{i,j}$	0
q_A	1,190	$A_{j,i}$	0
r_B	9,686	$B_{i,j}$	-121.52
q_B	9,809	$B_{j,i}$	111.68

A Figura 3.2 mostra o cálculo da elevação da temperatura de ebulição para uma mistura de água e sacarose simulada usando diferentes modelos termodinâmicos, em comparação com os resultados obtidos empiricamente por Bubnik et al. (1995).



Legenda: UNIQ-LeM - parâmetros binários do modelo UNIQUAC modificados de acordo com o proposto por Le Maguer (1992); UNIQ-Starz - parâmetros binários do modelo UNIQUAC modificados de acordo com o proposto por Starzac e Mathlouthi (2006); Bubnik et al. (1995) - valores experimentais obtidos para a mistura sacarose-água por Bubnik et al. (1995).

Figura 3.2 – Elevação da temperatura de ebulição da mistura sacarose-água

Verifica-se que o modelo UNIQUAC sem correção dos parâmetros binários foi o que pior representou os resultados. Entretanto, após a correção dos parâmetros binários pelos valores propostos por Le Maguer (1992) e por Starzak e Mathlouthi (2006), os resultados se aproximaram mais dos valores empíricos, sendo o melhor resultado obtido pelos parâmetros corrigidos por Starzak e Mathlouthi (2006). Um estudo similar realizado por Dias (2008) representou a elevação da temperatura de ebulição da mistura água-sacarose utilizando os modelos UNIQUAC, NRTL e a equação de Peng-Robinson com parâmetros modificados propostos por Perozin (2003). O resultado da simulação demonstrou que o modelo NRTL foi o que melhor se aproximou da realidade. Comparando o modelo NRTL com os diferentes modelos termodinâmicos estudados nesta tese (Figura 3.2) o modelo que melhor representa os resultados experimentais é o UNIQUAC com modificações nos parâmetros binários propostas por Starzak e Mathlouthi (2006).

Desta forma, o modelo termodinâmico utilizado para representar o processo foi o modelo UNIQUAC disponível no simulador Aspen Plus[®] considerando as modificações nos parâmetros de interação binária água-sacarose propostas por Starzak e Mathlouthi (2006) (UNIQUAC-Starz da Figura 3.2) por representar adequadamente a elevação da temperatura de ebulição da mistura água-sacarose. Ademais, de acordo com o estudo realizado por Junqueira (2010), o modelo UNIQUAC representa adequadamente o equilíbrio líquido vapor de diferentes sistemas binários de compostos envolvidos na produção de etanol. Os processos foram representados pelo modelo UNIQUAC corrigido (UNIQUAC-Starz) com exceção aos trocadores de calor, no qual foi utilizado o modelo STEAM TABLE para o lado que recebia vapor da caldeira, e ao processo de hidrólise supercrítico, no qual utilizou-se o modelo de Peng-Robinson.

3.1.2 Representação no simulador dos componentes químicos envolvidos nos processos

Nos processos estudados, parte das correntes é composta por líquidos e sólidos (ex. caldo e bagaço; vinho e levedura; bagaço e água). Para representar adequadamente estas correntes, foi especificada no simulador a classe de fluxo MIXCISLD que representa a corrente como composta por dois fluxos, um sólido e outro líquido.

Diferentes compostos químicos são utilizados ou gerados durante os processos estudados. A Tabela 3.2 mostra a especificação dos componentes envolvidos no processo.

Tabela 3.2 – Especificação dos componentes envolvidos no processo

	Componente	Fórmula química	Nome do componente no banco de dados do simulador
Composição da cana de açúcar	Celulose	$[C_6H_{10}O_5]_n$	-
	Hemicelulose	$[C_5H_8O_4]_n$	-
	Lignina	$[C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}]_n$	-
	Solo	SiO_2	SILICON-DIOXIDE
	Água	H_2O	WATER
	Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	SUCROSE
	Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	DEXTROSE
	Óxido de potássio	K_2O	POTASSIUM-OXIDE
	Cloreto de potássio	KCl	POTASSIUM-CHLORIDE
Gases de escape da caldeira e de produtos de algumas reações do processo	Dióxido de carbono	CO_2	CARBON-DIOXIDE
	Monóxido de carbono	CO	CARBON-MONOXIDE
	Nitrogênio	N_2	NITROGEN
	Oxigênio	O_2	OXYGEN
	Hidrogênio	H_2	HYDROGEN
	Oxido nítrico	NO	NITRIC-OXIDE
Reagentes/ produtos da etapa de tratamento químico	Ácido fosfórico	H_3PO_4	ORTHOPHOSPHORIC-ACID
	Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	CALCIUM-HYDROXIDE
	Fosfato de cálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	CALCIUM-PHOSPHATE
	Dióxido de enxofre	SO_2	SULFUR-DIOXIDE
	Trióxido de enxofre	SO_3	SULFUR-TRIOXIDE
	Sulfato de cálcio	$CaSO_3$	CALCIUM-SULFITE
	Ácido sulfuroso	H_2SO_3	SULFUROUS-ACID
Reagentes/produtos da fermentação	Amônia	NH_3	AMMONIA
	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	SULFURIC-ACID
	Glicerol	$C_3H_8O_3$	GLYCEROL
	Ácido acético	$C_2H_4O_2$	ACETIC-ACID
	Ácido succínico	$C_4H_6O_4$	SUCCINIC-ACID
	Álcool isoamílico	$C_5H_{12}O$	3-METHYL-1-BUTANOL
	Levedura	$CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$	-
	Etanol	C_2H_5OH	ETHANOL
Componente de arraste da destilação extrativa	Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	ETHYLENE-GLYCOL
Reagentes/ produtos da etapa de pré-tratamento e hidrólise	Furfural	$C_5H_4O_2$	FURFURAL
	Hidroxi-metil-furfural	$C_5H_4O_2$	FURFURAL
	Ácido sulfúrico	H_2SO_3	SULFUROUS-ACID
	Xilose	$C_5H_{10}O_5$	---
	Enzima	$CH_{1,57}N_{0,29}O_{0,31}S_{0,007}$	---

Grande parte dos componentes utilizados no processo faz parte da base de dados do software. Os componentes “celulose”, “hemicelulose”, “lignina” e “levedura” foram especificados no simulador segundo as propriedades termodinâmicas e físicas disponíveis em Wooley e Putsche (1996). Para que fosse possível obter a densidade da levedura de aproximadamente 1000 kg/m³ (DIAS, 2008), foi calculado o parâmetro de volume molar sólido (sigla no simulador “VSPOLY-1”) a ser declarado no simulador durante a inserção deste componente. As principais características deste componente estão presentes na Tabela 3.3. O componente “enzima”, relacionado à etapa de hidrólise, e o componente xilose, formado durante o pré-tratamento, foram adicionados ao banco de dados do simulador segundo as propriedades termodinâmicas e físicas disponíveis em Wooley e Putsche (1996) e Jónsdóttir, Cooke, Macedo (2002) respectivamente.

Tabela 3.3 – Principais características do componente levedura especificadas no simulador

Componente	Levedura	
<i>Principais dados</i>		
Fórmula molecular	CH _{1,8} O _{0,9} N _{0,145}	
Massa molecular	30,23	kg/kmol
Densidade	1000	kg/m ³
Entalpia de formação sólida	-130.500.000	J/kmol
<i>Volume molar sólido</i>		
VSPOLY/1	0,02993	m ³ /kmol

3.1.3 Definição da corrente de entrada de cana de açúcar

Para realizar a simulação dos processos estudados, considerou-se a capacidade de processamento de 500 t de cana/h. Esta capacidade foi escolhida por representar a média de diferentes usinas, este valor é utilizado por diferentes autores como sendo a capacidade de processamento da usina padrão para o Estado de São Paulo (DIAS, 2008; ENSINAS, 2008; SALLA et al., 2009, FURLAN et al., 2012).

A composição da cana de açúcar entregue na usina pode variar consideravelmente devido a diferentes fatores. A Tabela 3.4 apresenta a composição da corrente de entrada de cana admitida neste estudo.

Tabela 3.4 – Composição da cana de açúcar estudada para realização da simulação

		Composição ¹ (% mássica)
Água		70,51
Fibras	Celulose	5,93
	Hemicelulose	3,50
	Lignina	3,18
Sólidos	Sacarose	13,86
	Dextrose	0,59
	Óxido de potássio	0,4
	Cloreto de potássio	0,2
	Sílica (presente no material)	0,27
	Ácido aconítico	0,55
Solo	Sílica	1,0

¹Baseado em Rein (2007), Dias (2011) e Furlan et al. (2012)

Para a correta representação da composição da corrente de cana de açúcar na simulação, considerou-se todos os açúcares redutores presentes na cana como dextrose. Sabe-se que a sílica representa parte da composição mineral da cana de açúcar, além disto, íons de potássio também são encontrados em grande quantidade neste material (REIN, 2007). Desta forma, considerou-se a composição mineral da cana formada de sal de potássio (K_2O) e sílica (SiO_2). Dentre os ácidos orgânicos presentes na cana, o ácido aconítico é o que está presente em maior quantidade (REIN, 2007), desta forma considerou-se todo ácido orgânico como ácido aconítico. Solo, trazido do campo para a usina juntamente com a cana, foi considerado como formado de sílica. Os valores admitidos para cada componente estão dentro das faixas para a composição tecnológica da cana de açúcar apresentada na Tabela 2.1 do Capítulo 2 desta Tese. Para definição dos valores, utilizou-se como base os dados obtidos em Rein (2007), Dias (2011) e Furlan et al.(2012).

3.2 Simulação do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma

A simulação da destilaria autônoma para produção de etanol foi realizada segundo as etapas e tecnologias apresentadas na Figura 3.3.

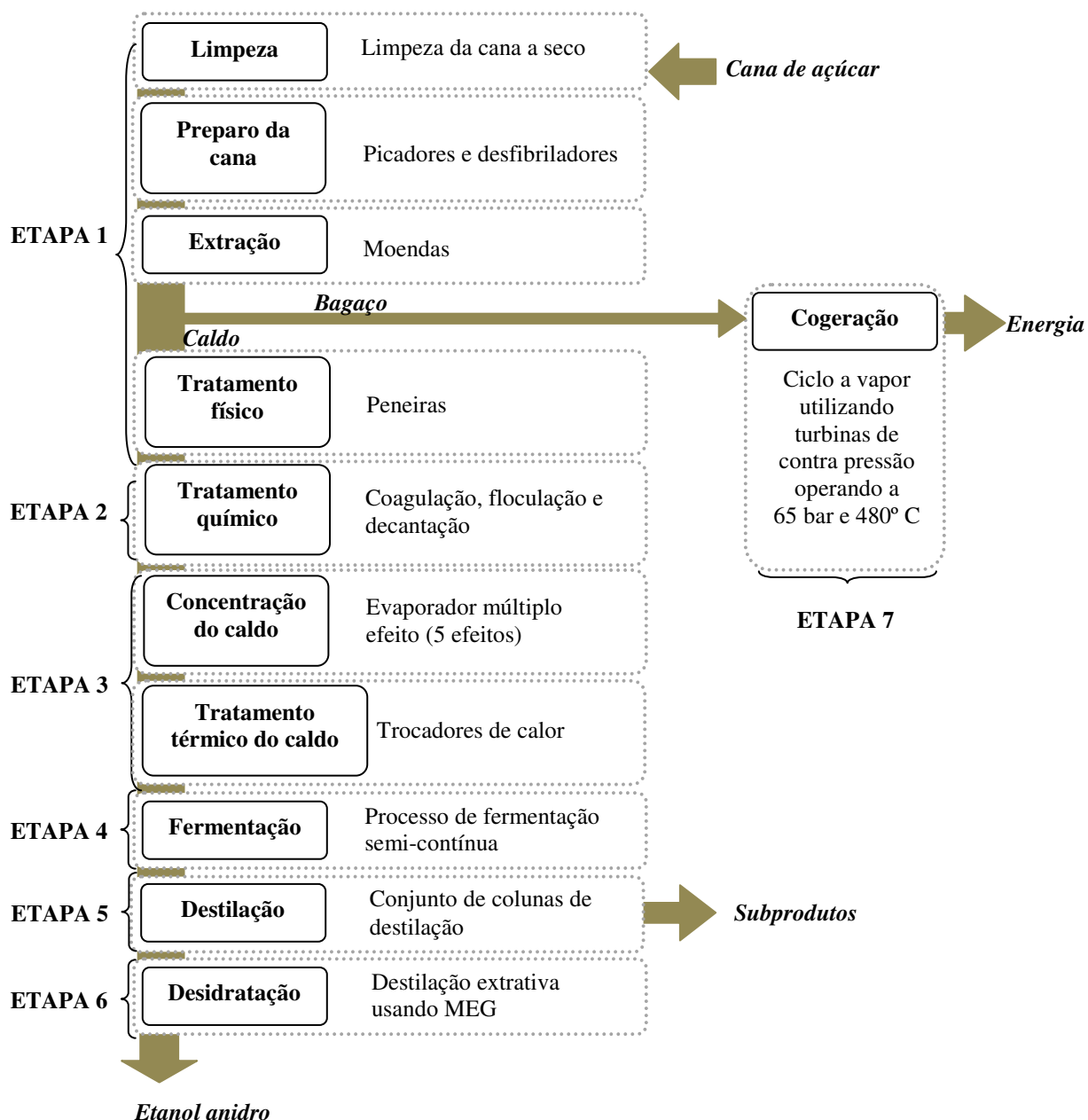


Figura 3.3 – Diagrama de blocos do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma adotado para realização da simulação

Para a definição dos equipamentos envolvidos na produção de etanol em uma destilaria autônoma, foram consultados os seguintes trabalhos: Rein (2007), Dias (2008), Ensinas (2008) e Leite et al. (2009), além de informações de usinas (USINA ESTER, 2010; USINA CORURIBE, 2010; UNICA, 2010). Foi considerada a concentração do caldo em um evaporador de 5 efeitos, apesar de comumente a concentração ocorrer em um evaporador de simples efeito, visto que o

uso deste equipamento proporciona uma redução no consumo de vapor nesta etapa (ROSSELL, 2012b). A etapa de tratamento térmico do caldo antes da fermentação não é um processo comumente realizado nas usinas. Entretanto esta etapa foi considerada, visto que, segundo Nolasco-Junior (2005), este processo previne infecções na etapa de fermentação tendo uma ação “esterilizadora” no caldo, minimizando o uso de antibióticos. Não foi considerada a produção de etanol hidratado para venda em nenhum das simulações realizadas. A etapa de destilação e desidratação do etanol foi simulada de acordo com informações disponíveis na literatura (MEIRELLES, 2006; DIAS, 2008; JUNQUEIRA, 2010; PALACIOS-BERECHE, 2011) utilizando dados obtidos e/ou assumidos por diferentes pesquisadores sobre o uso destas tecnologias em usinas de capacidade similar à estudada nesta tese. Os dados adotados podem não representar a condição otimizada destes sistemas de separação em relação às variáveis relevantes para estes processos como número de pratos da coluna, pressão de operação em cada estágio, estágios de saída dos produtos, entre outros fatores. A análise do sistema de separação ótimo para o processo elevaria o nível de complexidade da simulação impedindo a análise de diferentes casos. Desta forma optou-se por utilizar os dados disponíveis na literatura para realização desta etapa da simulação.

Durante a elaboração deste processo no simulador, foram construídas as etapas representadas na Figura 3.3, sendo que todas as etapas que formam o processo global constam em apenas um arquivo de simulação. Alguns equipamentos foram representados na simulação de maneira simplificada utilizando uma eficiência industrial sem que o simulador realizasse o cálculo do fenômeno envolvido devido ao software não apresentar operação unitária referente ao equipamento. Para a destilaria autônoma, as operações de limpeza da cana, extração do caldo, tratamento físico, decantador e filtro da etapa de tratamento químico e centrífugas da etapa de fermentação foram simuladas como blocos separadores impondo os parâmetros de saída do modelo de acordo com dados industriais do processo disponíveis na literatura.

Etapa 1 - Limpeza da cana, extração e tratamento físico do caldo

No início do processo, a cana passa por uma etapa de limpeza para retirada dos contaminantes trazidos juntamente com a matéria-prima durante a colheita. A Figura 3.4 mostra o fluxograma da simulação das etapas de limpeza da cana, extração e tratamento físico do caldo. Considerou-se que foi realizada a limpeza da cana a seco, representada por um bloco separador

(CLEANING) no qual foi estipulado que 60% da terra (SOIL) é separada do fluxo C1, com uma perda de 0,5% para os demais componentes (EMBRAPA, 2010).

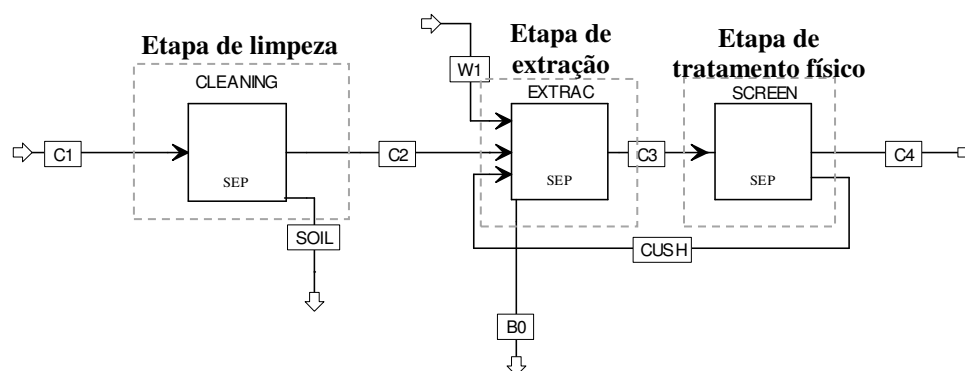


Figura 3.4 – Fluxograma das etapas de limpeza da cana, extração e tratamento físico do caldo

A cana passa então à extração, representada nesta simulação por um bloco separador, onde o caldo é separado do bagaço (B0). A extração do caldo é realizada com o auxílio de água de embebição (W1) a 50° C, foi estipulado na simulação que esta operação tem eficiência de 97% em relação à extração de sacarose e dextrose (REIN, 2007). O caldo extraído passa por um tratamento físico realizado por peneiras para separação do bagacilho, representado por um bloco separador considerando que 82,1% do residual de fibras e solo são removidos ocorrendo perda de 2,1% dos outros componentes (PALACIOS-BERECHÉ, 2011). A composição do componente bagacilho foi considerada igual à composição do bagaço em teores de hemicelulose, lignina e celulose.

Segundo Rein (2007), o bagacilho (fluxo CUSH da Figura 3.4) obtido no processo é recirculado para o processo de extração, prática comum para evitar maiores perdas de açúcar devido à alta umidade do bagacilho ao final do peneiramento. Apesar do refluxo do bacilho para o processo, não é gerado acúmulo visto que parte do bagacilho recirculado é retirado juntamente com o bagaço após a extração.

Os principais dados considerados na simulação desta etapa podem ser vistos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Principais dados considerados para simulação das etapas de limpeza, extração e tratamento físico do caldo

Parâmetro	Valor
Remoção na etapa de limpeza ¹	60% do solo é removido ocorrendo perda de 0,5 % dos demais componentes
Umidade do bagaço após extração ¹	50%
Eficiência de extração ¹	97%
Vazão da corrente de entrada de água de imbebição para extração ^{1,2}	28% da vazão de cana na entrada na moenda
Remoção na etapa de tratamento físico ³	82,1% do residual de fibras e solo são removidos ocorrendo perda de 2,1% dos outros componentes

Baseado em ¹Rein, 2007, ² Elia Neto et al. (2009) e ³Palacios-Bereche (2011).

Etapa 2 – Tratamento químico do caldo

O caldo é enviado à etapa de tratamento para clarificação onde ocorre a remoção de componentes solúveis e insolúveis. A Figura 3.5 mostra o tratamento químico do caldo para produção de etanol.

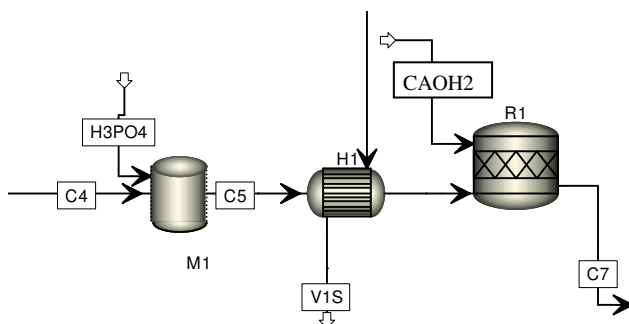
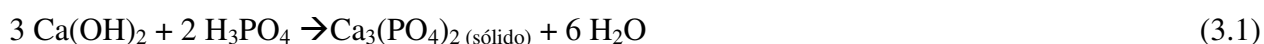


Figura 3.5 – Representação do tratamento químico do caldo para produção de etanol

Considerou-se a adição de uma solução de ácido fosfórico (85% em massa) (H_3PO_4) para que a concentração final de fosfato no caldo atinja 0,03% (concentração inicial de fosfato no caldo igual a 0,01% (REIN, 2007)). O caldo fosfatado é aquecido a 70° C, hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) é adicionado ao caldo fosfatado. Este reage com ácido fosfórico gerando fosfato de cálcio (Equação 3.1) em uma reação de rendimento 100% em relação ao ácido fosfórico (REIN, 2007), esta etapa foi representada por um reator estequiométrico. Diferentes modelos para

representar reatores estão disponíveis no banco de dados do software Aspen Plus®. Nas simulações realizadas nesta tese, foi escolhido o modelo de reator estequiométrico por este ser um modelo simples que exige apenas dados sobre as reações e conversões envolvidas. O uso de modelos que requeressem cinética das reações acrescentaria complexidade para a simulação dificultando a obtenção de resultados para processos envolvendo muitas operações.

Para simulação do reator estequiométrico a Equação 3.1 foi declarada na especificação do equipamento com o rendimento correspondente, assim como os parâmetros de operação do reator pressão e temperatura (70° C e 1 bar).



Considerou-se uma corrente de hidróxido de cálcio (5,9% em massa) de 2,77 kg/s para que fosse possível atender a condição de adição de 0,5 a 1 kg de Óxido de cálcio/t de cana, praticada pela indústria (REIN, 2007). Não foi considerada a adição de polímero floculante nesta etapa, apesar disto acontecer na prática, devido à pequena quantidade utilizada deste material.

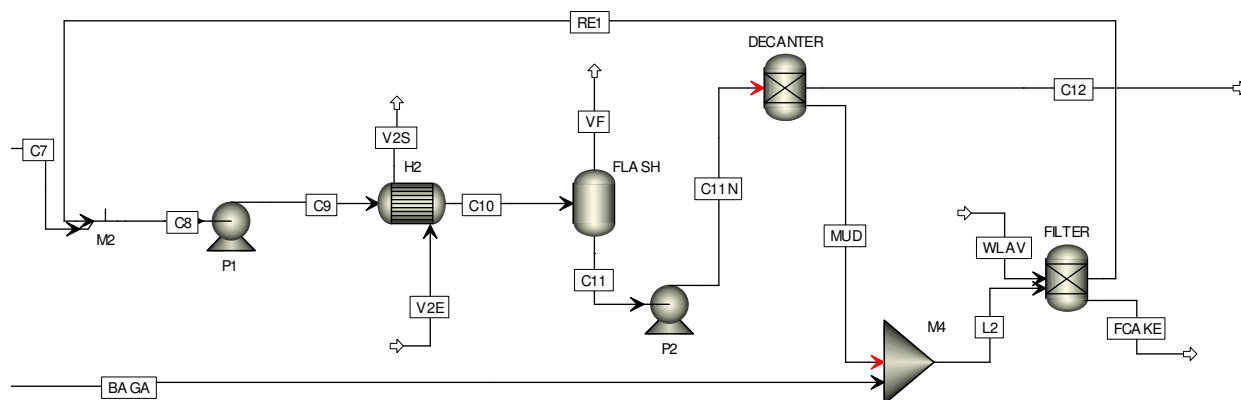


Figura 3.6 – Representação das operações de separação do lodo na etapa de tratamento químico do caldo

Durante a etapa de separação do material coagulado (Figura 3.6), o caldo é elevado a pressão de 2,5 bar e aquecido a 105° C. O caldo passa então por um separador flash com pressão de 0,97 bar, para separação de parte da água. A fração sólida é decantada em um tanque de coagulação, representado na simulação por um tanque de separação (DECANTER). Foi considerado que 100% dos sólidos são separados no decantador e que 17% do caldo é arrastado com o material decantado (corrente MUD da Figura 3.6). O caldo separado no decantador

(corrente C12 da Figura 3.6), chamado de caldo clarificado, é enviado para a etapa de concentração (REIN, 2007; DIAS, 2008; PALACIOS-BERECHE, 2011).

O material decantado, chamado de lodo, passa por filtros rotativos para recuperação do caldo presente no material. Este processo foi representado na simulação como um tanque de separação (FILTER). O caldo recuperado na filtração é recirculado ao início da etapa de tratamento físico. Para auxiliar na filtração, bagacilho é usado como meio filtrante para tratamento do lodo. Este é adicionado em uma razão de 0,5 a 0,7 t de fibra seca/100 t de cana (REIN, 2007), sendo nesta simulação foi utilizada a razão mínima mencionada. O teor de água no lodo (MUD) foi especificado em 83% e o teor de água e sacarose na torta após filtração (FCAKE) foi especificado em 70% e 1,6%, respectivamente.

A Tabela 3.6 apresenta os principais dados especificados para realização desta etapa da simulação.

Tabela 3.6 – Principais dados especificados para simulação da etapa de tratamento químico do caldo para a produção de etanol

Parâmetro	Valor
Vazão da corrente de H_3PO_4 (85% g/g)	217,8 kg/h
Vazão da corrente de $Ca(OH)_2$ (5° Bé de CaO)	10.752,7 kg/h
Fração sólida separada no decantador	100%
Fração de caldo clarificado separada no decantador	83%
Fração sólida separada no filtro	100%
Teor de umidade no lodo (corrente MUD Figura 3.6)	83%
Teor de umidade na torta (corrente FCAKE Figura 3.6)	70%
Teor de sacarose na torta (corrente FCAKE Figura 3.6)	1,6%
Vazão da corrente de água	70 kg/t cana
Vazão da corrente de bagacilho	5 kg/t cana

Baseado em dados disponíveis em Rein (2007) e valores assumidos por Dias (2008) e Palacios-Bereche (2011).

Etapa 3 – Evaporação e tratamento térmico do caldo

Para a realização da evaporação considerou-se a concentração do caldo em um evaporador de cinco efeitos. A Figura 3.7 mostra o início da etapa de concentração apresentando apenas o

primeiro efeito da evaporação. A representação completa desta etapa pode ser vista no Apêndice A. Devido ao fato do simulador Aspen Plus® não possuir modelo de evaporador múltiplo efeito, esta operação foi representada na simulação por uma sequência de blocos formados por um trocador de calor, um tanque flash e uma válvula, cada bloco representando um efeito do equipamento.

Para realização desta etapa considerou-se inicialmente a separação da corrente de caldo clarificado (corrente C12 Figura 3.7) em duas correntes (correntes C13 e C14 Figura 3.7), sendo que somente uma parte passa para a etapa de evaporação a fim de atingir concentração de 65° Brix. Após a evaporação a corrente concentrada é misturada ao caldo clarificado para obter uma solução com concentração final de 20° Brix (LEITE et al., 2009). Este procedimento é proposto a fim de diminuir o volume dos equipamentos envolvidos na etapa de concentração do caldo, entretanto espera-se também que o consumo de vapor no processo seja próximo ou menor em relação à concentração da corrente total de caldo clarificado para 20° Brix em um evaporador de 5 efeitos. Esta previsão será analisada e os resultados apresentados no Capítulo correspondente.

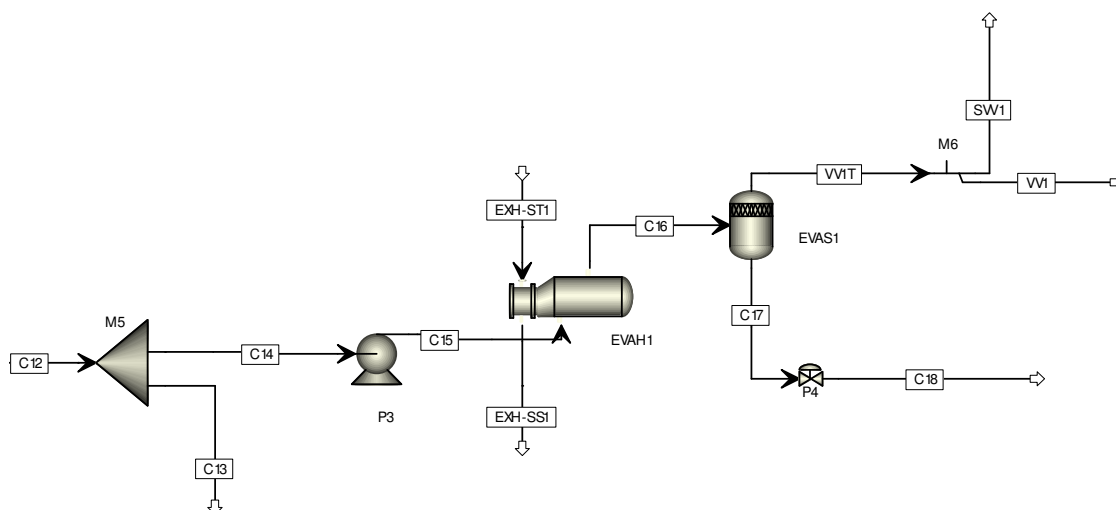


Figura 3.7 – Fluxograma da etapa de concentração do caldo representando o primeiro efeito do evaporador de múltiplo efeito

Nesta simulação, considerou-se que inicialmente o caldo clarificado é elevado a pressão de 1,69 bar e introduzido no evaporador de primeiro efeito. Este evaporador é aquecido com vapor produzido na caldeira. O vapor gerado no primeiro efeito é utilizado parte para realizar operações de aquecimento na etapa de tratamento do caldo e parte para realizar o aquecimento do

segundo efeito. O vapor gerado no segundo efeito serve de aquecimento para o terceiro efeito e, assim por diante, até o quinto efeito.

O sistema funciona com a diminuição da pressão a cada efeito para que seja possível produzir diferenças necessárias de temperatura entre os evaporadores. A Tabela 3.7 mostra as pressões utilizadas nos evaporadores. Em geral, o último efeito opera sob vácuo a uma pressão entre 0,17 a 0,12 bar (REIN, 2007).

Para calcular a quantidade de caldo clarificado a ser enviado para a etapa de concentração foi utilizada a ferramenta *Design Specification* do simulador, para se obter a concentração final de 20° Brix após a junção da corrente concentrada com a corrente clarificada não concentrada.

A Tabela 3.8 apresenta os principais dados especificados para realização desta etapa da simulação.

Tabela 3.7 – Parâmetros utilizados na simulação da etapa de concentração do caldo

Evaporador	Pressão de operação
Evaporador 1° Efeito	1,69 bar
Evaporador 2° Efeito	1,31 bar
Evaporador 3° Efeito	0,93 bar
Evaporador 4° Efeito	0,54 bar
Evaporador 5° Efeito	0,16 bar

Fonte: Ensinas (2008).

Tabela 3.8 – Principais dados especificados para simulação da etapa de concentração do caldo

Parâmetro	Valor
Concentração final depois da evaporação	65° Brix
Concentração após junção das correntes concentrada e não concentrada	20° Brix

Baseado em Rein (2007) e Copersucar (2010).

Após a concentração, considerou-se uma etapa de tratamento térmico do caldo. Esta etapa, embora não comum na indústria, foi considerada em diferentes estudos de simulação (DIAS, 2008; PALACIOS-BERECHE, 2011; FURLAN et al., 2012) e recomendada por autores (LEITE et al., 2009; ROSSELL, 2012b), visto os benefícios de preservação dos açúcares fermentescíveis

e inativação térmica dos contaminantes bacterianos (NOLASCO-JUNIOR, 2005). Inicialmente, a pressão é elevada de 6 bar e a mistura enviada a trocadores de calor passando por aquecimento a 130° C (LEITE et al., 2009) e resfriamento para 32° C.

Etapa 4 – Fermentação

A etapa de fermentação representa a parte principal do processo de produção de etanol, onde os açúcares presentes no caldo são convertidos a etanol e outros subprodutos através de um processo fermentativo. Para realização da simulação, foram consideradas duas reações principais, a conversão de sacarose em glicose e frutose (Equação 3.2) e a conversão de glicose e frutose em etanol (Equação 3.3) com cinco reações secundárias de formação de subprodutos (Equações 3.4 a 3.7). Durante a fermentação ocorre também o crescimento da levedura, representada na simulação pela Equação 3.8. A Tabela 3.9 mostra as reações consideradas na etapa de fermentação para simulação do processo. Outros produtos são formados neste processo em pequenas quantidades, entretanto, devido à falta de informações quanto a parâmetros de conversão estes não foram considerados no processo.

Tabela 3.9 – Reações envolvidas na etapa de fermentação

Reação	Equação
Formação de glicose e frutose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2 C_6H_{12}O_6$	3.2
Produção de etanol $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + CO_2$	3.3
Produção de glicerol $C_6H_{12}O_6 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 C_3H_8O_3$	3.4
Produção de ácido succínico $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow C_4H_6O_4 + 2 CO_2 + 10 H^+ + 10 e^-$	3.5
Produção de ácido acético $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 C_2H_4O_2 + 2 CO_2 + 8 H^+ + 8 e^-$	3.6
Produção de álcool Isoamilílico $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 0,795 C_5H_{12}O + 2,025 CO_2 + 1,155 H_2O + 0,15 H^+ + 0,15 e^-$	3.7
Crescimento da Levedura $0,1485 C_6H_{12}O_6 + 0,145 NH_4^+ + 0,1087 CO_2 \rightarrow CH_{1,8}O_{0,9} N_{0,145} + 0,2087 H_2O + 0,145 H^+$	3.8

A Figura 3.8 mostra o fluxograma da simulação do processo de fermentação semi-contínua. Este processo pode ser representado como regime estacionário, pois industrialmente existem diferentes dornas de fermentação operando em paralelo o que permite a produção de um fluxo contínuo de etanol.

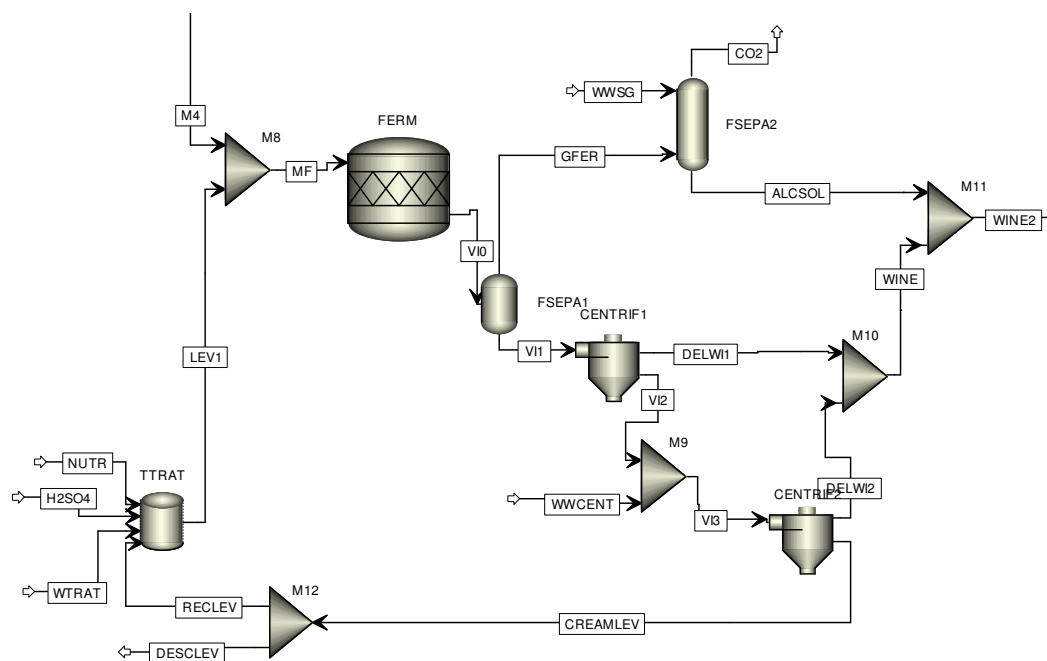


Figura 3.8 – Fluxograma da etapa de fermentação

A dorna de fermentação foi representada por um reator estequiométrico que opera a pressão ambiente e temperatura de 32° C, recebendo o caldo esterilizado e o reciclo de levedura. Este reciclo, conhecido como levedura tratada ou “pé de cuba” (fluxo LEV1 Figura 3.8), possui uma concentração de levedura de 30% em volume (COPERSUCAR, 2010). A conversão adotada para a reação de produção de glicose (Equação 3.2) foi de 100%. Para as demais reações, a Tabela 3.10 apresenta os valores de conversão utilizados. Para que fosse possível simular as reações envolvidas na etapa de fermentação no simulador corretamente, o íon H^+ foi substituído na simulação pelo composto hidrogênio (H_2) nas Equações 3.5 a 3.7 e o íon NH_4^+ foi substituído pelo composto amônia (NH_3) na Equação 3.8.

Tabela 3.10 – Valores de conversão adotados para produção de etanol e sub-produtos

Produto	Equação	Conversão (%)	Produto	Equação	Conversão (%)
Etanol	3.3	89 ¹	Ácido acético	3.6	1,15 ²
Glicerol	3.4	2,58 ²	Álcool isoamílico	3.7	0,031 ³
Ácido succínico	3.5	0,29 ²	Levedura	3.8	1,29 ²

Fonte: ¹ Ensinas (2008), ² Eijlsberg (2006) e ³ Dias (2008).

Os gases gerados na fermentação são separados por um separador flash e passam por uma coluna de absorção. Considerou-se 3% a concentração de etanol na corrente recuperada na coluna de absorção. O produto da fermentação passa por duas centrífugas para separação da fração sólida (levedura). Na primeira centrífuga, levedo é obtido em uma fração de 35% em volume. Água de lavagem (WWCENT) é usada na segunda centrífuga na mesma proporção que o fluxo líquido contendo levedura da primeira centrífuga (fluxo VI2 da Figura 3.8). Na segunda centrífuga, a fração volumétrica de levedura é de 70% a ser encaminhado à etapa de tratamento (DIAS, 2008).

O creme de levedura é separado em duas correntes, uma segue para o descarte e outra para o tratamento. Nesta etapa, o creme de levedura recebe ácido sulfúrico na proporção de 5 g/t de cana destinada a produção de etanol (ENSINAS, 2008) e água, ajustada para se obter uma concentração de 30% em volume no fluxo de levedura recirculada (LEV1) (USINA ESTER, 2010). Considerou-se a adição de amônia para atender a reação de crescimento da levedura, visto que não foi considerada a presença de compostos nitrogenados no caldo.

A Tabela 3.11 apresenta os principais dados especificados para realização desta etapa da simulação.

Tabela 3.11 – Principais dados especificados para simulação da fermentação

Parâmetro	Valor
Quantidade de água contida na levedura ¹	67% (v/v)
Fração da corrente levedura tratada em relação ao volume da dorna de fermentação ²	25% (v/v)
Concentração de levedura na corrente de levedura tratada ²	30% (v/v)
Quantidade de levedura separada na centrífuga 1 ³	35% (v/v)
Quantidade de levedura separada na centrífuga 2 ³	70% (v/v)
Concentração de etanol na corrente recuperada dos lavadores de gases (corrente ALCSOL - Figura 3.8) ⁴	3% (v/v)
Corrente de água adicionada na centrífuga 2 ⁵	metade da corrente de vinho levedurado obtido na centrífuga 1 (corrente VI2 Figura 3.8)
Vazão de H ₂ SO ₄ ⁴	5 g/t cana destinada a produção de etanol
Vazão de nutrientes (NH ₃) ⁵	suficiente* para satisfazer o crescimento da levedura representado pela Equação 3.8

* calculado para cada simulação utilizando a ferramenta *Design Especification*;

Baseado em ¹Palacios-Bereche (2011), ²Usina Ester (2010), ³Dias (2008), ⁴Dias (2011) e ⁵valor assumido.

Etapa 5 – Destilação

O vinho produzido na etapa de fermentação possui teor alcoólico entre 7 e 10% em massa. Para obter etanol anidro, esta solução deve passar por diferentes etapas de separação. Inicialmente, o vinho passa por um processo de destilação no qual é possível obter etanol em uma concentração próxima a 93% em massa.

Para realizar a simulação da etapa de destilação para obtenção de etanol hidratado se utilizou a coluna *RadFrac* disponível no simulador. A coluna *RadFrac* é um modelo rigoroso para simular todos os tipos de operações de fracionamento em multi-estágios líquido-vapor (ASPEN Plus, 2000). A coluna B e B1 foram consideradas na simulação como sendo uma só coluna, visto que ambas possuem o mesmo diâmetro (DIAS, 2008). A Figura 3.9 mostra o fluxograma da simulação da destilação.

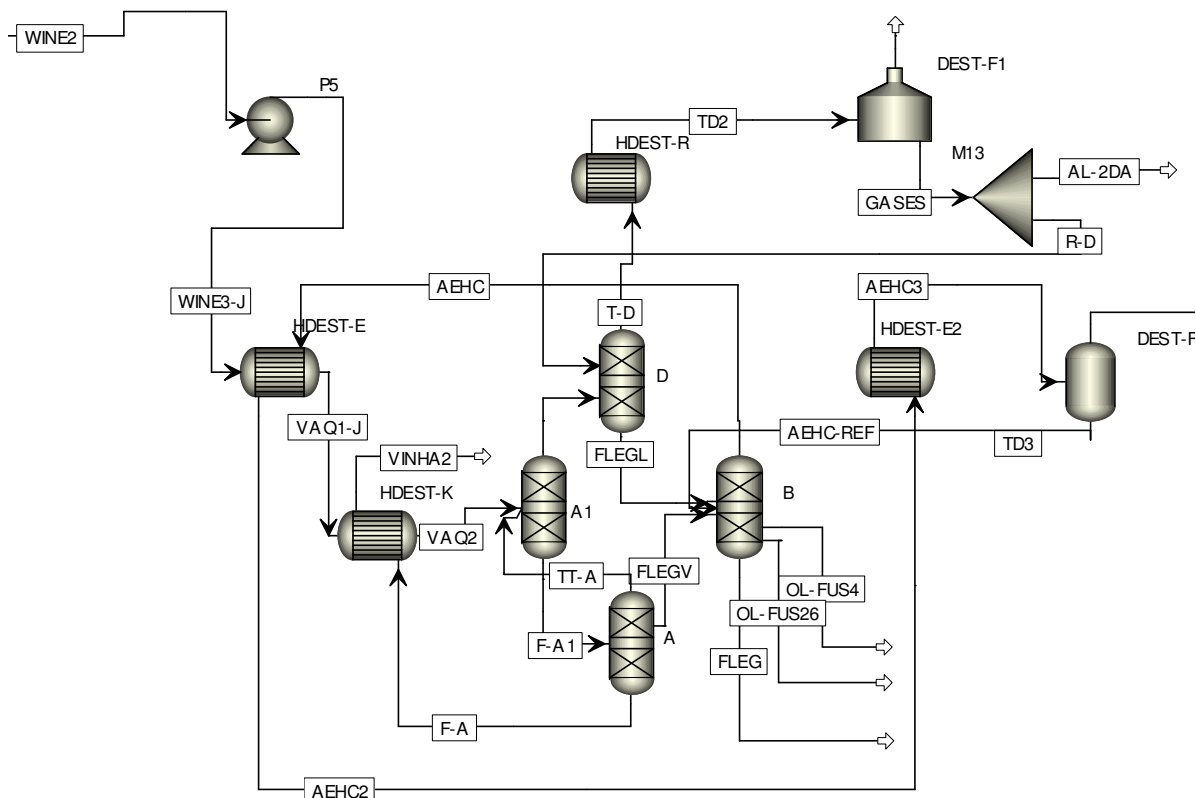


Figura 3.9 – Fluxograma da etapa de destilação para obtenção de etanol hidratado

O vinho é inicialmente aquecido a 60° C no trocador HDEST-E (Figura 3.9) utilizando o produto de topo da coluna B, e a 93° C no trocador HDEST-K (Figura 3.9) utilizando o produto de fundo da coluna A. O número de estágios e as pressões de operação das colunas admitidas neste estudo se encontram na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Especificação das colunas utilizadas na etapa de destilação para obtenção de etanol hidratado

Coluna de destilação A1		
Número de estágios	8	
Pressão no primeiro estágio	136,3	kPa
Queda de pressão	0,4	kPa
Coluna de destilação A		
Número de estágios	19	
Pressão no primeiro estágio	139,3	kPa
Queda de pressão	13,2	kPa
Posição de retirada da flegma vapor	prato 2	
Vazão da flegma vapor	20000	kg/h
Concentração de etanol na vinhaça	< 0,002	%
Coluna de destilação D		
Número de estágios	6	
Pressão no primeiro estágio	133,8	kPa
Queda de pressão	2,5	kPa
Coluna de destilação B-B1		
Número de estágios	46	
Pressão no primeiro estágio	116	kPa
Queda de pressão	2,5	kPa
Posição de retirada de óleo fusel (OL-FUS4)	prato 45	
Vazão de óleo fusel	30	kg/h
Posição de retirada de óleo fusel (OLFUS26)	prato 21	
Vazão de óleo fusel	88	kg/h
Concentração de etanol na flegma	< 0,002	%

Fonte: Junqueira (2010).

A Tabela 3.13 apresenta os principais dados especificados para realização desta etapa da simulação.

Tabela 3.13 – Principais dados especificados para simulação da etapa de destilação

Parâmetro	Valor
Concentração de etanol na vinhaça ¹	menor que 0,02%
Concentração de etanol na flegma ¹	menor que 0,02%
Fração retirada de etanol de segunda ²	1% da corrente de reciclo da coluna D
Temperatura da corrente depois do trocador HDEST-R ²	35° C
Temperatura da corrente depois do trocador HDEST-E2 ²	81° C

Baseado em ¹Meirelles (2006) e ²Junqueira (2010).

Etapa 6 – Desidratação

Após a destilação, etanol hidratado é obtido com aproximadamente 93% em massa, sendo então enviado à etapa de desidratação ainda na forma de vapor. Nesta simulação, considerou-se a desidratação realizada pela destilação extrativa, utilizando monoetilenoglicol (MEG) como componente de arraste. Para tanto, foram utilizados informações de Meirelles (2006) e dados assumidos por Dias (2008) e Palacios-Bereche (2011). O fluxograma da simulação deste processo pode ser visto na Figura 3.10. A primeira coluna (coluna EXTRACT) compreende a etapa de purificação do etanol onde etanol anidro (99,35% em massa) é obtido no topo da coluna. Água, juntamente com o componente de arraste obtido no fundo da coluna, é enviada para a etapa de recuperação, onde água é obtida no topo e o componente de arraste no fundo. O componente de arraste é resfriado e recirculado ao processo. Para simulação da etapa de destilação extrativa, foi utilizada a coluna *RadFrac* por ser adequada para a simulação desta operação (ASPEN PLUS, 2000).

Os principais dados para especificação das colunas são apresentados na Tabela 3.14, enquanto os dados especificados para realização desta etapa da simulação são apresentados na Tabela 3.15.

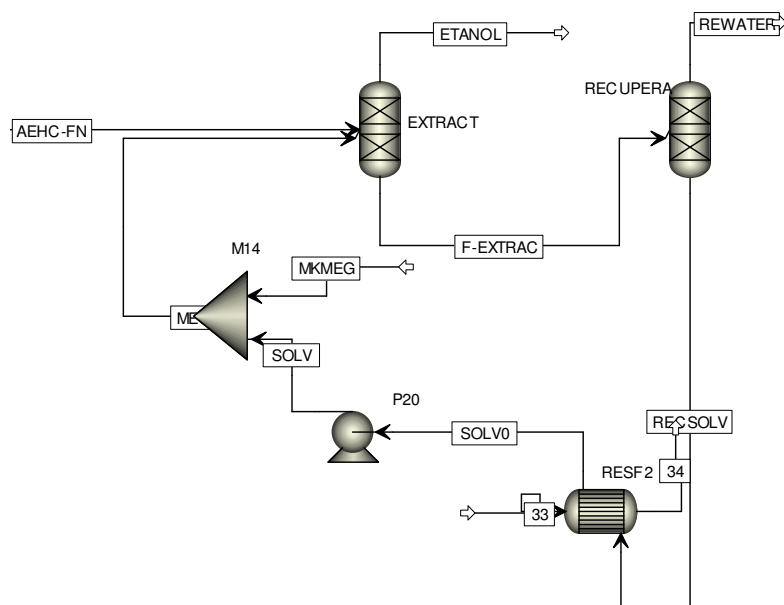


Figura 3.10 – Fluxograma da etapa de desidratação do etanol por destilação extrativa com monoetilenoglicol para obtenção de etanol anidro

Tabela 3.14 – Especificação das colunas utilizadas na etapa de desidratação para obtenção de etanol anidro

Coluna de extração (EXTRACT)	
Número de estágios	35
Pressão no primeiro estágio	101,35 kPa
Razão de refluxo	0,99
Posição da alimentação do solvente (estágio)	3
Posição da alimentação do etanol hidratado (estágio)	24
Coluna de recuperação (RECUPERA)	
Número de estágios	10
Pressão no primeiro estágio	20 kPa
Posição de alimentação da solução (estágio)	6

Baseado em Dias (2008) e Palacios-Bereche (2011).

Tabela 3.15 – Principais dados especificados para simulação da etapa de desidratação

Parâmetro	Valor
Quantidade de água recuperada	99,9%
Concentração de etanol na saída da coluna de extração	99,3%
Temperatura da corrente de retorno de MEG (corrente SOLV0 da Figura 3.10)	90° C

Baseado em Meirelles (2006) e Dias (2008).

Etapa 7 – Unidade de cogeração

Foi considerado um ciclo a vapor operando a temperatura de 480° C e pressão de 65 bar, utilizando uma turbina de contrapressão para geração de energia elétrica. Considerou-se a fornalha de combustão como sendo uma combinação composta por um reator estequiométrico seguido de quatro trocadores de calor, o pré-aquecedor de ar, o economizador, o evaporador e o super-aquecedor, que aquecem água e ar com os gases gerados durante a combustão do bagaço no reator (Figura 3.11).

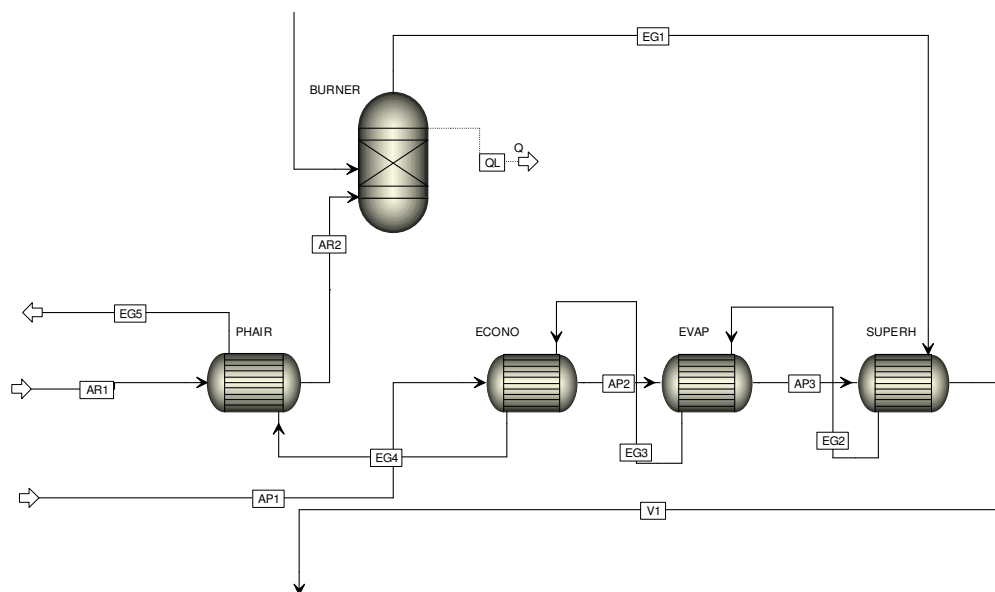


Figura 3.11 – Fluxograma representando a caldeira de combustão

As reações estequiométricas de combustão declaradas no simulador, assim como as eficiências consideradas para essa etapa do processo, podem ser vistas na Tabela 3.16. Foi considerado o uso de excesso de ar de 35% na caldeira. Ainda que o simulador calcule o processo

de combustão como sendo uma reação estequiométrica o cálculo final do calor liberado no processo, utilizado para o aquecimento e evaporação da água, leva em consideração o excesso de ar e a presença de inertes para o cálculo do equilíbrio termodinâmico. Desta forma, é possível utilizar o modelo para representação do sistema de cogeração devido à temperatura dos gases após a combustão calculada pelo simulador ser aproxima ao sistema real.

Tabela 3.16 – Reações consideradas para a combustão do bagaço de cana de açúcar

Reação	Equação	Conversão
$C_6H_{10}O_5 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 5 H_2O$	3.9	98% em relação à celulose
$C_5H_8O_4 + 5 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 4 H_2O$	3.10	98% em relação à hemicelulose
$C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3} + 10,125 O_2 \rightarrow 7,3 CO_2 + 6,95 H_2O$	3.11	98% em relação à lignina

Após o aquecimento, vapor superaquecido é formado, este é enviado a uma sequência de turbinas para produção de eletricidade e depois para o processo (Figura 3.12). Na turbina TG1, a pressão é diminuída de 65 bar para 6 bar, enquanto na turbina TG2 a pressão é diminuída para 2,5 bar.

Vapor condensado do processo volta para a estação de cogeração onde a fração de água perdida no processo é repostada. Foi considerada neste estudo uma perda de 4%. Vapor condensado e água de reposição passam por um tanque de deaeração (COG-M3) juntamente com os condensados do processo, e são enviados novamente para a caldeira. Nesta simulação, pequenas quantidades da corrente de água que retorna para a cogeração são utilizadas para diminuir a fração de vapor das correntes após as turbinas TG1 e TG2 para 0,999. Esta diminuição visa representar as perdas de calor ocorridas no processo.

Considerou-se o acionamento elétrico dos ternos da moenda visto que esta é a tendência do setor sucroalcooleiro. Com isso o consumo de eletricidade total do processo de produção de etanol foi considerado de 28 kW/t de cana (ENSINAS, 2008).

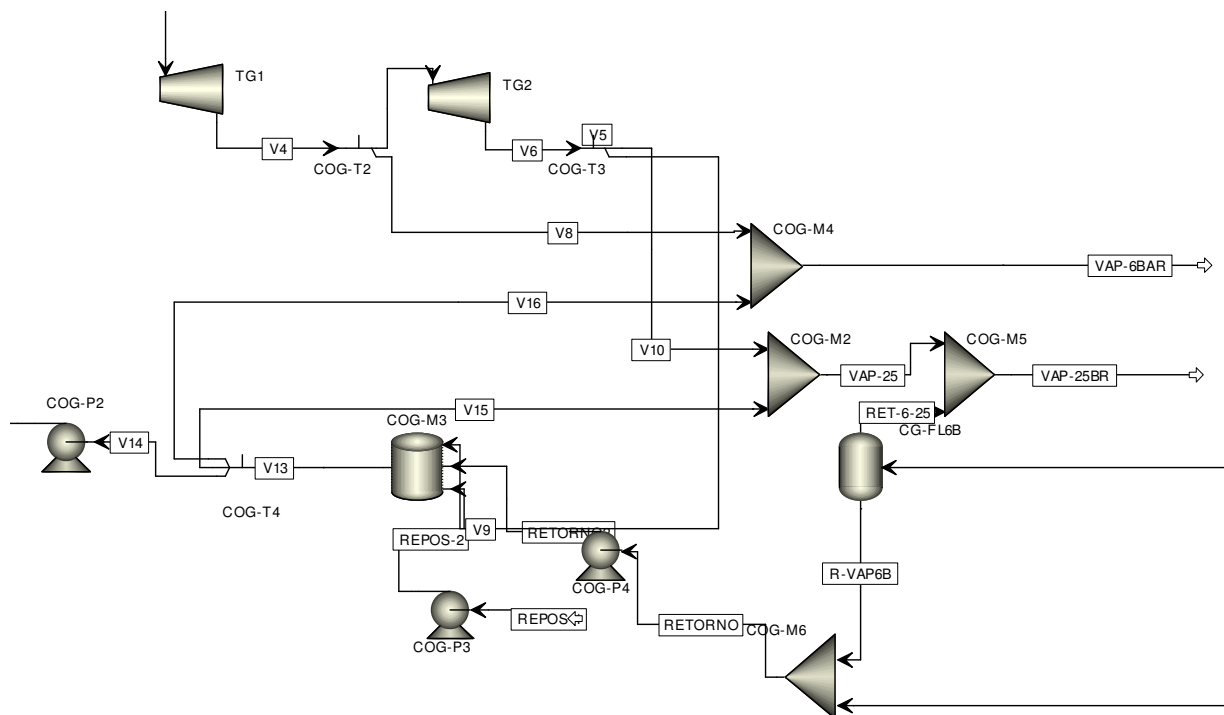


Figura 3.12 – Fluxograma da etapa de cogeração

A Tabela 3.17 apresenta os principais dados especificados para realização desta etapa da simulação.

Tabela 3.17 – Principais dados especificados para simulação do sistema de cogeração

Parâmetro	Valor
Fração de água perdida no processo	4%
Perda de calor nos trocadores	1%
Eficiência isentrópica das turbinas TH, TG1 e TG2	0,8
Eficiência mecânica das turbinas TH, TG1, TG2 e TMA	0,9874
Vazão de reposição de água	Igual a perda do fluxo de 6 bar e do fluxo de 2,5 bar
Excesso de ar	30%

Baseado em Palacios-Bereche (2011).

3.3 Simulação do processo de produção conjunta de açúcar e etanol

A simulação da produção conjunta de açúcar e etanol foi realizada segundo as etapas e tecnologias definidas na Figura 3.13.

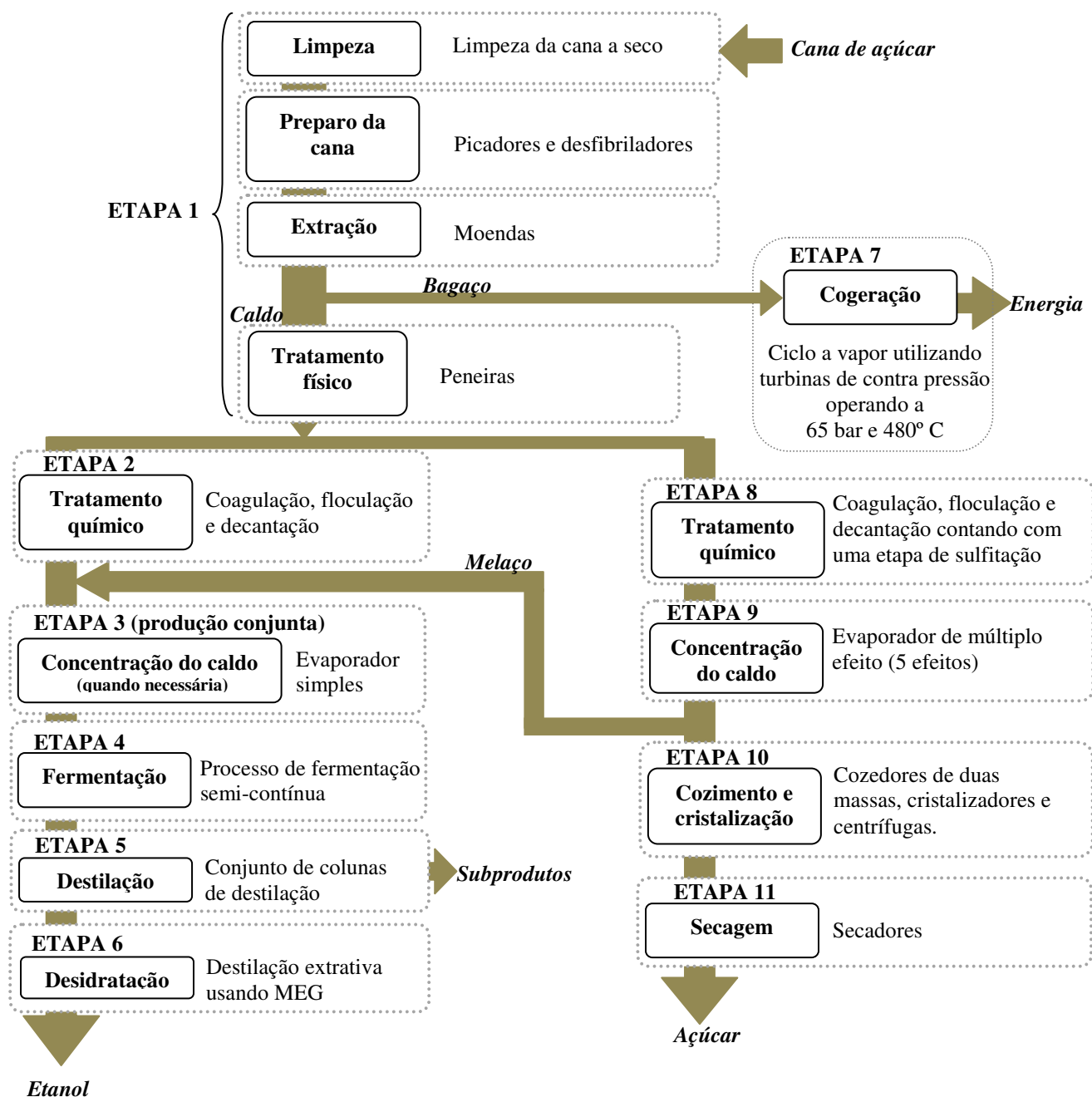


Figura 3.13 – Diagrama de blocos do processo de produção de açúcar e etanol adotado para realização da simulação

Para a produção de açúcar e etanol simultânea foram utilizadas informações disponíveis em Rein (2007), Copersucar (2010), Usina Ester (2010), Hamerski (2009), Jesus (2004), Ensinas (2008) e dados obtidos em visita a usina. Com exceção da etapa de evaporação e esterilização do caldo, as demais etapas para produção de etanol são semelhantes ao descrito para a produção de etanol em uma destilaria autônoma. As operações de limpeza da cana, extração do caldo, tratamento físico, decantador e filtro da etapa de tratamento químico, centrífugas da etapa de fermentação, centrífugas para separação do açúcar e secador de açúcar foram simuladas como blocos separadores impondo os parâmetros de saída do modelo de acordo com dados industriais do processo disponíveis na literatura. A seguir, serão detalhadas as etapas referentes à produção de açúcar e a etapa de evaporação para produção de etanol.

Etapa 8 – Tratamento químico para produção de açúcar

O tratamento químico considerado para a produção de açúcar é bastante similar ao realizado para a produção de etanol, exceto pela etapa de sulfitação do caldo. A Figura 3.14 mostra o tratamento químico do caldo para produção de açúcar.

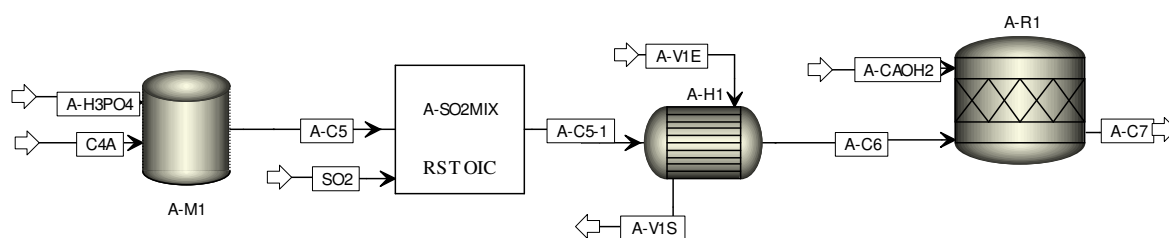


Figura 3.14 – Fluxograma da etapa de tratamento químico do caldo para produção de açúcar

Após passar pela extração e tratamento físico, o caldo é separado em duas correntes, a corrente A-C4 representa o fluxo direcionado para produção de açúcar (Figura 3.14). A corrente de caldo recebe a adição de uma solução de ácido fosfórico, em seguida passa por uma etapa de sulfitação em uma torre de absorção. Neste processo, dióxido de enxofre irá ser absorvido pela água, até alcançar o equilíbrio, formando o ácido sulfuroso segundo a reação representada pela Equação 3.12.



Nesta simulação considerou-se a adição de uma solução de ácido fosfórico (85% em massa) nas mesmas proporções realizadas para produção de etanol, descritos anteriormente na seção 3.3. Em seguida, a sulfitação do caldo foi representada por um bloco de reação estequiométrica considerando a conversão de 99,9% do SO₂ na reação da Equação 3.12.

O caldo é aquecido a 70° C e hidróxido de cálcio é adicionado ao caldo. Esta etapa foi representada por um reator estequiométrico, na qual hidróxido de cálcio adicionado ao sistema reage com ácido fosfórico e com ácido sulforoso de acordo com as equações apresentadas na Tabela 3.18. Considerou-se uma corrente de hidróxido de cálcio (5,9% em massa) de 2,77 kg/s para que fosse possível atender a condição de adição de 0,5 a 1 kg de Óxido de cálcio/t de cana, praticada pela indústria (REIN, 2007).

Tabela 3.18 – Reações envolvidas na etapa de tratamento químico do caldo para produção de açúcar

Reação	Equação	Conversão (%)
$3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ (sólido)} + 6 \text{H}_2\text{O}$	3.13 ¹	100
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{SO}_3 \text{ (sólido)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	3.14 ²	100

¹ REIN, 2007; ² HAMERSKI, 2009.

O restante do processo é similar ao apresentado na seção 3.3 para a simulação da produção de etanol em uma destilaria autônoma. O fluxograma completo da simulação desta etapa pode ser visto no Apêndice A.

A Tabela 3.19 apresenta os principais dados especificados para realização desta etapa da simulação.

Tabela 3.19 – Principais dados especificados para simulação do tratamento químico do caldo para produção de açúcar

Parâmetro	Valor
Vazão da corrente de H_3PO_4 (85% g/g)	217,8 kg/h
Vazão da corrente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (5° Bé de CaO)	10.752,7 kg/h
Vazão da corrente de SO_2	375 g de enxofre/ t de cana para produção de açúcar
Pureza da corrente de SO_2	14% (g/g) ¹ (em Ar)
Fração sólida separada no decantador	100%
Fração de caldo clarificado separada no decantador	83%
Fração sólida separada no filtro	100%
Teor de umidade no lodo (corrente MUD Figura 3.5)	83%
Teor de umidade na torta (corrente FCAKE Figura 3.5)	70%
Teor de sacarose na torta (corrente FCAKE Figura 3.5)	1,6%
Vazão da corrente de água	70kg/t cana
Vazão da corrente de bagacilho	5kg/t cana

Baseado em Rein (2007).

Etapa 9 – Concentração do caldo para produção de açúcar

A corrente de caldo clarificado para a produção de açúcar foi concentrada em um evaporador de cinco efeitos, a fim de atingir a concentração de 65° Brix. Para esta etapa considerou-se os mesmos parâmetros admitidos na simulação da concentração do caldo para produção de etanol em uma destilaria autônoma (Tabela 3.7). Após a concentração, a corrente foi encaminhada para a etapa de cozimento e cristalização do açúcar.

Etapa 10 – Cozimento e cristalização do açúcar

Para a simulação do cozimento e cristalização, considerou-se o sistema de cozimento de duas massas. Neste é produzido açúcar A, enviado para etapa de secagem, açúcar B, recirculado novamente processo, e melaço (REIN, 2007). A Figura 3.15 mostra o fluxograma de simulação desta etapa do processo.

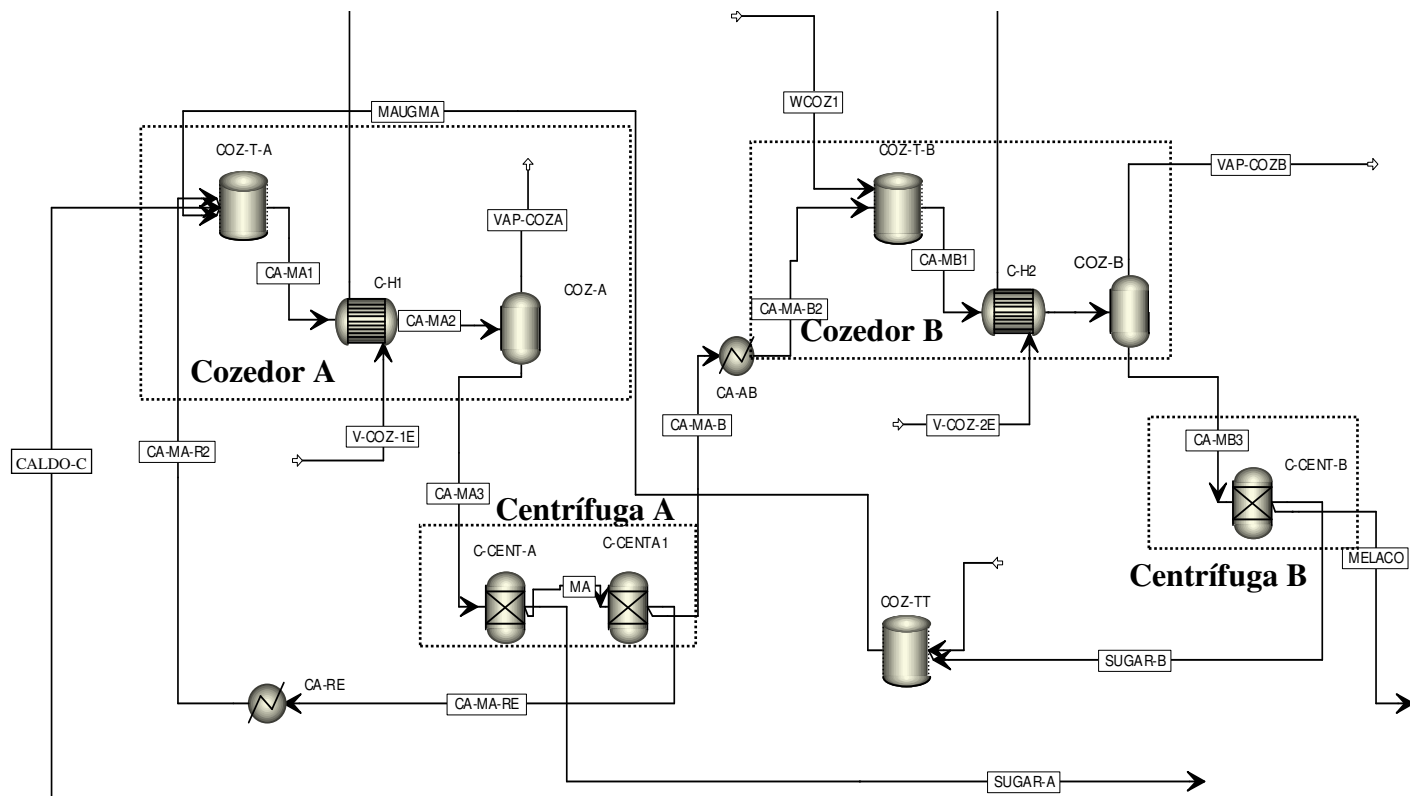


Figura 3.15 – Fluxograma da etapa de cozimento e cristalização do açúcar

Inicialmente caldo concentrado, juntamente com açúcar B e reciclo da centrífuga A, são enviados para o primeiro cozedor (Cozedor A). Devido ao fato do simulador Aspen Plus[®] não possuir modelo de cozedor, esta operação foi representada na simulação por um tanque de recebimento, para misturar as correntes de entrada (correntes MAUGMA, CA-RA-M2 e CALDO-C da Figura 3.15), um trocador de calor seguido por um tanque flash. Após passar pelo cozedor, a massa é enviada para uma centrífuga (Centrífuga A) para separação dos cristais de açúcar (corrente SUGAR-A da Figura 3.15). Parte da corrente restante é recirculada para o cozedor A e parte é enviada para o cozedor B. A massa enviada para o cozedor B recebe uma corrente de água na proporção de 0,415 kg/t de cana processada. A massa obtida no cozedor B é enviada para a centrífuga B, onde melão e açúcar são separados. O açúcar B é diluído e novamente enviado para o cozedor A, enquanto o melão é enviado para o preparo do mosto para fermentação. Os parâmetros especificados podem ser vistos na Tabela 3.20.

Tabela 3.20 – Principais dados especificados para simulação da etapa de cozimento e cristalização do açúcar

Parâmetro	Valor
Concentração do corrente na saída do cozedor A	94,0° Brix
Concentração do corrente na saída do cozedor B	93,0° Brix
Pressão nos cozedores A e B	0,16 bar
Concentração do corrente separado na centrífuga A e recirculado para o cozedor A	73,0° Brix
Concentração do corrente de açúcar B separado na centrífuga B	99,9° Brix
Concentração do corrente açúcar A separado na centrífuga A	99,9° Brix
Quantidade de açúcar A cristalizado	78% da sacarose da solução de xarope concentrada na Etapa 9
Pureza da corrente de açúcar A cristalizado	99,7%
Temperatura do corrente separado na centrífuga A e recirculado para o cozedor A	60° C
Temperatura do corrente enviado para o cozedor B	57° C
Temperatura do corrente de açúcar A cristalizado	25° C
Temperatura do corrente MELACO	57° C

Baseado em Ensinas (2008).

Etapa 11 – Secagem do açúcar

A Figura 3.16 mostra o fluxograma de simulação da etapa de secagem do açúcar. Nesta etapa, ar é aquecido até 100° C e utilizado para secagem dos cristais de açúcar (ENSINAS, 2008). O secador é representado na simulação como um bloco separador, onde é obtido açúcar com 0,01% de umidade.

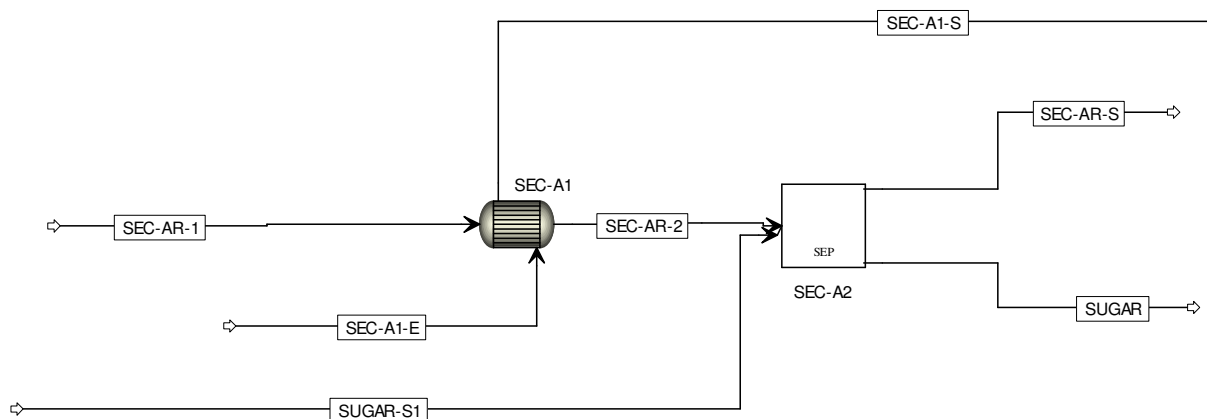


Figura 3.16 – Fluxograma da etapa de secagem do açúcar

A vazão de ar necessária para realizar a secagem foi calculada a partir da Equação 3.15.

$$m_{ar} (w_s - w_e) = m_{açúcar} (f_e - f_s) \quad (3.15)$$

Sendo: m_{ar} a vazão de ar seco na entrada do secador; $m_{açúcar}$ a vazão de açúcar, em base seca, na entrada do secador; w_s a umidade do ar na saída do secador; w_e a umidade do ar na entrada do secador; f_s a umidade do açúcar na saída do secador e f_e a umidade do açúcar na entrada do secador.

Para realização desta etapa da simulação foram especificados os parâmetros presentes na Tabela 3.21.

Tabela 3.21 – Principais dados especificados para simulação da secagem do açúcar

Parâmetro	Valor
Umidade do ar na entrada do secador	0,019 kg água/kg ar seco
Umidade do ar na saída do secador	0,036 kg água/kg ar seco
Temperatura do ar na saída do secador	100 °C
Fração mássica de água na corrente SUGAR	0,01%

Baseado em Ensinas (2008).

Etapa 3 (produção conjunta)– Concentração do caldo para produção de etanol

Caldo clarificado para produção de etanol é misturado juntamente com o melaço produzido na Etapa 10 formando o mosto a ser encaminhado para a fermentação. Como a quantidade de caldo utilizado para produção de etanol e para a produção de açúcar pode variar de acordo com a necessidade da usina, a quantidade de melaço produzida também é variável. Nesta simulação, a mistura caldo clarificado e melaço para a produção de etanol apresentou concentração inferior a recomendável para a fermentação (mínimo de 19° Brix). Desta forma, considerou-se a concentração do mosto em um evaporador de simples efeito até a concentração mínima recomendada (COPERSUCAR, 2010).

3.4 Simulação dos casos estudados para a destilaria autônoma e para a produção conjunta

Foram estudados diferentes casos utilizando bagaço excedente após integração energética dos processos convencionais de produção de açúcar e/ou etanol. A Tabela 3.22 mostra uma breve descrição de cada caso. A Tabela 3.23 mostra um resumo das tecnologias admitidas para os casos estudados. A Figura 3.17 mostra um fluxograma relacionando estes casos aos processos convencionais de produção de açúcar e/ou etanol. Os casos estudados foram comparados com a destilaria autônoma ou com a produção conjunta de açúcar e etanol, denominados casos base, utilizando os dados iniciais descritos neste Capítulo, sem integração energética.

Tabela 3.22 – Diferentes casos estudados para produção de eletricidade e/ou etanol de segunda geração

Caso	Descrição
Caso 1	Estudo da instalação de uma turbina de condensação para produzir eletricidade utilizando o excesso de bagaço gerado após integração energética.
Caso 2	Estudo da utilização da palha da cana como combustível para o sistema de cogeração em conjunto com o bagaço usando a configuração do Caso1.
Caso 3	Estudo da produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço usando pré-tratamento explosão a vapor catalisada (C-SE) e hidrólise enzimática.
Caso 4	Estudo da produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço usando pré-tratamento <i>liquid hot water</i> (LHW) e hidrólise enzimática.
Caso 5	Estudo da produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço usando pré-tratamento <i>liquid hot water</i> (LHW) e hidrólise supercrítica.
Caso 6	Estudo da produção de etanol de segunda geração a partir da fração-P sem pré-tratamento usando hidrólise enzimática.
Caso 7	Estudo da produção de etanol de segunda geração a partir da fração-P usando pré-tratamento explosão a vapor (SE) e hidrólise enzimática.
Caso 8	Estudo da produção de etanol de segunda geração a partir da fração-P usando pré-tratamento <i>liquid hot water</i> (LHW) e hidrólise enzimática.

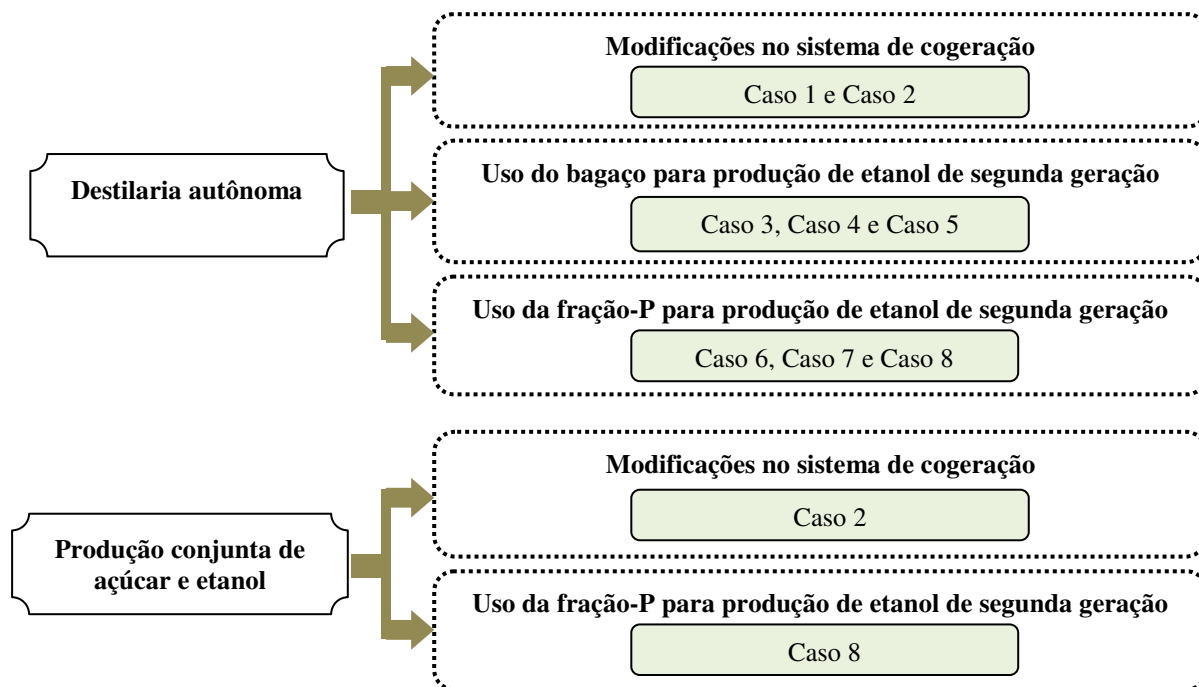


Figura 3.17 – Casos estudados junto aos processos convencionais de produção de açúcar e/ou etanol

Tabela 3.23 – Resumo das diferentes tecnologias assumidas nos casos estudados para produção de eletricidade e/ou etanol de segunda geração

	Processos convencionais		Modificações cogeração			Processos de segunda geração						
	D	PC	D1	D2*	PC2B*	D3	D4	D5	D6*	D7*	D8*	PC8B*
Produção de etanol de primeira geração	X		X	X		X	X	X	X	X	X	
Produção conjunta de açúcar e etanol de primeira geração		X			X							X
Produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço						X	X	X				
Produção de etanol de segunda geração a partir da fração-P									X	X	X	X
Sem pré-tratamento									X			
Pré-tratamento explosão a vapor catalisada						X						
Pré-tratamento explosão a vapor										X		
Pré-tratamento LHW							X	X			X	X
Hidrólise enzimática						X	X		X	X	X	X
Hidrólise supercrítica								X				
Turbina de condensação			X	X	X				X	X	X	X
Uso da palha na cogeração				X	X	X	X	X	X	X	X	X
Uso da torta de lignina na cogeração						X	X	X				

*Sendo analisados os casos “A” considerando menor quantidade de palha na cogeração e/ou menores rendimentos de hidrólise e fermentação, e os casos “B” maior quantidade de palha na cogeração e/ou maiores rendimentos de hidrólise e fermentação, de acordo com dados da Tabela 3.28.

Legenda: D – destilaria autônoma; Dn – caso número n estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PCn – caso número n estudado para a produção conjunta.

A seguir, são descritos em detalhe cada caso estudado e os parâmetros utilizados para realizar a simulação destes. Assim como ocorrido para realização da simulação dos processos convencionais, alguns equipamentos foram representados na simulação de maneira simplificada devido ao software não apresentar operação unitária referente ao equipamento estudado. Desta forma as operações de limpeza da palha (Casos 1, 2, 6, 7 e 8), a separação da fração-P (Casos 6, 7 e 8) e as centrífugas e filtros prensa envolvidos nos processos de produção de etanol de segunda geração (Casos 3, 4, 5, 6, 7 e 8) foram simuladas como blocos separadores impondo os parâmetros de saída do modelo de acordo com dados obtidos na literatura.

3.4.1 Simulação da instalação de uma turbina de condensação

No estudo do Caso 1, após a integração energética do processo convencional (análise descrita em detalhe na seção 3.6, ferramentas de análise, deste capítulo), foi considerada a instalação de uma turbina de condensação adicionalmente instalada ao sistema de cogeração previamente descrito para a destilaria autônoma. Considerou-se o uso de 95% do bagaço disponível após a extração para a geração de vapor no sistema de cogeração. Os outros 5% restantes foi considerado para consumo durante a inicialização do sistema de cogeração ou para consumo durante paradas no sistema de moagem da cana. Este valor foi estipulado considerando a faixa de 3 a 10% de bagaço reserva necessário para estas finalidades, descrita por diferentes autores (LAMONICA, 2010; PELLEGRINI, 2009.).

A Figura 3.18 mostra o fluxograma do processo de cogeração após a adição da turbina de condensação. Tabela 3.24 mostra as especificações consideradas para a simulação.

Tabela 3.25 – Principais dados considerados para o estudo da queima da palha

Parâmetro	Valor
Composição da palha (em base seca)	
Celulose ¹	41,95%
Hemicelulose ¹	33,07%
Lignina ¹	23,35%
Solo ²	1,64%
Umidade	15%
PCI ³	15 MJ/kg
Disponibilidade da palha na lavoura ¹	165 kg/t cana

Fonte: ¹Peláez-Samaniego (2007); ²Franco (2003); ³Calculado pelo simulador segundo procedimento Apêndice B.

Antes da queima, considerou-se a palha submetida a um processo de preparação dividido em 3 etapas. A primeira etapa consistiu na separação do solo da palha utilizando peneiras vibratórias. A segunda etapa considerou a diminuição do tamanho de partícula da palha em um triturador de lâminas. Após este processo, considerou-se a mistura mecânica da palha com o bagaço de cana. A mistura final foi utilizada como combustível para o sistema de cogeração.

A Figura 3.19 mostra o fluxograma de simulação do processo de preparação da palha. O bloco PHL-CLEN considerou a limpeza e a diminuição de tamanho de partícula da palha, enquanto o bloco MISTURA considerou a mistura da palha e do bagaço. A Tabela 3.26 apresenta os principais parâmetros utilizados na simulação e a Tabela 3.27 o consumo de energia elétrica na preparação da palha.

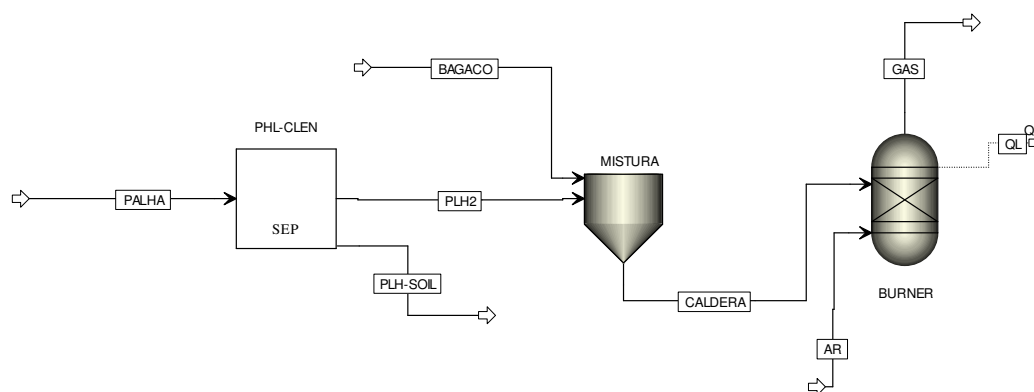


Figura 3.19 – Simulação do uso da palha como combustível para o sistema de cogeração

Tabela 3.26 - Parâmetros utilizados para a simulação da preparação da palha antes da queima

Parâmetro	Valor
Remoção de solo no bloco de limpeza da palha (PLH-CLEN)	70%
Pressão no bloco misturador (MISTURA)	1,013 bar

Tabela 3.27 – Consumo de energia na preparação da palha

	Triturador de palha	Esteiras transportadoras	Peneira rotativa
Capacidade máxima ($t_{\text{palha}}/\text{h}$)	25	25	20
Potência do motor (kW)	294	29,4	11

Fonte: Romão Junior, 2009.

No estudo deste caso foram analisados dois cenários diferentes. Em ambos os casos foi considerado palha contendo 15% de umidade (corrente PALHA, Figura 3.19) e bagaço com 50% de umidade (corrente BAGACO, Figura 3.19) compondo, em diferentes proporções, a corrente de entrada do queimador. O primeiro, Caso 2A, analisou o uso da palha como combustível do sistema de cogeração em uma vazão de 15% da corrente de alimentação total do queimador. Decidiu-se analisar esta vazão porque em algumas usinas a palha já está sendo utilizada como combustível complementar ao bagaço no sistema de cogeração nesta proporção (ALVES, 2011). Acredita-se ser esta a vazão máxima que se pode utilizar sem necessidade de adaptação do sistema de queima. O segundo cenário analisado, Caso 2B, considerou um fluxo maior de palha para a cogeração, sendo este 26% da corrente de alimentação total da caldeira. Esta quantidade de palha utilizada no sistema de cogeração foi calculada considerando o uso para o sistema de cogeração como combustível 50% da palha disponível no campo. A palha tem papel importante na conservação do solo para a regeneração do plantio da cana, mas não existe um consenso quanto a quantidade ideal de palha a ser deixada no campo. Diferentes autores propõem que até 50% da massa da palha podem ser retirados do campo (PIPPPO et al. 2011; MACEDO, 2007) . Portanto, adotou-se neste estudo 50% como sendo o limite máximo de palha retirada da lavoura.

3.4.3 Simulação dos processos de produção de etanol de segunda geração

Foi realizado o estudo de diferentes processos de produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço. Primeiramente, foram estudados os processos que utilizaram o bagaço excedente após integração energética. A Figura 3.20 mostra um diagrama de blocos referente aos processos estudados para a produção de etanol a partir do bagaço.

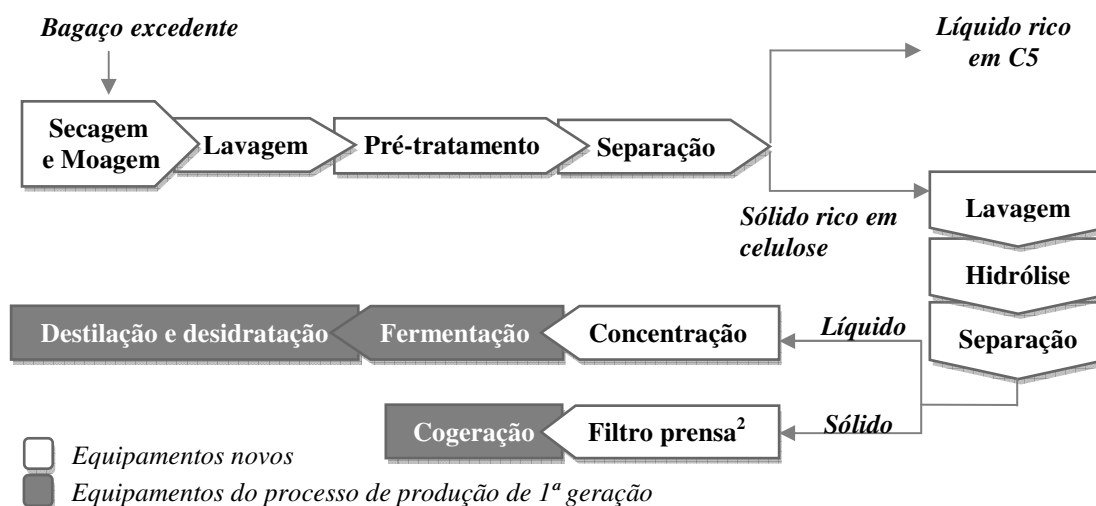


Figura 3.20 – Diagrama de blocos referente aos processos estudados para a produção de etanol a partir do bagaço

Em seguida, a fração da medula da cana, chamada de fração-P, foi avaliada para produção de etanol de segunda geração (SILVA; MAUGERI; COSTA, 2010). O diagrama de blocos da Figura 3.21 descreve as etapas consideradas neste processo.

Foram estudados seis casos para a produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço, três casos usando o bagaço excedente da cogeração após integração energética (Caso 3, 4 e 5) e três casos usando a fração-P (Caso 6, 7 e 8). Os principais parâmetros adotados para realização da simulação destes processos, assim como diferentes cenários estudados para alguns casos, são mostrados na Tabela 3.28. Para os casos 6B, 7B e 8B, procurou-se estudar parâmetros mais elevados de separação da fração-P e de rendimentos no pré-tratamento, hidrólise e fermentação, provavelmente representando cenários futuros otimizados dos processos.

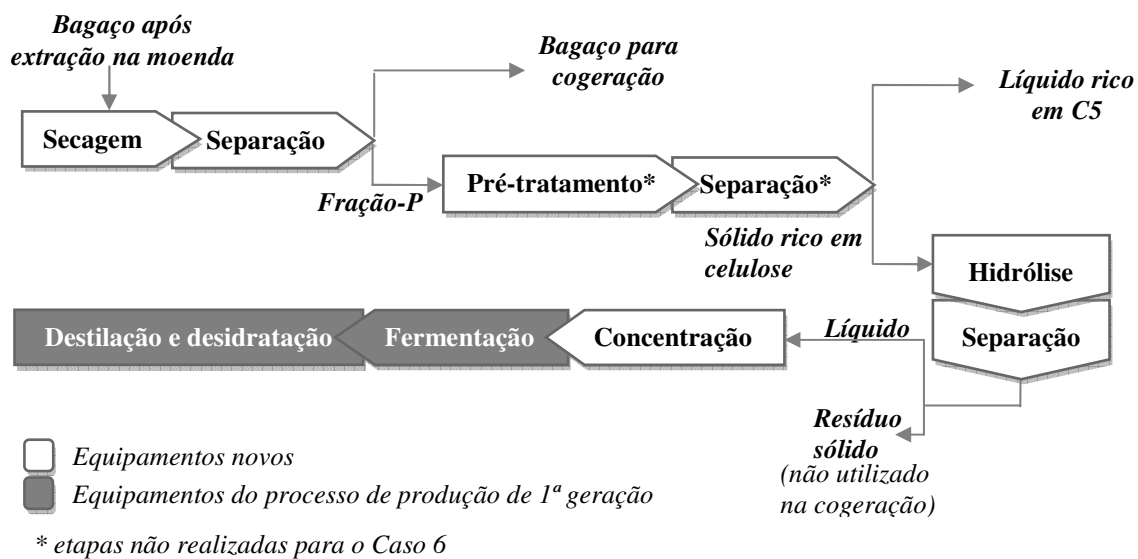


Figura 3.21 – Diagrama de blocos referente aos processos estudados para a produção de etanol a partir da fração-P

Tabela 3.28 – Principais parâmetros utilizados para simulação dos processos de produção de etanol de segunda geração

	Unidades	Caso 3 ¹	Caso 4 ²	Caso 5 ³		Caso 6		Caso 7		Caso 8	
						A ⁴	B ⁵	A ¹	B ⁵	A ²	B ⁵
Quantidade de cana processada	t/h	500	500	500	--	500	500	500	500	500	500
Manipulação do bagaço											
Unidade do bagaço após extração	%	50	50	50	--	50	50	50	50	50	50
Etapas de secagem*		S	S	S	--	S	S	S	S	S	S
Unidade final após secagem	%	8	8	8	--	8	8	8	8	8	8
Separação da fração P		N	N	N	--	S	S	S	S	S	S
Porcentagem da fração-P em relação ao total de bagaço	%	--	--	--	--	20	35	20	35	20	35
Moagem do material enviado para o pré-tratamento		S	S	S	--	N	N	N	N	N	N
Pré-tratamento		C-SE	LHW	LHW	--	--	--	SE	SE	LHW	LHW
Biomassa usada no pré-tratamento		B	B	B	--	--	--	FP	FP	FP	FP
Umidade (C-SE e SE)/ Concentração de sólidos no reator (LHW)	%	70	20	20	--	--	--	70	70	20	20
Temperatura de operação do reator	°C	190	180	180	--	--	--	205	205	180	180
Tempo de reação	min	5	15	15	--	--	--	5	5	15	15
Rendimento hemicelulose-xilose	%	61,4	88,0	88,0	--	--	--	80,0	80,0	88,0	98,0
Rendimento celulose-glicose	%	4,1	3,2	3,2	--	--	--	3,2	3,2	3,2	3,2
Rendimento xilose-furfural	%	5,1	0,1	0,1	--	--	--	18,0	18,0	0,1	0,1
Rendimento hemicelulose-ácido acético	%	9,2	1,0	1,0	--	--	--	16,9	16,9	1,0	1,0

Tabela 3.28 – Principais parâmetros utilizados para simulação dos processos de produção de etanol de segunda geração (continuação)

		Caso 3 ¹	Caso 4 ²	Caso 5 ³		Caso 6		Caso 7		Caso 8	
Unidades						A ⁴	B ⁵	A ¹	B ⁵	A ²	B ⁵
Hidrólise		ENZ	ENZ	SCR	SCR	ENZ	ENZ	ENZ	ENZ	ENZ	ENZ
				1ª etapa	2ª etapa						
Concentração de sólidos no reator	%	5	5	10	10	5	10	5	10	5	10
Temperatura de operação do reator	°C	50	50	380	240	50	50	50	50	50	50
Pressão de operação do reator	bar	1,01	1,01	220	90	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Tempo de reação		24h	24h	10s	50s	24h	24h	24h	24h	24h	24h
Concentração de enzimas (Celulase)	FPU/g de biomassa	15	15	--	--	15	15	15	15	15	15
(β-glicosidase)	UI/g de biomassa	0,9	0,9	--	--	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Atividade da enzima (celulase)	FPU/g	65	65	--	--	65	65	65	65	65	65
(β-glicosidase)		17	17	--	--	17	17	17	17	17	17
Rendimento celulose–glicose	%	69,2	90,0	95		65	75	61,1	85,0	90,0	92,0
Rendimento hemicelulose–xilose	%	35,7	35,7	95		25	35	35,7	35,7	35,7	35,7
Fermentação das hexoses											
Rendimento glicose - etanol (fermentação C6)	%	89	89	89		89	92	89	92	89	92
Combustíveis da caldeira											
Bagaço		S	S	S		S	S	S	S	S	S
Palha		S	S	S		S	S	S	S	S	S
Torta de lignina (resíduo sólido após hidrólise)		S	S	S		N	N	N	N	N	N
Sistema de cogeração											
Turbina de condensação		N	N	N		S	S	S	S	S	S

* para C3, 4 e 5 foi considerada somente a secagem do bagaço enviado para produção de etanol, enquanto, para C 6, 7 e 8 foi considerada a secagem de todo bagaço após a extração de açúcares. Legenda: B – bagaço; C-SE –explosão a vapor catalisada; FP – fração-P; LHW – liquid hot water; N – não; S- sim; SE – explosão a vapor. ¹Principais dados baseados nos resultados experimentais de Carrasco et al. (2010); ²Principais dados baseados em Neves et al. (2007); ³Principais dados baseados em Zhao et al. (2011); ⁴Principais dados baseados em Almeida (2012); ⁵Parâmetros assumidos considerando cenários futuros otimizados dos processos.

Para a determinação da quantidade de bagaço usada nos processos de segunda geração estudados nos casos 3, 4 e 5, foi realizada a integração energética dos dois processos (primeira e segunda geração) utilizando o método de análise Pinch (LINNHOFF et al., 1982). Esta ferramenta será descrita em maior detalhe na seção 3.6 deste capítulo. Foi calculada a quantidade de bagaço necessária para o sistema de cogeração de modo que as utilidades quentes do processo de produção de etanol de primeira e segunda geração fossem supridas considerando uma quantidade de bagaço para o processo de segunda geração. Este cálculo foi realizado iterativamente até que a quantidade de bagaço enviado à cogeração suprisse os requisitos energéticos do processo todo e o restante do bagaço, salvo 5% do total guardado para paradas do sistema de cogeração (PELLEGRINI, 2009), fosse enviado para o processo de segunda geração. Foi considerada a secagem do bagaço enviado para produção de etanol utilizando os gases de escape da caldeira até a umidade de equilíbrio. Este então é moído em um moinho de facas para diminuir o tamanho de partículas e uniformizar o material.

Para os casos 6, 7 e 8, o material lignocelulósico considerado para o processo de segunda geração é a fração-P. Para separação da fração-P do restante do bagaço, é necessária a secagem de todo bagaço até a umidade de equilíbrio em torno de 8%, para ambientes em torno de 25° C e pressão atmosférica 1 atm. Foi considerada a realização desta secagem em um secador pneumático seguido de um ciclone, como proposto por Sosa-Arnan (2007). Para tanto, utilizou-se como fluido de secagem os gases de exaustão da caldeira. Uma etapa adicional de secagem foi necessária para secar o bagaço até a umidade de equilíbrio. Desta forma, considerou-se mais um secador pneumático utilizando como fluido de secagem ar aquecido a 100° C. Para realizar a simulação desta etapa, considerou-se cada secador como sendo um bloco flash (FLASH2), de acordo com exemplo de simulação de um secador em ASPENTECH, 2000. Foi considerada a separação da fração-P utilizando peneiras em movimento circular horizontal, devido estudo experimental indicar que este é um método possível e confiável de separação desta fração (SILVA, 2011). Para a simulação deste equipamento, considerou-se um bloco separador. A composição média da fração-P considerada para este estudo pode ser vista na Tabela 3.29.

A lavagem do bagaço prévia ao pré-tratamento, considerada para os casos 3, 4 e 5, foi simulada utilizando água aquecida a 80° C em uma vazão de 2 vezes o fluxo de biomassa. Este

procedimento não foi considerado para os casos 6, 7 e 8, visto que, estudo realizado para a fração-P indica que esta etapa não é necessária para o material (SILVA, 2011).

Tabela 3.29 – Composição da fração-P considerada na simulação

Composição*	
Celulose	50%
Hemicelulose	24%
Lignina	10%
Cinzas	16%
Umidade	8%

* Dados obtidos experimentalmente e cedidos por Silva (2011)

Para a simulação do reator de pré-tratamento, foi considerada a formação de xilose ($C_5H_{10}O_5$) e ácido acético ($C_2H_4O_2$) a partir da hemicelulose ($C_5H_8O_4$), a formação de furfural a partir de xilose e a formação de glicose ($C_6H_{12}O_6$) a partir de celulose ($C_6H_{10}O_5$). Nesta análise, não foi considerada a formação de glicose a partir da hemicelulose e a formação de hidroximetilfurfural (HMF) foi desprezada. As seguintes reações representadas nas Equações 3.16 a 3.19 foram consideradas de acordo com Dias (2008):



Para o Caso 3, no qual é utilizado catalisador no pré-tratamento, considerou-se a formação de ácido sulfídrico a partir de SO_2 no reator de pré-tratamento. A quantidade de vapor necessária para o pré-tratamento de explosão a vapor (Casos 3 e 7) foi calculada a partir da ferramenta *design specification* disponível no software. Para tanto, calculou-se a vazão de vapor necessária para atingir a temperatura de 205° C no interior do reator e somou-se 20% a mais de vapor, a fim de representar as perdas de calor no processo. A configuração do pré-tratamento hidrotérmico LHW se baseou no trabalho de Kim et al. (2009).

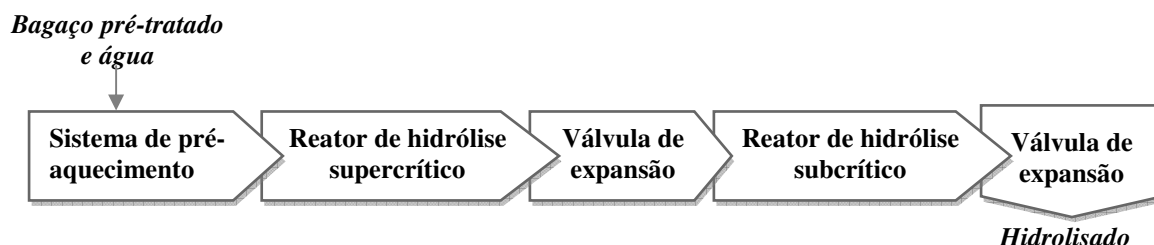
No Caso 3, considerou-se a lavagem vigorosa do bagaço após o pré-tratamento utilizando cerca de 30 L de água/ kg de bagaço seco (GARLOCK et al., 2011), para retirada de inibidores e principalmente do ácido formado. Nesta operação, a eficiência da remoção de sólidos em solução é considerada de 90% de acordo com o estudo de Carrasco et al. (2010).

O teor de umidade do bagaço pré-tratado após a lavagem para remoção de xilose se situa na faixa entre 50 e 65% (DIAS, 2008). Neste estudo, foi adotado um teor de umidade de 60% na fração sólida. Considerou-se para o reator de hidrólise as reações representadas nas Equações 3.20 e 3.21.



Para a simulação do reator de hidrólise enzimática considerou-se um reator estequiométrico (RSTOIC) com as condições de pressão e temperatura descritas na Tabela 3.28.

No processo de hidrólise supercrítica, estudado no Caso 5, considerou-se a realização do processo em duas etapas. Primeiro, a celulose presente na biomassa foi dissolvida e hidrolisada a oligossacarídeos com água supercrítica no primeiro reator. Em seguida, o meio reacional foi resfriado e enviado a um segundo reator onde foi submetido a um processo com água subcrítica para realizar a hidrólise dos oligossacarídeos em hexoses fermentescíveis. Este processo foi baseado no estudo de Zhao et al. (2011). Para realização da simulação, os rendimentos atingidos na hidrólise supercrítica (Tabela 3.28) foram assumidos, uma vez que estudos experimentais sobre este processo ainda se encontram incipientes e não foram avaliadas condições ótimas de operação. A Figura 3.22 mostra o fluxograma deste processo.



Baseado em Zhao et al. (2011).

Figura 3.22 – Diagrama de blocos do processo de hidrólise supercrítica

O hidrolisado obtido possui concentração baixa devido à baixa quantidade de sólidos presentes no reator de hidrólise de todos os casos estudados. Desta forma, é necessário concentrar o hidrolisado até a concentração compatível com a fermentação. Para todos os casos, assumiu-se a concentração do hidrolisado até 20° Brix em um evaporador de 4 efeitos de acordo com os dados disponíveis na Tabela 3.30.

Tabela 3.30 – Parâmetros utilizados na simulação da etapa de concentração do hidrolisado

Evaporador	Pressão de operação
Evaporador 1º Efeito	1,69 bar
Evaporador 2º Efeito	1,31 bar
Evaporador 3º Efeito	0,93 bar
Evaporador 4º Efeito	0,54 bar

Considerou-se, nesta simulação, a junção do hidrolisado concentrado com o caldo concentrado da primeira geração e o envio de ambos para a etapa de fermentação. Não foram ponderadas perdas no rendimento do processo fermentativo relacionadas à presença de componentes como xilose, furfural, entre outros, que mesmo em pequenas quantidades poderiam modificar as características do meio de fermentação, tendo em vista a escassa informação sobre este fenômeno.

O sistema de cogeração simulado para os processos estudados nos casos 3, 4 e 5 é o mesmo descrito na seção 3.3 (“Simulação do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma”), entretanto, considerando a queima de 50% da palha disponível no campo. Para estes casos, foi considerada também a queima da torta de lignina resultante do processo de hidrólise. O poder calorífico deste resíduo foi calculado utilizando o simulador segundo procedimento descrito no Apêndice B e o resultado pode ser visto na Tabela 3.31.

Para os casos 6, 7 e 8, bagaço foi seco previamente até a umidade de equilíbrio para separação da fração-P. O bagaço seco foi enviado para o sistema de cogeração, com poder calorífico inferior (PCI) maior que o bagaço úmido. Este valor foi calculado pelo simulador segundo procedimento descrito no Apêndice B e está disponível na Tabela 3.31. Considerou-se, na simulação, a queima do bagaço na caldeira sem modificações, no entanto, para a queima de bagaço neste nível de umidade seria necessário rever o projeto da caldeira, adequando o

equipamento às novas características do combustível. Segundo Corrêa (2003), as caldeiras em uso nas usinas atualmente não foram projetadas para queimar partículas muito secas. Bagaço com umidade abaixo de 50% (b.u) pode ser usado até um determinado limite na caldeira, pois um material muito seco pode trazer problemas operacionais, como mudança na temperatura de chama e relação combustível/ar, e/ou problemas de controle para caldeiras não corretamente projetadas para este resíduo, podendo levar a queima incompleta do material, aumento da emissão de particulados, entre outros problemas.

Tabela 3.31 – Poder calorífico inferior (PCI) dos combustíveis considerados na simulação

Combustível	PCI (MJ/kg)
Bagaço (50% de umidade) ¹	7,5
Bagaço (8% de umidade) ²	15,5
Palha (15% de umidade) ²	14,7
Torta de lignina (resíduo sólido da hidrólise com 50% de umidade) ²	8,9

¹ baseado em CTC (2010); ² calculado pelo simulador, segundo procedimento Apêndice B.

Considerou-se também a queima de 50% da palha disponível no campo como combustível adicional ao bagaço no processo de cogeração para os Casos 6, 7 e 8. Foi analisada esta quantidade de palha, visto que, para implantação deste caso na realidade, modificações já deverão ser realizadas na caldeira para a queima do bagaço e, portanto, neste novo projeto já pode se considerar as modificações necessárias à queima de maior quantidade de palha. Como nestes casos a quantidade de fração-P enviada para o processo de segunda geração é fixa, e não calculada como no caso do bagaço (Casos 3, 4 e 5), uma quantidade de vapor excedente é gerada no processo. Desta forma, considerou-se o uso de uma turbina de condensação, como descrita no Caso 1, para a produção de eletricidade a partir do vapor excedente. Não foi considerado para os Casos 6, 7 e 8, o uso da torta de lignina como combustível para cogeração, pois a fração-P é rica em cinzas, o que poderia acarretar problemas para o seu uso na caldeira.

O consumo de eletricidade no processo foi calculado aproximadamente para cada processo de segunda geração estudado, como visto na Tabela 3.32.

Os fluxogramas de simulação dos Casos 3 a 7 são encontrados em detalhes no Apêndice A.

Tabela 3.32 - Consumo de energia elétrica para os principais equipamentos envolvendo o preparo do bagaço e o processo de segunda geração

Processo	
Preparo do bagaço	
Moagem do bagaço (umidade de equilíbrio) ¹	20 kWh/t de bagaço
Peneiras vibratórias circulares	0,7 kWh/t de material
Processo de segunda geração	
Agitação no reator de hidrólise ²	0,3 kWh/m ³
Centrífuga cesto (separação da corrente contendo xilose após pré-tratamento) ³	2,3 kWh/t de material
Filtro prensa (separação do hidrolisado) ³	0,4 kWh/m ³
Outros gastos (bombas, transporte de material, etc) ³	3% do total consumido no processo de segunda geração

¹ Baseado em dados de Cadoche e López (1989); ² Baseado em dados de Rein (2007); ³ Baseado em dados de Palacios-Bereche (2011)

3.4.4 Simulação dos processos de recuperação de água a partir da vinhaça

Com o objetivo de recuperar a água presente na vinhaça foram realizadas simulações de duas tecnologias diferentes. A primeira tecnologia estudada consistiu na concentração da vinhaça até 30% de sólidos em um evaporador com cinco efeitos de mesma configuração do concentrador de caldo.

O segundo processo considerou a concentração da vinhaça através de um processo de microfiltração seguida de nanofiltração. A simulação deste processo baseou-se nos melhores resultados obtidos por Gomes, Eça e Viotto (2011) para este processo combinado. Como equipamentos de separação por membranas não estão disponíveis no banco de dados do simulador, ambas as etapas de filtração foram simuladas como blocos separadores impondo os dados de saída do processo de acordo com os valores apresentados por Gomes, Eça e Viotto (2011). A Figura 3.23 mostra o diagrama de simulação desta etapa e a Tabela 3.33 apresenta os principais dados considerados nesta análise.

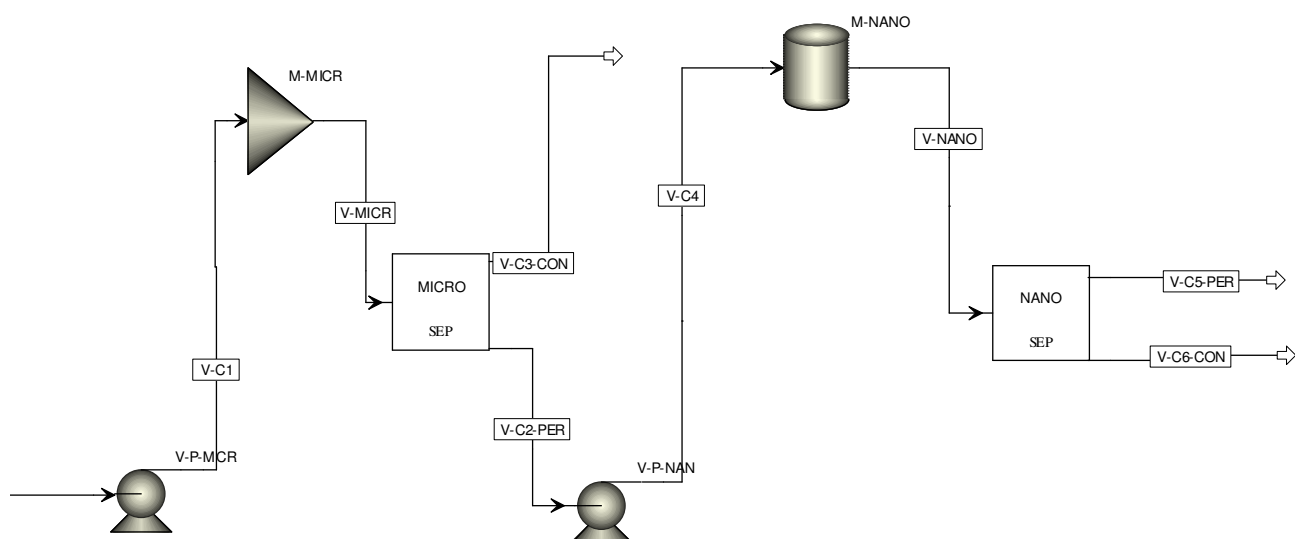


Figura 3.23 – Fluxograma da concentração da vinhaça através de um processo de microfiltração seguida da nanofiltração

Tabela 3.33 – Principais dados da concentração da vinhaça através de um processo de microfiltração seguida da nanofiltração

<u>Etapa de microfiltração</u>	
Tipo da membrana	CEL100 kDa
Pressão de operação	1,8 bar
Fator de concentração	4
<u>Etapa de nanofiltração</u>	
Tipo da membrana	PES 1.000 Da
Pressão de operação	35 bar
Fator de concentração	2

Fonte: Gomes, Eça e Viotto (2011)

3.5 Ferramentas utilizadas para a análise dos processos

3.5.1 Integração energética

Para realizar a análise de integração energética dos processos estudados, utilizou-se o método Pinch, visando à diminuição das utilidades quentes e frias requeridas em cada caso estudado, permitindo um maior aproveitamento do bagaço em diferentes processos. Para isso,

inicialmente foram coletados dados da simulação referentes às demandas energéticas do processo e aos sistemas de utilidades disponíveis. Para esta análise, não foram consideradas as correntes que apresentaram fluxo de calor abaixo de 1000 kW, devido ao baixo potencial de integração térmica destas (DIAS et al., 2009a). Os dados coletados de cada corrente foram:

- Temperatura inicial.
- Temperatura final.
- Calor total envolvido na operação.

De posse destes dados, utilizou-se o programa de análise Pinch IChemE Pinch Analysis Spreadsheet (KEMP, 2007) para realização da análise. A Tabela 3.34 apresenta os fluxos considerados para integração energética para cada caso estudado

Tabela 3.34 – Fluxos considerados para integração energética para cada caso estudado

Processo de produção de etanol de primeira geração	
Fluxos frios considerados	Descrição
Tratamento químico – trocador de calor 1	aquecimento do caldo
Tratamento químico – trocador de calor 2	aquecimento do caldo
Esterilização do caldo – trocador de calor 1	aquecimento do caldo concentrado
Refervedor coluna A	
Refervedor coluna B-B1	
Refervedor coluna Extração	
Refervedor coluna Recuperação MEG	
Fluxos quentes considerados	
Esterilização do caldo – trocador de calor 2	arrefecimento do caldo concentrado
Condensador coluna B-B1	
Condensador coluna R	
Trocador de calor MEG	arrefecimento do MEG
Vinhaça	arrefecimento da vinhaça
Etanol	arrefecimento do etanol
Água recuperada	arrefecimento da água recuperada
Flegma	arrefecimento da flegma
Condensados do 1º efeito do evaporador caldo	
Condensados do 2º efeito do evaporador caldo	
Condensados do 3º efeito do evaporador caldo	
Condensados do 4º efeito do evaporador caldo	
Condensados do 5º efeito do evaporador caldo	

Tabela 3.34 – Fluxos considerados para integração energética para cada caso estudado (continuação)

Processo de produção de etanol de segunda geração	
Fluxos considerados para todos os casos de segunda geração estudados	
Condensados do 1º efeito do evaporador hidrolisado	
Condensados do 2º efeito do evaporador hidrolisado	Concentração do hidrolisado para fermentação
Condensados do 3º efeito do evaporador hidrolisado	
Condensados do 4º efeito do evaporador hidrolisado	
Fluxos considerados para os Casos 3 e 4	
Água de pré-lavagem do bagaço anterior ao pré-tratamento	
Aquecimento da água para hidrólise	
Vapor de despressurização do pré-tratamento	(somente Caso 3)
Aquecimento da água para pré-tratamento	(somente Caso 4)
Resfriamento do material pré-tratado	(somente Caso 4)
Fluxos considerados para o Caso 5	
Água de pré-lavagem do bagaço anterior ao pré-tratamento	
Aquecimento da água para pré-tratamento	
Resfriamento do material pré-tratado	
Aquecimento do material para hidrólise – trocador de calor 1	
Aquecimento do material para hidrólise – trocador de calor 2	
Arrefecimento do material após hidrólise supercrítica	
Arrefecimento do material após hidrólise subcrítica	
Fluxos considerados para os Casos 6, 7 e 8	
Aquecimento da água para hidrólise	
Vapor de despressurização do pré-tratamento (somente Caso 7)	
Aquecimento da água para pré-tratamento (somente Caso 8)	
Resfriamento do material pré-tratado (somente Caso 8)	
Processo de produção conjunta de açúcar e etanol	
Evaporação do caldo para produção de etanol (evaporador de simples efeito)	
Vapor gerado na evaporação do caldo para produção de etanol	
Tachos para cozimento do açúcar	
Aquecimento do ar secagem do açúcar	
Processo de concentração da vinhaça	
Condensados de todos os efeitos da evaporação da vinhaça	

Não foram considerados para realização da análise os fluxos internos aos evaporadores de múltiplo efeito estudados. Embora exista a possibilidade de analisar a integração desta opção, optou-se por não realizar este estudo, visto que, além da proximidade física evidente destas correntes, as correntes utilizadas para aquecimento e evaporação dentro do evaporador possuem

temperaturas próximas e dificilmente outra corrente do processo seria mais adequada para realizar este aquecimento.

A partir desta análise, foi possível obter os requisitos mínimos de energia do processo estudado e calcular quantidade de bagaço e outros combustíveis necessários para a caldeira. A partir da quantidade de vapor necessária, a quantidade de combustível foi calculada para cada caso de acordo com a Equação 3.22.

$$\dot{m}_{\text{comb}} = \frac{\dot{m}_{\text{vapor}} (h_s - h_e)}{\eta_{\text{caldeira}} \text{PCI}} \quad (3.22)$$

Sendo: $\dot{m}_{\text{comb}}$, a massa de combustível; $\dot{m}_{\text{vapor}}$, a massa de vapor; h_i , a entalpia no ponto na entrada (e) e na saída (s) do sistema; η_{caldeira} , a eficiência da caldeira; PCI, o poder calorífico inferior do combustível.

O objetivo principal desta análise foi verificar a quantidade de energia mínima requerida pelos processos estudados, a fim de possibilitar a comparação e análise de diferentes casos. Desta forma, não se fez necessário realizar e otimizar o projeto inicial da rede de trocadores de calor. Esta etapa de análise se torna importante em um momento posterior, quando se avalia o projeto com maior precisão, após a escolha do processo ou dos processos mais viáveis. Em um momento futuro, questões como simplificação do *layout* da rede de trocadores de calor e análise da operacionalidade, controle e segurança, se tornam importantes para consolidar o projeto e minimizar os custos.

3.5.2 Análise do consumo de água

Para esta análise, foram utilizados dados de consumo de água extraídos da simulação e dados específicos de consumo água no setor sucroalcooleiro, disponível em Elia Neto et al. (2009). A Tabela 3.35 apresenta os dados utilizados para calcular o consumo de água em cada etapa dos processos estudados.

Tabela 3.35 – Dados utilizados para determinação do consumo de água

Setor	Finalidade	Uso específico
PRIMEIRA GERAÇÃO		
Alimentação, preparo e extração (moendas e difusores)	embebição	Calculado pela simulação
	resfriamento de mancais	0,035 m ³ /t cana total
	resfriamento óleo	0,13 m ³ /t cana total
Tratamento do caldo	preparo de leite de cal	Calculado pela simulação
	lavagem da torta	Calculado pela simulação
	condensadores dos filtros (vácuo)	0,3 a 0,35 m ³ /t cana total
Concentração Fermentação	condensadores/ mutijatos evaporação (vácuo)	Calculado pela simulação
	preparo do mosto	Calculado pela simulação
	resfriamento do caldo	Calculado pela simulação
	preparo do pé-de-cuba	Calculado pela simulação
	lavagem gases CO ₂ fermentação	Calculado pela simulação
	resfriamento de dornas	60 a 80 m ³ /m ³ etanol
Geração de Energia	produção de vapor direto	Calculado pela simulação
	dessuperaquecimento*	0,03 L/kg vapor
	lavagem de gases da caldeira	2 m ³ /t vapor
	limpeza dos cinzeiros	0,5 m ³ /t vapor
	resfriamento óleo e ar dos turbogeradores	15 L/kW
	água torres de condensação*	38 m ³ /t vapor
Outros	limpeza pisos e equipamentos	0,05 m ³ /t cana total
	uso potável	70 L/funcionário.dia
Condensadores (integração energética)	todos os fluxos necessários de condensação após integração energética	Calculado pela simulação
SEGUNDA GERAÇÃO		
Todos os casos	condensado multijato evaporação 2 ^a g	Calculado pela simulação
Caso 5	Lavagem do bagaço	Calculado pela simulação
	água lavagem pré-hidrólise	Calculado pela simulação
	água hidrólise	Calculado pela simulação
	condensado multijato evaporação 2 ^a g	Calculado pela simulação
	umidificação bagaço	Calculado pela simulação
	água prensas	Calculado pela simulação
Caso 6 e 7	água hidrólise	Calculado pela simulação
	condensado multijato evaporação fermentação 2 ^a g**	Calculado pela simulação
	Lavagem gases CO ₂ fermentação**	Calculado pela simulação

* Torre de condensação da turbina de condensação

** Fluxo válido somente para o Caso 6C

Foram identificados circuitos fechados de reuso de água no processo e demandas nas quais o vapor condensado nos efeitos do evaporador, conhecido no setor como vapor vegetal, poderia ser utilizado sem prévio tratamento (Tabela 3.36). O uso do vapor vegetal nas operações de embebição, preparo de leite de cal e lavagem da torta, considerados nesta tese, já corresponde à realidade do reaproveitamento de água em algumas usinas (ENSINAS, 2008; ELIA NETO et al., 2009).

Tabela 3.36 – Circuitos fechados e possibilidade de reuso de água sem prévio tratamento

CIRCUITOS FECHADOS
Resfriamento de mancais
Resfriamento óleo
Produção de vapor direto
Lavagem de gases da caldeira
Resfriamento óleo e ar dos turbogeradores
Água torres de condensação
Resfriamento de dornas
Resfriamento dos condensadores
POSSIBILIDADE DE USO DE VAPOR VEGETAL
Embebição
Preparo de leite de cal
Lavagem da torta

Para realizar o balanço global de água no processo e verificar possibilidades de reuso e/ou aproveitamento de água, foram levantados dados sobre os efluentes líquidos gerados no processo. A Tabela 3.37 apresenta as correntes de resíduo líquido geradas nos processos estudados.

Tabela 3.37 – Correntes de resíduo líquido geradas nos processos estudados

1ª GERAÇÃO	
Corrente	Reuso
Condensado vácuo filtração	Reuso sem tratamento
Condensados sangria 1º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 1º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 2º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 3º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 4º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 5º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado multijato evaporação	Reuso sem tratamento
Vinhaça	Tratamento e descarte ou recuperação
Flegmaça	Tratamento e descarte
Água de limpeza coletada (50%)	Tratamento e descarte
2ª GERAÇÃO	
Corrente	Reuso
<i>Concentração do hidrolisado para fermentação</i>	
Condensado vapor de 1º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 2º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 3º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado vapor de 4º efeito	Reuso sem tratamento
Condensado multijato evaporação 2ªg	Reuso sem tratamento
<i>Caso 3, 4 e 5</i>	
Água de lavagem bagaço	Tratamento e descarte
Despressurização reator pré-tratamento	Reuso sem tratamento
Corrente de xilose após pré-tratamento	Tratamento e descarte ou recuperação
Água prensa lignina pré-queima na caldeira	Tratamento e descarte
<i>Caso 7</i>	
Despressurização reator pré-tratamento	Reuso sem tratamento
Corrente de xilose após pré-tratamento	Tratamento e descarte ou recuperação
<i>Caso 8</i>	
Corrente de xilose após pré-tratamento	Tratamento e descarte ou recuperação

3.5.3 Análise econômica

Foi realizada uma *estimativa de estudo* dos processos simulados. Para isso foram analisados os custos de capital fixo, os custos de produção e as receitas obtidas nos processos simulados. A descrição detalhada de cada etapa desta estimativa é dada a seguir.

Custo de investimento

Inicialmente, foi analisado o custo de investimento do processo de primeira geração e dos casos simulados. O custo de investimento para novas instalações envolve os seguintes custos:

- Capital fixo:
 - Investimento dentro dos limites do projeto (custo de equipamentos, instalação, tubulações e entre outros)
 - Investimento em utilidades
 - Investimento fora do local do projeto (ruas de acesso, tubulação, etc.)
 - Taxas de Engenharia
- Capital de giro

Capital de giro é o investimento adicional necessário para iniciar o processo e operar até o ponto quando a renda é obtida. A maior parte deste capital é recuperada ao final do projeto, este pode variar de 5 a 30% do capital fixo dependendo do tipo da complexidade do processo e produto (SMITH, 2005). Para este estudo, foi admitido o valor de 15% para o capital de giro.

A Tabela 3.38 apresenta os dados para cálculo do investimento total para o processo de produção de etanol de primeira geração. Os valores apresentados são referentes a uma destilaria autônoma processando 500 t de cana por hora, considerando apenas a instalação de tecnologias “básicas” (destilação azeotrópica e caldeiras de 22 bar de pressão) para o ano de 2009 (dados cedidos pela empresa Dedini, fabricante de equipamentos para o setor, obtidos em Dias (2011)). Para os processos estudados, considerou-se o aumento de 30% no item da cogeração devido aos processos considerarem o uso de caldeiras 65 bar de pressão (DIAS, 2011).

O custo para cálculo do investimento da produção conjunta de açúcar e etanol de primeira geração foi obtido utilizando os dados de Dias (2011), para a destilaria autônoma, e de Cunha e Peloso (2011), para a produção de açúcar.

Para levantamento dos custos dos equipamentos necessários para os casos estudados, utilizou-se o software *Aspen Economic Analyzer* (ASPENTECH, 2010). Apesar da base de dados deste software utilizar custos referentes ao mercado de equipamentos americano e não necessariamente refletir com exatidão o cenário brasileiro, os valores calculados a partir deste software podem ser utilizados para comparação entre os casos estudados. Para um levantamento de custos mais precisos que refletissem o mercado brasileiro seria necessário um estudo mais aprofundado, obtendo valores diretamente dos fabricantes de equipamentos brasileiros.

Equipamentos não disponíveis na base de dados do simulador como o evaporador Robert foram obtidos na literatura. A lista de equipamentos assim como uma breve descrição destes está disponível no Apêndice C.

Tabela 3.38 – Dados de custo para instalação do processo de produção de etanol de primeira geração processando 500 t de cana/h da empresa Dedini em 2009

Setor	Milhões de US\$
Recepção, preparo e extração	22,5
Tratamento e concentração do caldo, fermentação e destilação/desidratação	25,5
Geração de vapor, energia elétrica, rede elétrica industrial	45
Prédios, laboratório industrial, oficinas, tratamento de água	7,5
Sistema de controle e automação, isolamentos, interligações	10,5
Embalagem, transporte	4,5
Obras civis, montagem mecânica	30
Peças de reposição, supervisão, engenharia, serviço, etc	4,5
TOTAL	150

Fonte: Dias (2011).

Mudanças no *design* e capacidade dos equipamentos foram correlacionadas com os custos através da Equação 3.23.

$$C_E = C_B \left(\frac{Q}{Q_B} \right)^M f_M f_p f_t \quad (3.23)$$

Onde C_E é o custo do equipamento com capacidade Q , C_B é o custo base de um equipamento referência com capacidade Q_B , M é uma constante que depende do tipo do equipamento, f_M é o fator de correção para o material de construção do equipamento, f_p é o fator de correção para a pressão de *design* do equipamento e f_t é o fator de correção para a temperatura de *design* do equipamento. Os fatores de correlação e a constante para cada tipo de equipamento foram obtidos em Turton (2009).

Para que fosse possível calcular o custo total dos equipamentos, os valores destes foram atualizados para o ano de 2012 utilizando dados do CEPCI, Chemical Engineering Process Cost Index (CEPCI, 2012) pela Equação 3.24.

$$C_1 = C_2 \frac{\text{INDEX}_1}{\text{INDEX}_2} \quad (3.24)$$

Onde C_i é o custo do equipamento no ano i e INDEX_i é o índice de custo do equipamento no ano i .

Além do custo de compra do equipamento, é necessário calcular o investimento necessário para a instalação deste. Os custos de instalação incluem: custo de instalação, tubulações e válvulas, sistemas de controle, fundações, estrutura civil, isolamento, estrutura prova de fogo, instalação elétrica, pintura, taxas de engenharia e contingências. Em geral, o custo final do equipamento instalado é de duas a quatro vezes o custo do equipamento adquirido (SMITH, 2005).

O custo de instalação pode ser determinado por um estudo detalhado de tudo que é necessário para instalar o equipamento e o necessário para torná-lo operacional. Esse tipo de detalhe é necessário quando realizada uma estimativa do processo com maior grau de precisão. Para realizar uma *estimativa de estudo*, em geral este detalhamento não é realizado e o custo de instalação é calculado a partir de fatores multiplicadores, também conhecidos como fatores de instalação, ao custo de aquisição dos equipamentos.

A ferramenta de simulação utilizada para levantamento do preço dos equipamentos envolvidos na segunda geração, o software *Aspen Economic Analyzer*, apresenta uma estimativa de custo de instalação detalhada para cada equipamento. Apesar desta estimativa ser mais precisa que o método de fatores de instalação, a mesma foi desenvolvida baseado nas características da indústria química e de petróleo, e não em um processo biotecnológico de base aquosa como é o caso dos processos estudados neste trabalho. Desta forma, para o cálculo do custo de instalação dos equipamentos, utilizou-se o fator de instalação de 1,52 calculado por Aden et al. (2002) no estudo da viabilidade econômica de um processo de produção de etanol de segunda geração nos Estados Unidos. Um comparativo entre os fatores de custo de instalação admitidos para os equipamentos de segunda geração e os custos de instalação para os processos convencionais de primeira geração (Tabela 3.38) não é possível, visto que, para os novos equipamentos o fator de

instalação é calculado por equipamento, enquanto para o processo convencional este custo é dado para instalação do processo inteiro.

O cálculo do custo de investimento total do projeto foi realizado utilizando-se a Equação 3.25.

$$C_F = f_i \sum C_{E,i} \quad (3.25)$$

Onde $C_{E,i}$ é o custo do equipamento i , f_i é o fator de instalação total. O fator f_i foi calculado de acordo com dados disponíveis na Tabela 3.39.

Tabela 3.39 – Cálculo do investimento global do projeto através de fatores de multiplicação

Custos	Fatores de multiplicação
Custos diretos	
Equipamentos	1
Instalação de equipamentos ¹	1,52
Armazenagem ¹	0,02
Civil ¹	0,08
Custos indiretos	
Desenvolvimento, engenharia e construção ¹	0,73
Contingência ²	0,40
Capital de giro³	0,41

¹ADEN et al., 2002; ²SMITH, 2005; ³valor referente a 15% do total do capital fixo.

Além dos custos de capital fixo e de giro, é necessário considerar o custo de partida da planta para cálculo do investimento inicial total. Para realizar a inicialização da planta foi considerado o custo de partida como sendo 10% do capital fixo.

A adição do processo de segunda geração ocasiona o aumento dos equipamentos das etapas de fermentação, destilação e desidratação do etanol, visto que, além da vazão de caldo concentrado, estes equipamentos também receberão a vazão de hidrolisado concentrado. Baseado no trabalho de Ribeiro (2011), o qual calculou os custos de uma usina e comparou os dados obtidos com valores fornecidos pelo setor, admitiu-se que as etapas de fermentação e recuperação

do etanol, em conjunto, correspondem a 72,4% do custo do item “Tratamento e concentração do caldo, fermentação e destilação/desidratação” da Tabela 3.38. Assim o aumento no custo destes itens impactado pelo processo de segunda geração foi calculado de acordo com a Equação 3.23 correlacionando o aumento na produção de etanol em relação ao processo convencional.

Deve-se salientar que o custo de investimento final calculado para o processo de segunda geração pode não representar com exatidão a realidade brasileira, visto que as bases de dados utilizadas são americanas. Isto representaria uma limitação para realização de uma análise econômica mais aprofundada, entretanto acredita-se que os valores calculados possam ser usados com segurança na margem de erro esperada em uma *estimativa de estudo* inicial. Uma melhor aferição poderia ser realizada caso houvesse uma base de dados brasileira para custo de equipamentos e custos de instalação referentes ao setor.

Custos de operação

O levantamento do custo de operação de um processo se faz necessário para estudar o comportamento de fluxo de caixa após a construção do projeto. Segundo Turton (2009), o custo de operação se divide em: custos variáveis, custos fixos e custos gerais de produção. A Tabela 3.40 mostra o método adotado para cálculo destes parâmetros.

A Tabela 3.41 mostra a lista das principais matérias primas consumida no processo e o custo assumido para cada uma delas. Considerando esta análise uma estimativa inicial, escolheram-se somente as principais matérias primas envolvidas no processo (matérias primas com maior custo e/ ou fluxo). As vazões de cada insumo foram calculadas pelo simulador de acordo com os parâmetros de entrada definidos para cada tecnologia.

Tabela 3.40 – Custo de operação do processo

Custo variável	
Matéria prima (C_{RM})	Calculado de acordo com Tabela 3.41
Mão de obra de operação (C_{OL})	Calculado de acordo com Tabela 3.42
Mão de obra de supervisão	$0,18 C_{OL}$
Manutenção e reparos	$0,06 FCI$
Suprimentos de operação	$0,009 FCI$
Despesas com laboratório	$0,15 C_{OL}$
Patentes e royalties	$0,03 COM$
Custo fixo	
Depreciação	$0,10 FCI$
Taxas locais e seguros	$0,032 FCI$
Custos diversos	$0,708 C_{OL} + 0,036 FCI + d$
Custos gerais de produção	
Custo de administração	$0,177 C_{OL} + 0,009 FCI$
Distribuição e vendas	$0,11 COM$
Pesquisa e desenvolvimento	$0,05 COM$

Legenda: COM – custo total de operação; FCI – custo de capital fixo

Baseado em Turton (2009)

Tabela 3.41 – Custo das principais matérias primas envolvidas no processo

Matérias primas	Custo	
Custo médio da cana de açúcar ¹	35,17	US\$/t de cana
Custo médio da palha ²	15,02	US\$/t
Custo médio das enzimas ^{2*}	118,44	US\$/t

¹UNICA (2012a); ² DIAS (2011); * valor inicial estudado

Tabela 3.42 – Custo com mão de obra para operação do processo

Dados	Valor
Número de trabalhadores por turno	Calculado de acordo com dados de operadores por equipamento disponíveis em TURTON, 2009 e ULRICH, 1984
Custo da mão de obra	52.900 US\$/ano

Receitas

Os principais produtos gerados no processo nos casos estudados são etanol, eletricidade e açúcar. A Tabela 3.43 apresenta o preço médio de venda destes produtos.

Tabela 3.43 – Preço médio de venda dos produtos etanol, eletricidade e açúcar

Produtos	Custo	
Preço médio da eletricidade ¹	51,00	US\$/MWh
Preço médio do etanol anidro* ¹	0,72	US\$/L
Preço médio do açúcar* ¹	0,81	US\$/kg

¹ preço médio no ano de 2011 (UNICA, 2012b)

* no estado de São Paulo

Parâmetros de análise de lucratividade do investimento

Os investimentos foram analisados mediante ao custo anualizado do investimento, tempo de retorno do investimento, ao valor presente do investimento e a taxa interna de retorno. As equações referentes a estes índices são expostas a seguir.

- Cálculo do custo anualizado do investimento (ACP):

$$ACP = \text{custo de investimento} \times \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (3.26)$$

- Cálculo do tempo de retorno do investimento (PB):

$$PB = \frac{\text{custo de investimento}}{A_{CF}} \quad (3.27)$$

- Cálculo do valor presente do investimento (VPL):

$$VPL = \sum \frac{A_{CFn}}{(1+i)^n} \quad (3.28)$$

- Cálculo da taxa interna de retorno (TIR):

$$i \text{ calculado para } VPL = \sum \frac{A_{CFn}}{(1+i)^n} = 0 \quad (3.28)$$

Onde n é o número de anos do investimento (tempo de vida do projeto), i é a taxa de juros e A_{CF} é o fluxo de caixa anual.

Os dados utilizados para realizar a análise de lucratividade do investimento são apresentados na Tabela 3.44.

Tabela 3.44 – Principais parâmetros utilizados na análise de lucratividade do investimento

Dados	Valor	
Tempo de vida do projeto	25	anos
Construção e início	2	anos
Depreciação	10	anos
Taxa de juros	15	% ano
Operação do processo (safra)	214	dias/ano
Capacidade de operação durante a safra	87	%

Análise de sensibilidade

Foram realizadas análises de sensibilidade visando analisar: o impacto da variação do valor da eletricidade vendida pela usina; o aumento no investimento do sistema de cogeração; a variação no custo e na concentração da enzima (Tabela 3.45). Estes parâmetros foram analisados mediante o impacto no tempo de retorno do investimento ocasionado por estas variações.

Apensar da enzima utilizada para realização da hidrólise ser comercialmente vendida em solução, todos os valores admitidos neste estudo se referem efetivamente ao preço por massa de enzima pura. A partir da massa total de enzima calculada para cada caso, considerou-se inicialmente que toda a enzima teria o custo indicado pela Novozyme apresentado no estudo de Dias et al. (2011b), 0,12 US\$/kg. A análise de sensibilidade considerou o custo da enzima como sendo o custo da proteína de soja, 1,25 US\$/kg, o custo calculado por Klein-Marchuschamer et

al. (2012), 10,14 US\$/kg, e um custo médio entre estes valores. Independentemente da concentração e atividade da enzima utilizada pelos autores estudados, o custo se baseou na massa de enzima pura necessária para cada processo. O Apêndice D apresenta mais detalhadamente a escolha dos parâmetros utilizados para realizar a análise de sensibilidade em relação ao custo da enzima.

Tabela 3.45 – Valores estudados na análise de sensibilidade

Valores estudados	Valor da eletricidade ^a	Aumento no investimento do sistema de cogeração	Custo da enzima ^b	Concentração da enzima	
				Celulase	β-glicosidase
	US\$/MWh	%	US\$/t de enzima	FPU/g biomassa	UI/ g biomassa
Inicial*	51,0 ¹	0	118,0 ²	15 ³	0,9 ³
1	42,0	20	1.250,0	10	0,6
2	56,0	40	5.695,0	20	1,2
3	69,5	60	10.140,0	30	1,8

* parâmetros iniciais utilizados neste estudo, baseados em ¹UNICA (2012b), ²Dias (2011) e ³Carrasco et al. (2010).

^a valores 1, 2 e 3 estabelecidos de acordo com dados da ANEEL (2012) e UNICA (2012b).

^b valores 1, 2 e 3 estabelecidos de acordo com estudo de KLEIN-MARCUSCHAMER et al. (2012)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo dos processos convencionais de produção de açúcar e/ou etanol

A Tabela 4.1 mostra os resultados da simulação obtidos para a produção de eletricidade, açúcar e etanol em uma destilaria autônoma e em uma usina de produção conjunta de açúcar e etanol.

Tabela 4.1 – Resultados da simulação obtidos para a produção de açúcar, etanol e eletricidade para a destilaria autônoma e para a produção conjunta

Produtos		Destilaria autônoma	Produção conjunta
Etanol	(L/t de cana de açúcar)	81,9	43,3
Eletricidade	(kWh/t de cana de açúcar)	50,1	55,8
Açúcar	(kg/t de cana de açúcar)	---	65,0

A produção de etanol por tonelada de cana obtida para a destilaria autônoma corresponde à média obtida industrialmente para este processo (ANDREOLI; SOUZA, 2006; UNICA, 2010). Para o processo de produção conjunta em uma usina convencional, a produção de etanol foi 8,3% maior do que a esperada (ANDREOLI; SOUZA, 2006; UNICA, 2010). Entretanto este valor se apresenta compatível se for calculada a produção de etanol por quantidade de açúcares fermentescíveis (ENSINAS, 2008), visto que além do caldo melaço também é utilizado para formação do mosto de fermentação.

A produção de açúcar encontrada na simulação da produção conjunta, 130 kg/t de cana destinada à produção de açúcar (65 kg/ t de cana total utilizada na usina), se encontra abaixo da média citada pela literatura, entre 140 e 145 kg/t de cana destinada à produção de açúcar (UNICA, 2010). Entretanto, o valor de produção de açúcar obtido concorda com o valor de produção apresentado por Ensinas (2008), o qual utilizou dados cedidos pela indústria para realizar seu estudo.

A Tabela 4.2 apresenta o resultado da simulação para os principais resíduos gerados no processo.

Tabela 4.2 – Resultado da simulação para os principais resíduos gerados no processo

Resíduos	Destilaria autônoma	Produção conjunta
	kg/t cana	
Torta de filtro	30,9	36,7
Flegma	69,0	40,3
Vinhaça	786,3	465,9
Levedura descartada	9,0	5,2
Solo (etapa de Limpeza)	10,9	10,9
Cinzas	7,2	5,9

Os dados obtidos para os resíduos gerados foram comparados com os dados de geração de resíduos disponíveis na literatura (Tabela 4.3). As simulações da destilaria autônoma e da produção conjunta de açúcar e etanol apresentaram valores próximos à vazão real para a torta de filtro e a vinhaça, mas valores um pouco abaixo do esperado para a flegma. Isto se deve, provavelmente, devido ao fato de não ter sido estudado em detalhes a vazão para os subprodutos óleo fúsel, gerados na coluna B-B1. Com isso, a quantidade de flegma retirada na base da coluna apresentou uma diferença em relação às faixas médias apresentada por outros autores.

Tabela 4.3 – Comparação dos dados obtidos na simulação com os dados disponíveis na literatura a respeito da vazão de resíduos no processo

Resíduos			Destilaria autônoma	Produção conjunta
Torta de filtro	(kg/ t cana)	30 a 40 ¹	30,9	36,7
Vinhaça	(L/L de etanol)	10,5 a 12 ²	11,5	12,9
Flegma	(L/L de etanol)	1,2 a 1,9 ²	1,0	1,1

¹USINA CORURIBE, 2010; ²ELIA NETO, 2009

A Tabela 4.4 mostra a relação de produtos consumidos para a produção de açúcar e etanol em cada cenário estudado. A quantidade de produtos consumidos para a produção conjunta é menor em relação à produção de etanol, pois menor quantidade de caldo é encaminhada para a produção de etanol. Como neste estudo considerou-se 50% do caldo para produção de etanol e 50% para a produção de açúcar, verifica-se que a somatória do consumo de H₃PO₄ e CaO para a produção de açúcar e etanol é igual ao consumo da destilaria autônoma.

Tabela 4.4 – Consumo de produtos para produção de açúcar e etanol

	Destilaria autônoma	Produção conjunta
Produtos consumidos	kg/ t de cana de açúcar	
<i>p/ etanol</i>		
H ₃ PO ₄	0,44	0,22
H ₂ SO ₄	0,01	0,00
CaO	21,51	10,75
<i>p /açúcar</i>		
SO ₂	---	0,01
H ₃ PO ₄	---	0,22
CaO	---	10,75

A composição dos produtos intermediários vinho delevedurado e melaço podem ser vistos na Tabela 4.5.

Comparando a composição do vinho obtido para a destilaria autônoma e para a produção conjunta com dados industriais obtidos por Batista et al. (2012), verifica-se que para os processos simulados a fração mássica de água contida no vinho é menor e a fração mássica de etanol é maior que a apresentada pelos autores. Entretanto, a quantidade de etanol no vinho para ambos os processos estudados é próxima a 7% em massa, teor alcoólico dentro da faixa esperada para a corrente (USINA ESTER, 2010). Os compostos minoritários presentes no vinho para os processos simulados não são os mesmos dos apresentados pelos autores. No estudo de Batista et al. (2012) os componentes glicerol, ácido acético e ácido succínico são encontrados em menor quantidade, enquanto, o álcool isoamílico é encontrado em maior quantidade que nas simulações estudadas. A composição do vinho industrial apresenta outros componentes minoritários encontrados em quantidades menores que 0,01% como isobutanol, propanol, metanol, acetato de etila, acetaldeído, acetona, entre outros, estes não foram considerados neste estudo. Segundo Bessa, Batista e Meirelles (2012), a simulação da etapa de destilação considerando os compostos minoritários presentes no vinho apresenta consumo de vapor 7% maior que em comparação com a simulação apenas do binário água-etanol. Este aumento no consumo de vapor se dá devido principalmente à presença de compostos voláteis e com volatilidade intermediária dentre os componentes minoritários do vinho. Nesta tese, devido a não consideração de compostos voláteis e com volatilidade intermediária, o consumo de vapor calculado para as colunas de destilação nos processos analisados pode apresentar um erro de até 7%.

Tabela 4.5 – Composição das correntes obtidas na simulação para os produtos intermediários vinho delevadurado e melaço

	Destilaria autônoma	Produção conjunta	Dados industriais (obtidos por Batista et al. (2012))
vinho delevadurado			
Vazão (kg/t de cana de açúcar)	926,8	581,9	--
Composição mássica			
Água	90,58%	90,97%	94,2%
Sacarose	0,00%	0,00%	0,00%
Dextrose	0,84%	0,76%	0,00%
Óxido de potássio	0,16%	0,30%	0,00%
Ácido aconítico	0,45%	0,81%	0,00%
Cloreto de potássio	0,14%	0,27%	0,00%
Etanol	7,14%	6,46%	5,75%
Dióxido de carbono	0,13%	0,13%	0,11%
Glicerol	0,41%	0,37%	0,00%
Ácido acético	0,12%	0,11%	0,02%
Ácido succínico	0,03%	0,03%	0,00%
Álcool isoamílico	0,00%	0,00%	0,02%
Melaço			
Vazão (kg/t de cana de açúcar)	---	9,8	
Composição mássica			
Água		12, 09%	
Sacarose		18, 67%	
Dextrose		27, 24%	
Óxido de potássio		9, 24%	
Ácido aconítico		24, 39%	
Cloreto de potássio		8, 37%	

O melaço, produzido na etapa de cristalização e utilizado na preparação do mosto para a fermentação, possui frações de água e sólidos solúveis dentro da faixa descrita pela literatura (PARAZZI, 2012).

A quantidade de bagaço produzido e consumido e o consumo de vapor para cada processo convencional pode ser vista na Tabela 4.6. Verifica-se que, para ambos os casos, o consumo de vapor para os processos foi de aproximadamente 500 kg de vapor/t de cana de açúcar. Este valor representa o consumo médio esperado para a produção conjunta de açúcar e etanol utilizando as tecnologias adotadas neste estudo (ENSINAS, 2008). Alguns pesquisadores sugerem o consumo de vapor para a destilaria autônoma próximo ao consumo para a produção conjunta (SEABRA, 2008; CORRÊA NETO; RAMON, 2010; PALACIOS-BERECHÉ, 2011). Dias (2011) admitiu, com base em dados fornecidos pela empresa fabricante de equipamentos para o setor sucroalcooleiro (Dedini), que o consumo de uma destilaria autônoma seria de 500 kg de vapor/t de cana de açúcar, considerando basicamente as mesmas tecnologias utilizadas neste estudo.

Tabela 4.6 – Bagaço produzido e consumido em cada cenário de simulação

	Destilaria autônoma	Produção conjunta
	kg/t de cana de açúcar	
Bagaço produzido	272,4	272,4
Bagaço consumido	218,8	226,6
Vapor necessário	487,5	505,0

4.2 Integração energética dos processos convencionais

A demanda térmica foi avaliada para os processos convencionais de produção de etanol de primeira geração na destilaria autônoma e de produção conjunta de açúcar e etanol. Afim de reduzir o consumo de vapor, diminuindo o consumo de bagaço na caldeira e tornando este disponível para outros fins, estudou-se a integração energética desses processos utilizando o método de análise Pinch. Os resultados são apresentados a seguir.

Destilaria autônoma

Para o estudo energético da destilaria autônoma, primeiramente, analisou-se o gasto energético para diferentes configurações do evaporador de múltiplo efeito na concentração do caldo. Nesta etapa, foi considerada a divisão do caldo clarificado, 14° Brix, em duas correntes, sendo uma delas concentrada até 65° Brix e, depois, a junção destas duas correntes de modo a atingir concentração final de 20° Brix antes da fermentação. Esta configuração foi adotada para destilaria autônoma e todos os casos estudados para este processo convencional e está

apresentada em detalhes no Capítulo 3. Segundo Rossell (2012b), a concentração do caldo em evaporadores de múltiplo efeito anterior à fermentação, representa um cenário com tecnologia otimizada para a destilaria autônoma. Para comparar com a configuração adotada, foram consideradas duas variações deste caso. A primeira variação, Caso E1, considerou a concentração de toda a corrente até 20° Brix em um evaporador de 5 efeitos. A segunda variação, Caso E2, considerou a concentração de toda corrente até 20° Brix em um evaporador de um único efeito. Sabe-se que a concentração de fluxos em um único efeito consome muito mais energia do que realizada em mais efeitos, entretanto, realizou-se essa simulação para verificar o aumento no consumo de vapor.

O Caso E1 apresentou aumento de 174% no consumo de vapor em relação à configuração adotada neste estudo. Este aumento se dá devido ao grande volume de caldo enviado para o evaporador em comparação com a configuração adotada. Nesta, somente 36% do caldo é concentrado, entretanto, a uma concentração maior que o Caso E1. O Caso E2 apresentou como esperado, maior consumo de vapor provocando um aumento de 1.246% no consumo de vapor. Uma economia significativa de vapor é possível ao utilizar o evaporador de múltiplo efeito, pois, este aproveita a fração de caldo evaporada como fonte de calor para aquecer o próximo efeito. Portanto, se confirma que a configuração adotada para este estudo representa o menor consumo energético diante dos casos estudados. Acredita-se que diferentes configurações como a concentração utilizando tecnologia de membranas poderia apresentar resultados ainda mais atraentes do ponto de vista energético, entretanto, estes cenários não foram avaliados no presente trabalho.

A análise de integração energética do processo foi realizada considerando as correntes quentes e frias, segundo procedimento descrito no Capítulo 3. A Figura 4.1 mostra as curvas compostas quente e fria para este processo. A representação do processo em curvas compostas facilita a visualização dos fluxos de energia e permite o cálculo da energia mínima requerida pelo sistema. Embora haja muitos fluxos térmicos envolvidos no problema, a energia mínima requerida só ocorre no ponto de maior aproximação das curvas, que é chamado de Pinch (LINNHOFF et al., 1982). Este indica o ponto crítico para um projeto da rede de trocadores de calor que possibilite maximizar a troca de energia entre as correntes do processo, minimizando o uso de utilidades quentes e frias.

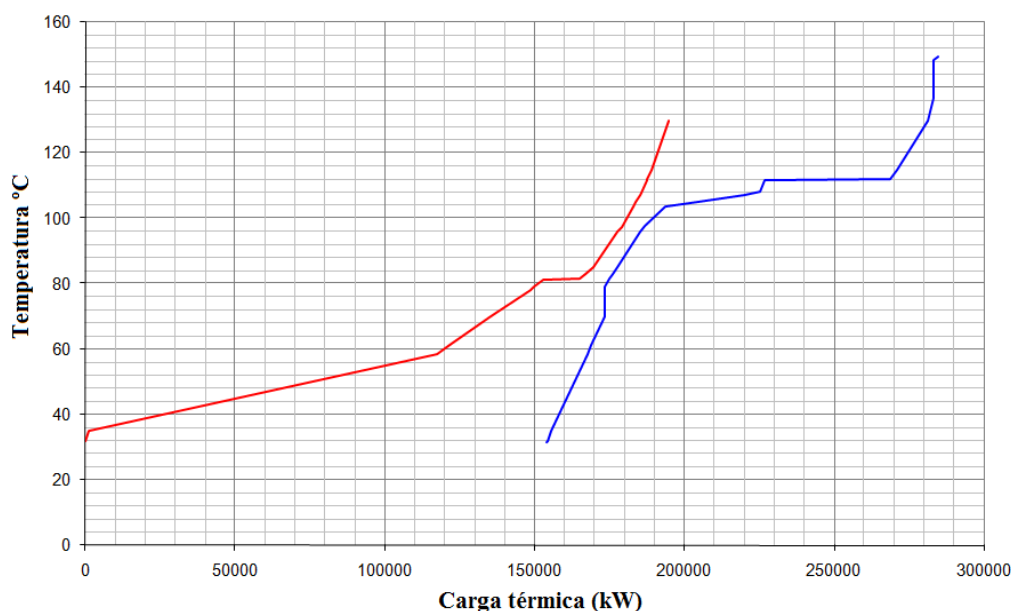


Figura 4.1 – Curvas compostas para o estudo de integração energética da destilaria autônoma

A Figura 4.2 apresenta as curvas deslocadas e o ponto Pinch (ponto de encontro das curvas) para este processo. Deve-se deslocar a Curva Composta Quente um valor $\Delta T_{\min}/2$ abaixo e Curva composta Fria um valor de $\Delta T_{\min}/2$ acima de sua posição original para que haja intersecção das duas curvas e seja encontrado o ponto Pinch. A partir das curvas deslocadas é possível encontrar a quantidade mínima de aquecimento ou de arrefecimento, que precisa ser fornecida. A Figura 4.3 apresenta a grande curva composta para o processo (GCC). A GCC representa a diferença entre o calor disponível dos fluxos quentes e o calor requerido pelos fluxos frios em relação ao Pinch a uma temperatura corrigida. A GCC é a representação gráfica da cascata térmica encontrada para o problema.

Após integração energética, foi possível diminuir o consumo de bagaço em 23,5%, devido à redução no consumo de vapor pelo processo. Com isso 25,7 t de bagaço/h se tornaram disponível para outros usos.

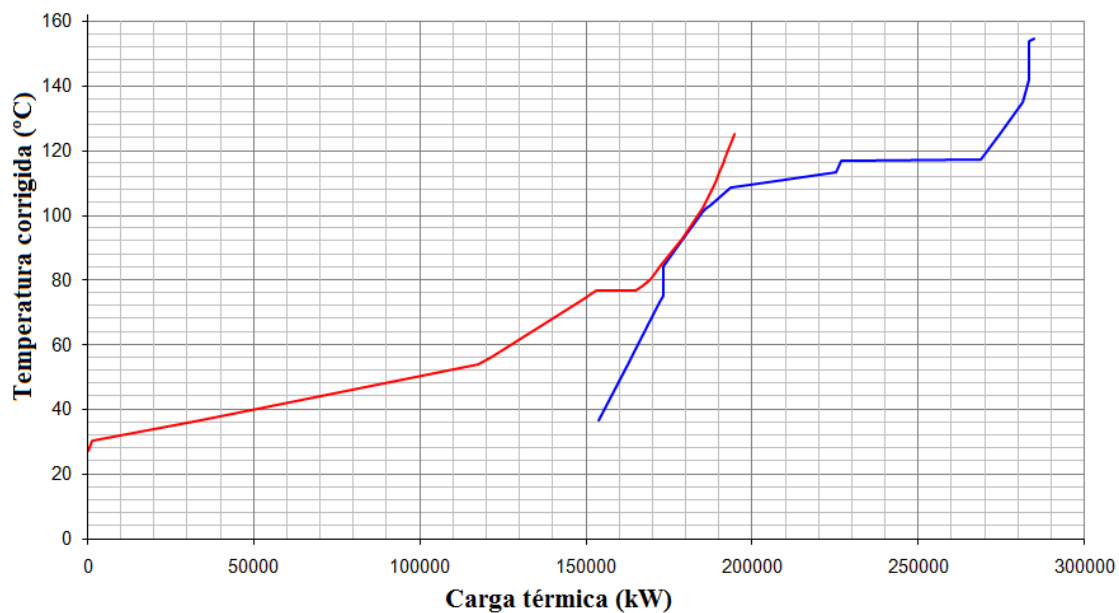


Figura 4.2 – Curvas compostas com temperatura corrigida para o estudo de integração energética da destilaria autônoma

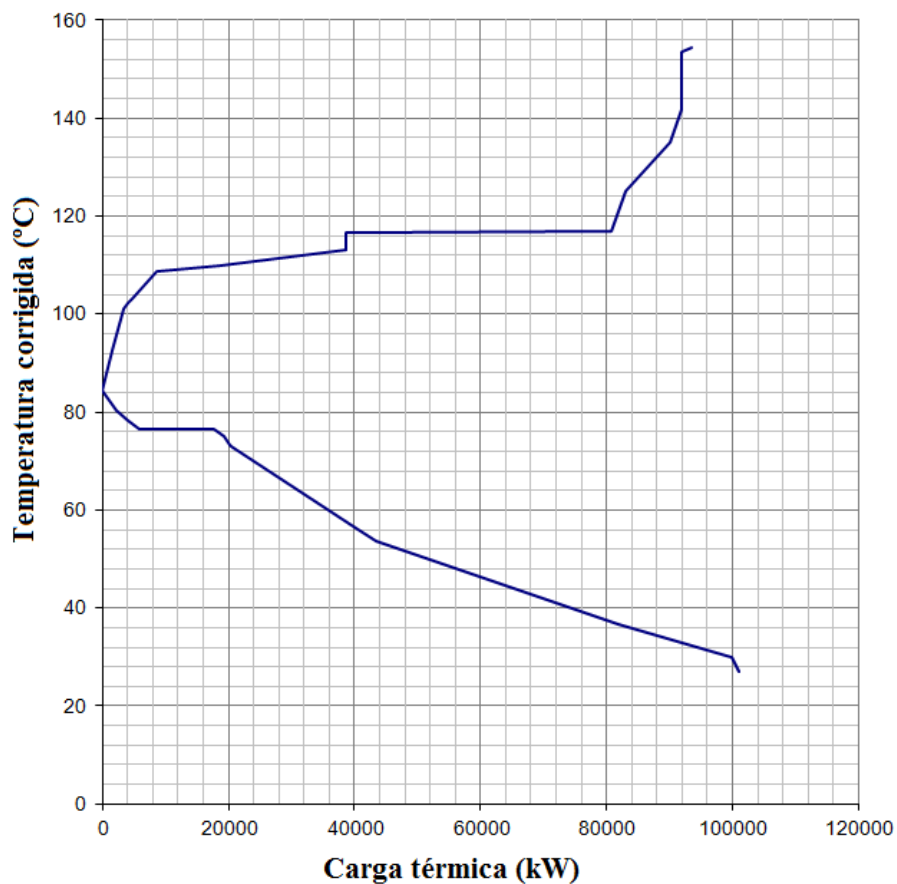


Figura 4.3 – Grande curva composta para o estudo de integração energética da destilaria autônoma

Produção conjunta de açúcar e etanol

As curvas compostas e compostas com temperatura corrigida obtidas no estudo de integração energética do processo de produção conjunta de açúcar e etanol de primeira geração são apresentadas nas Figuras 4.4 e 4.5 respectivamente.

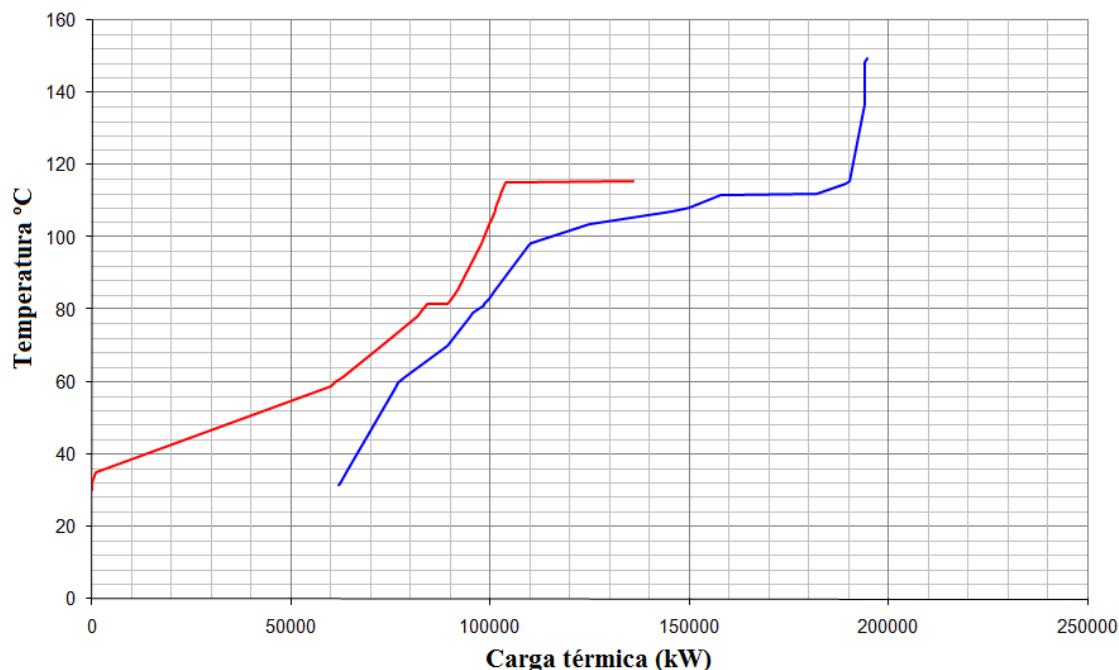


Figura 4.4 – Curvas compostas para o estudo de integração energética da produção conjunta

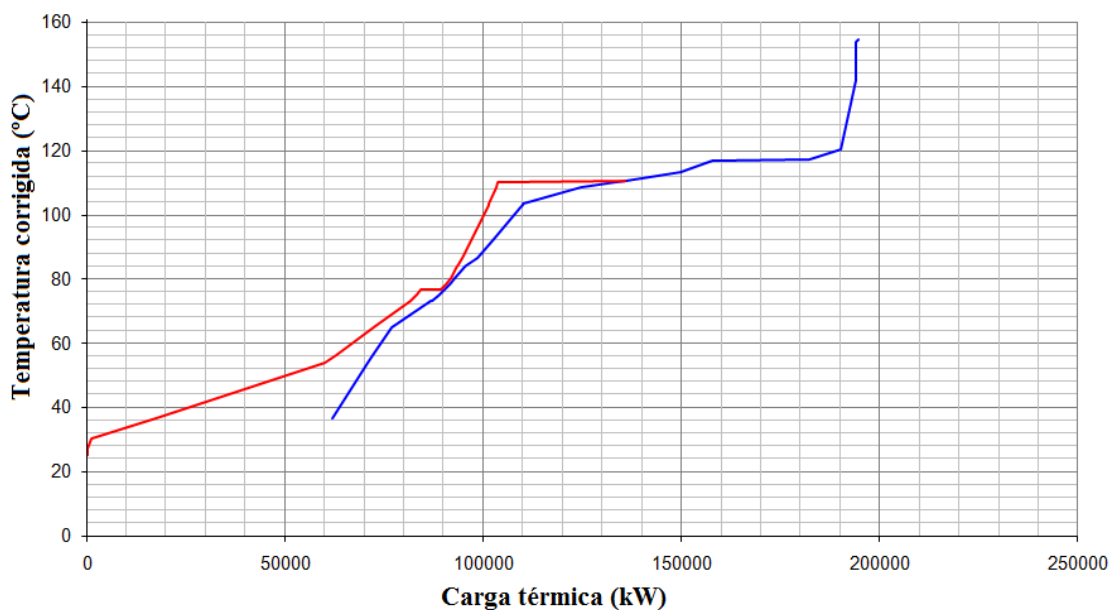


Figura 4.5 – Curvas compostas com temperatura corrigida para o estudo de integração energética da produção conjunta

A Figura 4.6 mostra a grande curva composta para o processo de produção conjunta de açúcar e etanol de primeira geração. Comparando a Figura 4.6 com a 4.3, verifica-se que ambas as curvas apresentam formatos similares, exceto para a zona próxima as temperaturas de 110 a 115 °C. A similaridade era esperada, pois, a maior parte das correntes consideradas na análise está presente nos dois processos, mesmo que em fluxos diferentes. A zona formada entre 110 a 115 °C, onde se encontra o ponto Pinch, compreende as correntes referentes ao evaporador de simples efeito utilizado para concentração do caldo enviado para a produção de etanol. A incorporação do evaporar do caldo para produção de etanol e também dos tachos na integração energética da produção conjunta se apresenta como uma tentativa de diminuir ao máximo o consumo de vapor.

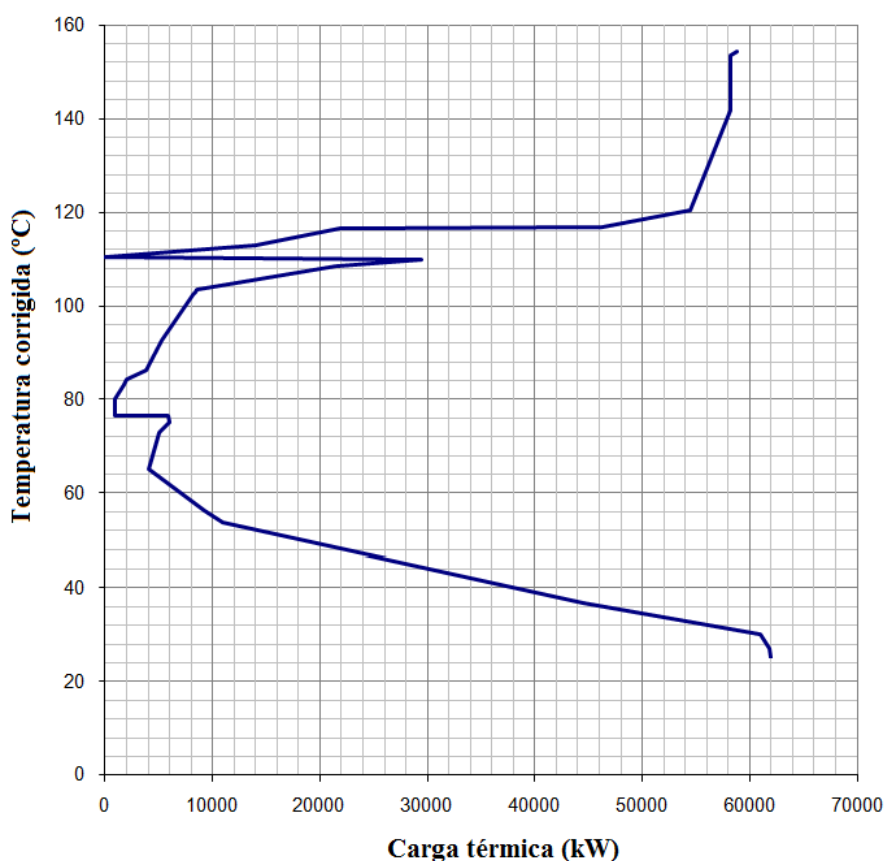


Figura 4.6 – Grande curva composta para o estudo de integração energética da produção conjunta de açúcar e etanol

Após integração energética da produção conjunta, foi possível diminuir o consumo de bagaço em 44,9%, devido à redução no consumo de vapor pelo processo. Com isso 50,9 t de bagaço/h se tornaram disponível para outros usos.

A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos após a integração energética dos processos convencionais.

Tabela 4.7 – Resultados da integração energética dos processos convencionais

	Destilaria autônoma	Produção conjunta
	(kg/t de cana de açúcar)	
<i>sem integração energética</i>		
Consumo de vapor	487,5	505,0
Consumo de bagaço	218,8	226,6
<i>após integração energética</i>		
Consumo de vapor	377,2	281,6
Redução no consumo de vapor	23%	44%
Consumo de bagaço	167,3	124,9
Redução no consumo de bagaço	24%	45%

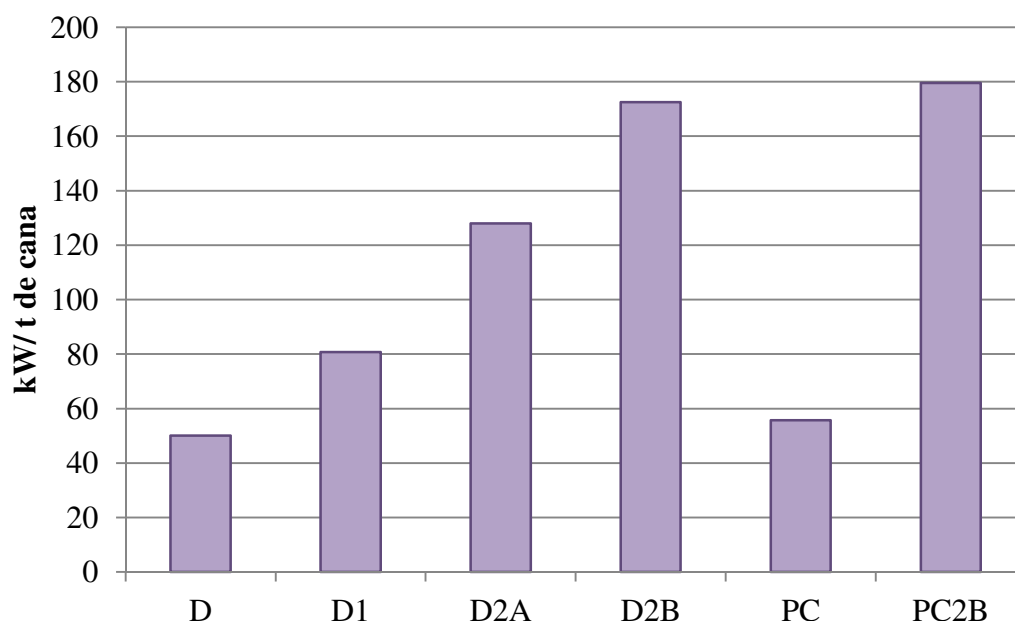
Apesar do consumo de vapor ser inicialmente maior para a produção conjunta de açúcar e etanol do que para o processo da destilaria autônoma, após a integração energética o consumo de vapor para a produção conjunta foi menor. Isto ocorre, pois, em ambos os processos a maior parte das correntes que necessitam de aquecimento precisam ser aquecidas até temperaturas em torno de 100° C. Sem integração energética essas correntes são aquecidas com vapor a 2,5 bar de pressão. Com a integração energética, o aquecimento é realizado utilizando as correntes que necessitam de arrefecimento, estas se apresentam a temperaturas que variam de 115° C a 60° C. Entretanto, o processo de produção de etanol anidro conta com a etapa de desidratação, que neste trabalho foi considerada como sendo realizada pela tecnologia de destilação extrativa usando MEG (monoetilenoglicol). Para realização desta etapa do processo é necessário utilizar vapor a pressão 6 bar, pois as colunas de extração e recuperação operam a temperaturas entre 130° C e 150° C. Ao realizar a integração energética é possível baixar consideravelmente o consumo de vapor a pressão 2,5 bar, mas não significativamente o consumo de vapor 6 bar. Como na destilaria autônoma é produzido uma maior quantidade de etanol, esta apresenta um maior consumo de vapor a pressão 6 bar, sendo, portanto, menor a redução do consumo de vapor deste processo após integração energética.

A integração energética dos processos convencionais utilizando o método de análise Pinch já foi estudada por diferentes pesquisadores. Entretanto, a diminuição no consumo de vapor após a integração energética para cada estudo varia consideravelmente, visto que esta depende fortemente dos parâmetros adotados na simulação do processo e das correntes consideradas na análise. Dias (2008), utilizando tecnologias parecidas às consideradas neste estudo para a produção de etanol em uma destilaria autônoma, encontrou redução no consumo de vapor um pouco maior do que a encontrada no presente estudo, 31% de redução no consumo. Comparando a redução no consumo de vapor para a produção conjunta de açúcar e etanol com os dados obtidos por Ensinas (2008), a redução do consumo de vapor nesta tese foi maior. No trabalho de Ensinas (2008), 33% do consumo de vapor foi reduzido pela integração térmica, entretanto, diferentes considerações foram dotadas quanto aos equipamentos envolvidos no processo.

4.3 Avaliação de modificações no sistema de cogeração dos processos convencionais

Os processos convencionais foram avaliados inicialmente quanto a modificações no sistema de cogeração visando o aumento na produção de energia elétrica. Para tanto, os processos convencionais foram integrados energeticamente, permitindo uma redução no consumo de vapor diminuindo o consumo de bagaço. Os Casos 1 e 2 estudaram o uso deste bagaço excedente para geração de energia em uma turbina de condensação, sendo que no Caso 2 foi considerado também o uso da palha (umidade 15%) como combustível em uma proporção de 15% (Caso 2A) ou 26% (Caso 2B) da vazão total da corrente de entrada da caldeira.

A Figura 4.7 mostra a eletricidade disponível para venda nos casos convencionais e nos Casos 1 e 2 estudados para os processos convencionais.



Legenda: D – destilaria autônoma; D n – caso número n estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PC n – caso número n estudado para a produção conjunta.

Figura 4.7 – Eletricidade disponível para venda nos casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados

No Caso 1, estudado para a destilaria autônoma, este aumento foi de 61,1% em comparação com a destilaria autônoma, enquanto no Caso 2B (D2B da Figura 4.7), foi possível aumentar 244,3%. Esses resultados mostram que com investimentos para a recuperação de energia no processo e a instalação de uma turbina de condensação na cogeração é possível ampliar a venda de eletricidade para a rede, inclusive utilizando palha, sem modificações na caldeira (Caso 2A). Considerando um maior investimento para modificação do sistema de queima, o aumento na quantidade de produto oferecido (eletricidade) pode atingir 2,4 vezes a quantidade deste produto oferecido pela destilaria autônoma.

Sendo a configuração do Caso 2B a que proporcionou maior produção de eletricidade excedente para a destilaria autônoma, este caso foi estudado para a produção conjunta. Com isso, o Caso 2B para a produção conjunta (PC2B da Figura 4.7) aumentou em 3,2 vezes a eletricidade disponível para venda, em relação ao processo convencional de produção conjunta. O Caso 2B para a produção conjunta apresenta maior quantidade de energia disponível em relação ao mesmo caso para a destilaria autônoma, devido ao fato da produção conjunta consumir menos vapor que

a destilaria autônoma após a integração energética, disponibilizando assim uma maior quantidade de vapor para a turbina de condensação.

Como os Casos 1 e 2 apenas avaliaram modificações no sistema de cogeração, a quantidade de etanol e açúcar produzido em cada caso é igual ao processo convencional.

4.3.1 Análise do consumo e captação de água

A análise do consumo de água foi realizada para os casos estudados, a fim de verificar o consumo de água de cada processo. Procurou-se analisar possibilidades de circuitos fechados, reutilização e tratamento de água para minimizar a captação de água. A Tabela 4.8 mostra o consumo de água para os processos convencionais e para os casos estudados.

Tabela 4.8 – Consumo de água para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados

	D	D1	D2A	D2B	PC	PC2B
(m ³ /t cana de açúcar)						
Extração do caldo	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Tratamento do caldo	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Concentração	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Produção de açúcar					5,83	5,83
Fermentação	3,39	3,39	3,39	3,39	3,30	3,30
Geração de energia	2,89	3,65	5,04	6,34	2,74	6,41
Outros usos	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10
Condensadores	3,53	3,53	3,53	3,53	3,53	0,12
TOTAL	13,28	14,04	15,43	16,73	18,87	19,15

Legenda: D – destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

O consumo de água na destilaria autônoma foi menor do que o consumo médio esperado de 15 m³/t cana de açúcar (ELIA NETO, 2009). O mesmo acontece para o consumo de água na produção conjunta, o qual a média esperada era de 21 m³/ t de cana de açúcar (ELIA NETO, 2009). Isto se deve à consideração da etapa de limpeza da cana ser realizada a seco nesta tese, economizando água e diminuindo a perda de sacarose. Resultado similar foi encontrado para o

caso do processo convencional de produção de etanol em uma destilaria autônoma estudado por Mosqueira-Salazar (2012), utilizando tecnologias muito próximas às adotadas neste estudo. Com a adição da turbina de condensação (Caso 1) e com a queima da palha (Caso 2 A e B) mais água é utilizada no sistema de cogeração para geração de vapor, aumentando o consumo de água em relação aos processos convencionais.

A Tabela 4.9 mostra a reutilização de água considerada nos processos e a captação total de água necessária em cada caso.

Tabela 4.9 – Reuso e captação de água necessária para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados

	D	D1	D2A	D2B	PC	PC2B
	(m ³ /t cana de açúcar)					
Total de água necessária no processo	13,3	14	15,4	16,7	18,4	19,1
Ciclos fechados	8,9	9,6	10,8	12	8,8	8,8
Água residual usada sem necessidade de tratamento	2,8	2,8	2,8	2,8	8,9	8,9
Água residual usada após tratamento	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Total de água reutilizada (%)	89%	89%	89%	89%	94%	93%
Total de água captada	1,5	1,6	1,7	1,9	1,1	1,3

D – destilaria autônoma; D_n – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PC_n – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Verifica-se que a captação de água para os processos estudados, com as tecnologias consideradas nesse estudo, excede o limite de captação de 1 m³/t de cana de açúcar indicado para instalação de novas usinas em áreas sem restrições ambientais segundo classificação da SMA (Secretaria do Meio Ambiente). Mosqueira-Salazar (2012), analisando a captação de água para a destilaria autônoma, encontrou a captação mínima de 1,1 m³/t de cana de açúcar após verificar possibilidades de reuso de água e circuitos fechados. Este valor é um pouco inferior ao encontrado nesta tese devido a diferentes considerações em relação ao consumo e reuso de água.

Uma nova usina utilizando as tecnologias descritas nesta tese só poderá ser implantada mediante diminuição da captação de água. Segundo a empresa Dedini, fornecedora de equipamentos para o setor sucroalcooleiro, já existe tecnologia desenvolvida para tornar as usinas

auto-suficientes em água, ou seja, não demandando captação de água (ABRAMO, 2008). O uso de novas tecnologias como o resfriamento da fermentação utilizando *chillers*, o uso de peneiras moleculares para obtenção do etanol anidro, a recuperação da água contida na vinhaça, entre outras tecnologias ajudariam a diminuição do consumo para adequação destes processos ao limite máximo de captação de água no estado de São Paulo.

Desta forma, faz-se necessário adotar medidas para redução do consumo ou reaproveitamento de água para que estes processos possam ser viáveis do ponto de vista de gestão de água. Assim, o uso do evaporador de múltiplo efeito para concentração da vinhaça foi estudado. A Tabela 4.10 apresenta os resultados desta análise.

Tabela 4.10 – Concentração da vinhaça utilizando um evaporador múltiplo efeito para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados

		D	D1	D2A	D2B	PC	PC2B
<i>Antes da concentração da vinhaça</i>							
Produção de etanol	(L/t de cana de açúcar)	81,9	81,9	81,9	81,9	43,3	43,3
Produção de eletricidade	(kWh/t de cana de açúcar)	50,1	80,7	128	172,5	55,7	179,6
Produção de açúcar	(kg/t de cana de açúcar)	--	--	--	--	65,0	65,0
Captação de água	(m³/t de cana de açúcar)	1,5	1,4	1,6	1,7	1,1	1,3
<i>Após a concentração da vinhaça em um evaporador múltiplo efeito</i>							
Produção de etanol	(L/t de cana de açúcar)	81,9	81,9	81,9	81,9	43,3	43,3
Produção de eletricidade	(kWh/t de cana de açúcar)	50,1	64,7	112	156,5	55,7	170,7
Produção de açúcar	(kg/t de cana de açúcar)	--	--	--	--	65,0	65,0
Captação de água	(m³/t de cana de açúcar)	1,5	0,7	0,8	1,0	1,1	0,9

D – destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Não foi possível concentrar a vinhaça para os casos convencionais, destilaria autônoma e da produção conjunta, sem realizar a integração energética, visto que para tanto uma maior demanda de vapor seria necessária para o processo. Para suprir o vapor necessário para concentração da vinhaça na destilaria autônoma, seria necessário 11% a mais de bagaço no sistema de cogeração.

Para os Casos 1 e 2, o aproveitamento da água da vinhaça baixou a captação de água para níveis aceitáveis na legislação ambiental do estado de São Paulo (SMA, 2012a). Entretanto, com essa nova operação unitária o consumo de vapor a pressão 2,5 bar no processo cresceu e, conseqüentemente, o excesso de vapor gerado enviado para a turbina de condensação diminuiu, diminuindo assim a geração de energia elétrica. A diminuição na energia elétrica excedente foi de aproximadamente 9 a 20% para os Casos 1 e 2 estudados para a destilaria autônoma e 5% para o Caso 2B estudado para a produção conjunta. Possivelmente, outras configurações de evaporador possibilitariam um menor consumo de energia térmica para realizar esta evaporação, resultando assim em uma menor diminuição da energia elétrica disponível. Entretanto, outras configurações de evaporador não foram estudadas nesta tese.

4.3.2 Análise econômica

Foi realizada a análise econômica dos casos que estudaram modificações no sistema de cogeração. A Tabela 4.11 apresenta o investimento para instalação dos processos. A estimativa de custo foi realizada considerando a concentração da vinhaça em um evaporador de múltiplo efeito para os Casos 1 e 2.

Com a adição dos novos processos, Casos 1 e 2 estudados para a destilaria autônoma, o custo de investimento aumenta cerca de 20% a 30% em relação ao processo convencional. As únicas etapas que apresentam aumento no investimento são a cogeração, devido ao investimento em nova turbina e ao aumento da capacidade de geração de vapor do sistema, e a inclusão do sistema de evaporação da vinhaça. Dias et al. (2011c) encontraram valor de investimento em torno de 222 milhões de dólares americanos ao estudar um processo com tecnologias parecidas ao Caso 2B para o processo convencional de produção de etanol em uma destilaria autônoma.

A Tabela 4.12 apresenta os principais resultados da análise econômica para os casos estudados. Verifica-se que com as alterações no sistema de cogeração o tempo de retorno do investimento cresce em relação aos processos convencionais. Os processos que consideraram a produção de açúcar apresentaram tempo de retorno baixo, próximo a dois anos, sendo este, inferior aos casos que estudaram a destilaria autônoma.

Tabela 4.11 – Investimento para instalação dos casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados

	D	D1	D2A	D2B	PC	PC2B
	(Milhões de US\$)					
Produção de etanol de primeira geração						
Recepção da cana, preparo e extração	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9
Tratamento e concentração do caldo	8,1	8,1	8,1	8,1	11,8	11,8
Geração de vapor, energia elétrica, rede elétrica industrial	57,6	100,8	107,6	108,6	67,7	108,6
Prédios, laboratório industrial, oficinas, tratamento de água	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Sistema de controle e automação, isolamentos, interligações	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
Embalagem, transporte	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
Obras civis, montagem mecânica	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7
Peças de reposição, supervisão, engenharia, serviço, etc	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Rede de trocadores de calor	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Fermentação e destilação	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2
Concentração da vinhaça	0,0	0,5	0,5	0,5	0,0	0,4
Produção de açúcar						
Cozedores, cristalizadores, centrífugas e secadores	--	--	--	--	8,3	8,3
TOTAL	174,4	218,1	224,9	225,9	196,6	237,8

D – destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Tabela 4.12 – Resultados da análise econômica para os casos de produção de açúcar e/ou etanol de primeira geração estudados

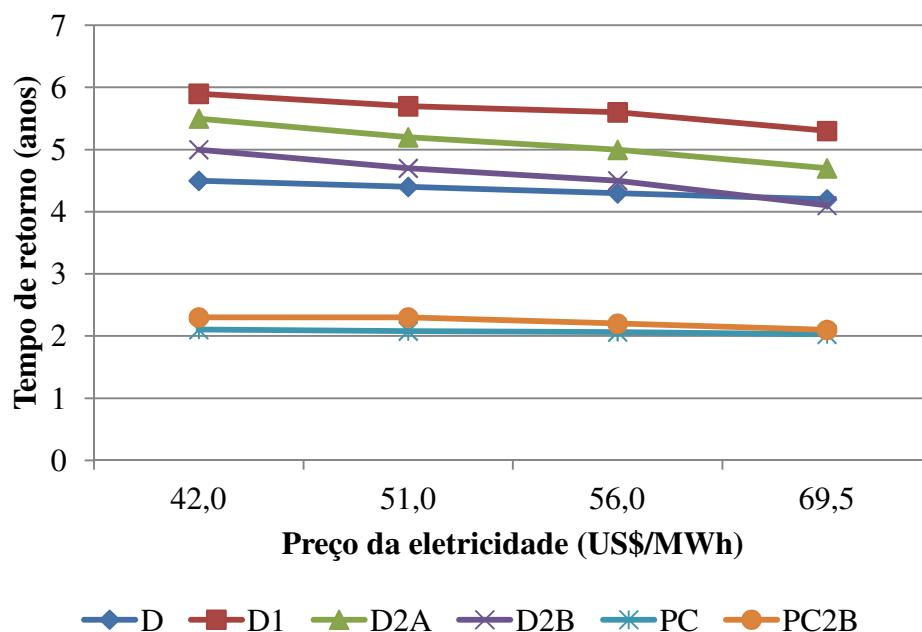
	CIF	WC	AC	R	OP	PE	VPL	IRR	PB
	Milhões de US\$							%	anos
D	174,4	8,7	34,8	144,3	102,4	41,9	118,4	17,8	4,4
D1	218,1	10,9	43,5	146	105,7	40,3	71,1	14	5,7
D2A	224,9	11,2	44,8	151,7	106,2	45,5	98,1	15,2	5,2
D2B	225,9	11,3	45	157	106,3	50,7	130,7	16,8	4,7
PC	196,6	9,8	39,2	203,3	104,0	99,3	301,5	26,9	2,1
PC2B	237,8	11,9	47,4	217,1	107,2	109,9	301,9	23,7	2,3

Legenda: AC- custo anualizado do investimento; CIF- custo do investimento; D – Destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; IRR- taxa interna de retorno; OP- custo operacional; PB – tempo de retorno; PC – Produção conjunta; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta; PE – potencial econômico; R – receita; VPL – valor presente líquido; WC – capital de giro.

Dos casos estudados os Casos 2B se destacam como competitivos com os respectivos processos convencionais. Estes apresentam tempo de retorno próximo aos processos convencionais, sendo superior em apenas 2 ou 4 meses aproximadamente. A taxa interna de retorno (IRR) apesar de inferior é próxima aos casos convencionais. Entretanto, a lucratividade destes casos, medida pelo potencial econômico (PE) dos investimentos (calculado pela receita menos os custos operacionais) e pelo valor presente líquido (VPL), é maior, indicando que em longo prazo este investimento é melhor do que os casos convencionais. Sendo assim, os Casos 2B se apresentam como mais atrativos em longo prazo, pois, ainda que o retorno dos casos convencionais venha mais rápido esta diferença é pequena e a lucratividade destes casos é maior.

Os valores e custos aplicados nesta análise foram obtidos através de revisão na literatura, informações industriais e governamentais. Entretanto, estes valores podem sofrer alterações dependendo da situação político-econômica do país, variações das condições aplicadas nos processos, entre outros fatores. Desta forma, tem-se a necessidade de avaliar a sensibilidade dos parâmetros econômicos em relação a variações em alguns parâmetros adotados. A Tabela 3.45, apresentada no Capítulo 3 desta tese, apresenta os valores estudados para as análises de sensibilidade realizadas.

Um exemplo disso é a variação no valor da bioeletricidade, eletricidade vinda da biomassa. Segundo UNICA (2012b), o preço médio da eletricidade para o ano de 2012 tende a ser menor que nos anos anteriores, pois o preço de referência estabelecido pela ANEEL para eletricidade proveniente de biomassa neste ano é de 51 US\$/MWh. Após o leilão, o preço médio da eletricidade é aproximadamente 25% menor que o preço de referência (ANEEL, 2012; UNICA, 2012b), portanto, espera-se um preço médio para 2012 de 42 US\$/MWh. A Figura 4.8 apresenta o estudo de sensibilidade em relação ao preço da energia elétrica pago à usina pela venda da eletricidade excedente gerada na cogeração para a concessionária local.



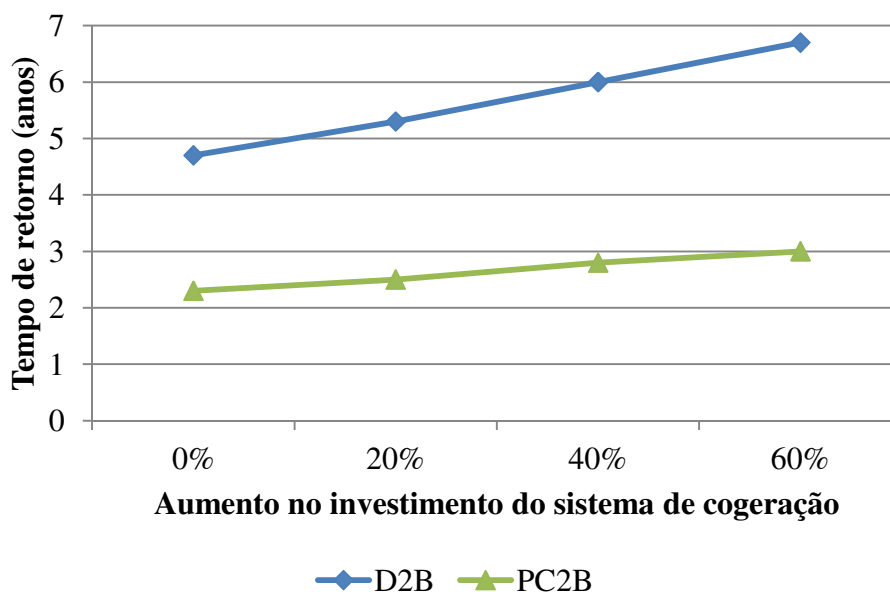
Legenda: D – destilaria autônoma; D n – caso número n estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PC n – caso número n estudado para a produção conjunta.

Figura 4.8 – Análise de sensibilidade em relação ao preço da energia elétrica para os casos de produção de açúcar e etanol de primeira geração

O preço da eletricidade influenciou pouco no tempo de retorno do investimento. Esta variável teve um maior impacto nos casos que estudaram a destilaria autônoma. Utilizando o valor teto do leilão de 2011, 69,5 US\$/MWh, o tempo de retorno dos Casos 1 e 2A se aproxima de 5 anos e para o Caso 2B estudado para a destilaria autônoma se aproxima de 4 anos. Com a diminuição de aproximadamente 40% no valor da eletricidade, 42 US\$/MWh, representando

provavelmente o preço médio da eletricidade após o leilão de 2012, o tempo de retorno destes investimentos aumenta apenas cerca de meio ano.

Sabe-se que para queima da palha em uma proporção maior que 15% da alimentação é necessário rever o projeto da caldeira, adequando o equipamento às novas características do combustível. Com isso, provavelmente, o valor de investimento da cogeração seria maior do que o assumido neste estudo. A fim de verificar a influência desta variação no custo de investimento no tempo de retorno do investimento, foi realizada uma análise de sensibilidade somente para os Casos 2B, o qual utilizou uma maior quantidade de palha para cogeração. A Figura 4.9 apresenta os resultados desta análise.



Legenda: D2B – Caso 2B estudado para a destilaria autônoma; PC2B – Caso 2B estudado para a produção conjunta.

Figura 4.9 – Análise de sensibilidade em relação ao aumento no investimento do sistema de cogeração para os casos de produção de açúcar e etanol de primeira geração

O aumento no investimento da cogeração teve um impacto significativo no tempo de retorno do investimento variando em quase 1 ano o Caso 2B estudado para a produção conjunta e em aproximadamente 2 anos o mesmo caso para a destilaria autônoma. Com isso, verifica-se a necessidade de analisar corretamente a variação no custo de investimento da cogeração, ocasionada pela instalação da caldeira adaptada para a queima do bagaço em conjunto com a

palha em uma maior proporção, para que o investimento seja novamente avaliado. Caso o aumento no custo do investimento da cogeração se situe em torno de 60%, principalmente o Caso 2B para a destilaria autônoma, este deixaria de ser tão competitivo em relação ao processo convencional.

4.4 Avaliação de processos de produção de etanol de segunda geração integrados aos processos convencionais

Diante da grande tendência mundial da busca pela produção de etanol de segunda geração a partir de materiais lignocelulósicos, a produção de etanol a partir do bagaço inteiro (Casos 3, 4 e 5) assim como apenas da fração medular do bagaço, fração-P, (Casos 6, 7 e 8) foi estudada. Detalhes das considerações e tecnologias admitidas em cada caso foram apresentados na Tabela 3.23, no Capítulo 3.

Bagaço de cana de açúcar para a produção de etanol na destilaria autônoma

O uso do bagaço excedente em processos de produção de etanol de segunda geração foi estudado no Caso 3 (pré-tratamento com explosão a vapor catalisada e hidrólise enzimática), Caso 4 (pré-tratamento com LHW e hidrólise enzimática) e Caso 5 (pré-tratamento com LHW e hidrólise supercrítica) para a destilaria autônoma.

A instalação de um processo de segunda geração adjacente à produção de etanol convencional aumenta a quantidade de utilidades necessária para o processo, ao mesmo tempo em que proporciona novos fluxos de energia passíveis de aproveitamento energético. Desta forma, após simular o processo de segunda geração estudado conjuntamente à destilaria autônoma convencional, uma nova análise de integração energética do processo foi realizada. Diferentes valores de vazão de bagaço para cogeração foram simulados em um processo iterativo até que fosse possível encontrar o ponto no qual o bagaço enviado para a cogeração suprisse energia suficiente para todo o processo, sendo todo bagaço excedente utilizado para produção de etanol. Para cada vazão de bagaço simulada, uma nova análise Pinch do processo foi realizada.

Após integração energética, a massa de bagaço necessária para cogeração no Caso 3 foi de 44% enquanto 51% foi considerado para produção de etanol. Os 5% de bagaço restante foi considerado para uso na cogeração durante o *start up* do sistema e uso durante queda no suprimento de bagaço devido a potenciais problemas com a moagem. Para o Caso 4, o valor calculado de bagaço utilizado na produção de etanol de segunda geração foi de 56%.

Durante o estudo do Caso 5, verificou-se que a configuração proposta para este processo é inviável do ponto de vista térmico. Não há combustível suficiente considerando toda a palha e todo o bagaço para suprir as necessidades energéticas da planta de produção de primeira e segunda geração juntas. Isto ocorre devido à alta demanda de energia térmica para atingir a fase supercrítica durante o processo de segunda geração. Neste caso, a adição do processo de segunda geração resultou em um aumento de 133% sobre a demanda térmica comparando com a destilaria autônoma convencional após a integração térmica. Para cumprir a exigência térmica deste caso, considerando que 13,3 t de bagaço/h seriam utilizadas no processo de segunda geração, seria necessário ter 117% a mais de bagaço após moagem. Outra possibilidade para aumentar a capacidade de geração de vapor na cogeração seria utilizar a lignina residual após hidrólise como combustível complementar. Nesta situação, considerando o PCI da lignina de 25 MJ/kg, seriam necessárias 6,6 vezes mais lignina do que as 6,5 t de lignina residual/ h geradas no processo.

A Tabela 4.13 apresenta o consumo de utilidade quente (vapor) necessária para os Casos 3, 4 e 5 estudados para a destilaria autônoma. O Caso 5 apresenta um grande consumo de vapor supersaturado a pressão 65 bar, para obtenção deste vapor foi considerado a extração deste diretamente da caldeira, sem passar pela turbina. O vapor a pressão 65 bar foi utilizado para aquecimento do sistema de hidrólise supercrítica. Com a integração energética do sistema não foi possível diminuir significativamente o consumo de vapor a pressão 65 bar.

Tabela 4.13 – Consumo de vapor para os Casos 3, 4 e 5

		D3	D4	D5
Vapor supersaturado				
65bar 480° C	kg/t de cana de açúcar	--	--	1548,2
Vapor saturado				
12,5 bar	kg/t de cana de açúcar	72,6	--	--
11 bar	kg/t de cana de açúcar	--	62,0	--
6 bar	kg/t de cana de açúcar	40,0	23,4	--
2,5 bar	kg/t de cana de açúcar	679,2	659,6	99,6
Consumo total de vapor	kg/t de cana de açúcar	791,8	745,0	1.647,8

Legenda: D – destilaria autônoma; D_n – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma.

A Tabela 4.14 mostra a produção de etanol para os Casos 3, 4 e 5 analisados para a destilaria autônoma considerando que para o Caso 5 as necessidades térmicas do processo são supridas. O Caso 4, o qual foi considerado pré-tratamento de LHW e hidrólise enzimática, apresentou os melhores resultados de produção de etanol.

Considerando o Caso 5 realizando o aquecimento do meio de reação da hidrólise utilizando vapor, o aumento global na produção de etanol foi de apenas 4%. Este aumento na produção poderia ser alcançado simplesmente com modificações no processo de primeira geração como o uso de fermentação extrativa (DIAS et al., 2012a). Com isso, o bagaço excedente poderia ser usado para produzir mais eletricidade. Aumento mais significativo na produção de etanol poderia ser alcançado utilizando o próprio vapor produzido na caldeira diretamente no processo. Entretanto, demais análises não foram realizadas para este caso visto que dados experimentais sobre este processo utilizando bagaço ainda são incipientes para suportar as hipóteses de rendimento de hidrólise, contaminantes formados durante o processo, temperatura e pressão ótimas de processo adotadas para realização desta simulação.

Tabela 4.14 – Produção de etanol para a destilaria autônoma e Casos 3, 4 e 5

	Produção total de etanol (L/t de cana)	Aumento na produção de etanol em relação ao processo convencional
D	81,9	-
D3	93,6	14%
D4	97,1	19%
D5*	84,8	4%

*Considerando que a demanda térmica fosse suprida.

Legenda: D – destilaria autônoma; D n – caso número n estudado para a destilaria autônoma.

Uma forma de viabilizar a hidrólise supercrítica, Caso 5, seria utilizar o próprio vapor produzido na caldeira diretamente no processo, o que diminuiria o consumo de vapor. Nesta configuração, vapor produzido a pressão de 65 bar e 480° C seria comprimido para pressão do reator de pressão 220 bar e utilizado como meio de reação para realização da hidrólise ao invés de água aquecida. Considerando a concentração de sólidos no reator de 10%, como especificado anteriormente, 15,9 t de vapor/h seria necessário para a hidrólise. Ao elevar a pressão da corrente

de vapor a temperatura se eleva e a mistura do vapor com o bagaço apresenta temperatura de 357,8° C, com isso aquecimento adicional seria necessário para atingir a temperatura na qual é conduzida a hidrólise. O consumo de vapor total do processo seria de 269,0 t de vapor/h.

Reduzindo a quantidade de sólidos presentes no reator para 6%, a hidrólise necessitaria de 46,8 t de vapor/h. Com isso, a temperatura do meio seria de 385,7° C e o reator de hidrólise não precisaria de aquecimento adicional. Nesta situação o processo necessitaria de somente 145,4 t de vapor/h, valor menor que o necessário para destilaria autônoma. Entretanto, 32% deste vapor iria diretamente para o processo, não sendo utilizado para produção de eletricidade. Considerando este baixo consumo de vapor, uma maior quantidade de bagaço poderia ser utilizada para o processo de segunda geração e mais etanol poderia ser produzido. Com isso, deveria ser encontrado um novo ponto no qual o bagaço e palha, enviados para caldeira, suprissem a demanda térmica do processo de primeira e segunda geração de etanol, atentando também para que o consumo elétrico do processo.

Outra forma de solucionar o problema de viabilidade energética do processo de hidrólise supercrítica seria a implantação de um sistema de cogeração supercrítico. Com isso seria possível produzir, além de muito mais energia elétrica, água supercrítica que seria diretamente utilizada no processo. Alguns pesquisadores estudaram a implantação de um sistema de cogeração supercrítico em usinas de cana de açúcar (PELLEGRINI; OLIVEIRA JÚNIOR; BURBANO 2010). Entretanto, esta tecnologia enfrenta barreiras que devem ser analisadas, como o alto custo de investimento e a elevada quantidade de bagaço como combustível que seria necessária para o sistema.

A tecnologia supercrítica para hidrólise da celulose aparece como um processo extremamente promissor para produção de etanol de segunda geração quando utilizado vapor direto da caldeira para o meio de reação e realizada a integração térmica do processo. A vantagem de pequeno tempo de reação, da ordem de segundos, permitiria um menor número de equipamentos e estes muito menores em comparação à hidrólise enzimática. Além de menores custos de insumos, uma vez que não utiliza enzima, mais fácil controle da reação, entre outros fatores. Para tornar a hidrólise supercrítica um processo viável para a produção de etanol de segunda geração em destilarias convencionais brasileiras, é necessário encontrar as condições otimizadas para o processo, verificar o consumo elétrico do processo final visto que grande parte do vapor é utilizada sem gerar energia elétrica, e verificar a viabilidade econômica do processo.

Fração-P do bagaço de cana de açúcar para a produção de etanol na destilaria autônoma

O uso de apenas uma fração do bagaço para a produção de etanol de segunda geração, conforme patente de Silva, Maugeri e Costa (2010), foi estudada no Caso 6 (sem pré-tratamento e hidrólise enzimática), no Caso 7 (pré-tratamento com explosão a vapor e hidrólise enzimática) e no Caso 8 (pré-tratamento com LHW e hidrólise enzimática) para a destilaria autônoma. Os processos foram simulados e uma nova análise de integração energética do processo foi realizada.

Nestes casos o bagaço, após extração dos açúcares na moenda, passa por uma etapa de secagem até umidade de equilíbrio com o ambiente para possibilitar a separação deste e obtenção da fração-P. Entretanto, este processo deve ser controlado de modo que durante a secagem o bagaço não atinja a temperatura de auto-ignição. Deste modo, segundo Sosa-Arno et al. (2006), a temperatura dos gases na entrada do secador não deve ser muito alta, impedindo que partículas do bagaço atinjam a temperatura de 215°C, a partir da qual a perda de voláteis se inicia.

Inicialmente, foi considerada a utilização dos gases de escape da caldeira como gás de secagem em um secador pneumático para bagaço. Considerou-se o resfriamento dos gases de exaustão, que saem do sistema de cogeração a uma temperatura em torno de 250° C, para a temperatura de 200° C adicionando ar ambiente. Para os Casos 6A, 7A e 8A estudados para a destilaria autônoma, a umidade após a secagem com os gases da caldeira foi de 11,2%, enquanto para os Casos 6B, 7B e 8B estudados para a destilaria autônoma foi de 8% (umidade de equilíbrio nas condições de pressão e temperatura ambientes). Para alcançar a umidade final de 8% (umidade de equilíbrio) para os Casos 6A, 7A e 8A, foi necessário simular uma etapa de secagem adicional. Para essa nova etapa de secagem, foi assumido o uso de ar aquecido a 100° C como gás de secagem em um novo secador pneumático de bagaço. A energia térmica necessária para aquecimento do ar foi também considerada na análise Pinch. O impacto final do processo de secagem do bagaço na produção de eletricidade foi muito pequeno, uma diminuição de apenas 0,5% da eletricidade produzida. Por conseguinte, a etapa de secagem do bagaço não representa um obstáculo para o processo de separação da fração-P.

O uso do bagaço seco na caldeira, no entanto, apresenta algumas modificações no processo em relação aos casos anteriormente estudados. Com a diminuição da umidade do bagaço, o PCI deste se torna maior, representando um aumento de energia contida no material por massa de combustível total. Desta forma, uma menor quantidade de ar é necessária para combustão. Ainda que grandes vantagens possam ser apontadas ao utilizar o bagaço com baixa

umidade na caldeira, para que o bagaço a esta umidade pudesse ser utilizado deveriam ser realizadas adaptações nas caldeiras atuais fornecidas pelos fabricantes de equipamentos para o setor. Para a realização, na prática, dos casos estudados, adaptações mecânicas no sistema de combustão deveriam ser realizadas também para a queima da palha acima de 15%, entretanto estas modificações não foram consideradas na simulação.

Como para suprir a quantidade de vapor necessária para o processo, nestes casos, foi necessário menos combustível (palha e bagaço) do que o disponível considerou-se o uso do vapor em excesso em uma turbina de condensação para produção de eletricidade extra, assim como na configuração proposta no Caso 2B anteriormente estudado. A Tabela 4.15 apresenta o consumo de vapor dos Casos 6, 7 e 8.

Tabela 4.15 – Consumo de vapor para os Casos 6, 7 e 8

		D6A	D6B	D7A	D7B	D8A	D8B
Vapor saturado							
17,2 bar	kg/t de cana de açúcar	--	--	25,73	45,65	--	--
11 bar	kg/t de cana de açúcar	--	--	--	--	33,73	56,21
6 bar	kg/t de cana de açúcar	38,60	38,60	40,42	42,71	31,75	28,87
2,5 bar	kg/t de cana de açúcar	504,78	444,51	475,57	450,79	468,07	433,08
Consumo total de vapor	kg/t de cana de açúcar	543,38	483,11	541,72	539,14	533,55	518,17

Legenda: D – destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma.

A Tabela 4.16 mostra a produção de etanol para os casos 6, 7 e 8 estudados para a destilaria autônoma. Considerando o pré-tratamento de LHW, foi possível obter melhores resultados utilizando os mesmos parâmetros de entrada do processo. Este resultado se dá devido às maiores taxas de conversão e menor produção de inibidores, parâmetros assumidos de acordo com a literatura para realização da simulação do processo de LHW. Os Casos 6A e 6B apresentaram resultados muito próximos ao Caso 7, com a vantagem de não necessitar pré-tratamento. Mesmo sendo a conversão estipulada para o Caso 6 menor que adotada no Caso 7,

neste último, parte da celulose é perdida no pré-tratamento e na etapa de lavagem após o pré-tratamento.

Tabela 4.16 – Produção de etanol para a destilaria autônoma e Casos 6, 7 e 8

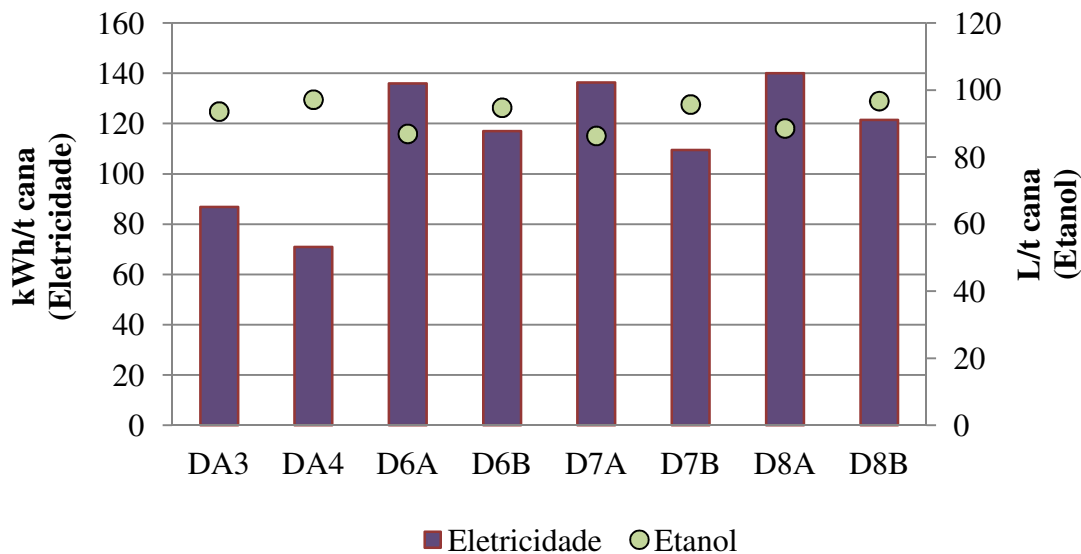
	Produção de etanol (L/t cana)	Aumento na produção de etanol em relação ao processo convencional
D	81,9	-
D6A	86,9	6%
D6B	94,7	16%
D7A	86,3	5%
D7B	95,7	17%
D8A	88,5	8%
D8B	96,7	18%

Legenda: D – destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma.

Análise dos casos de segunda geração estudados

A Figura 4.10 apresenta os resultados de produção de etanol e eletricidade disponível para venda de todos os casos de segunda geração estudados.

Todas alternativas estudadas apresentaram eletricidade disponível para venda superior à destilaria autônoma, 50 kWh/t de cana. Entretanto, inferior ao melhor caso de modificação no sistema de cogeração estudado para a destilaria autônoma, o Caso 2B, que considerou o uso de uma turbina de condensação e a queima da palha em maior quantidade. A quantidade de eletricidade disponível para venda é menor para os casos B em comparação aos casos A, devido à maior quantidade de fração-P enviada para o processo de segunda geração e, conseqüentemente, maior demanda de vapor do processo. Diminuindo, assim, a quantidade de vapor enviada para a turbina de condensação.



Legenda: D – destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma.
Figura 4.10 – Produção de etanol e eletricidade disponível para venda para os casos de segunda geração estudados para a destilaria autônoma

Os casos estudados para a produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço apresentaram menores quantidades de eletricidade disponível para a venda do que os casos que analisaram a fração-P. Isto se deve à configuração adotada quando se utiliza bagaço no processo, no qual todo bagaço excedente é enviado para o processo de segunda geração, não sendo possível gerar excesso de vapor, desta forma não sendo utilizada uma turbina de condensação no sistema de cogeração.

A quantidade de etanol produzido nos casos estudados se situou na faixa de 85 a 100 L/ t de cana, sendo que os casos utilizando bagaço e os casos B estudados para a fração-P apresentaram as maiores quantidades de etanol produzido.

Produção de etanol de segunda geração no processo de produção conjunta de açúcar e etanol

O melhor resultado para a produção de etanol de segunda geração foi encontrado para o Caso 8B. Desta forma, este caso foi analisado para o processo convencional de produção de açúcar e etanol, nomeado Caso 8B(PC). Os resultados são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Produção conjunta de açúcar e etanol de primeira e segunda geração

	Açúcar	Etanol	Eletricidade
	kg/t de cana	L/t de cana	kWh/t cana
PC	65,0	43,3	55,8
PC8B	65,0	56,6	129,7

Legenda: PC – produção conjunta; PC8B – Caso 8B estudado para a produção conjunta.

Com a adição no novo processo, a produção de etanol aumentou 30,8% enquanto a eletricidade disponível aumentou em 1,3 vezes, comparada ao caso convencional. Entretanto, comparado a produção de eletricidade com o caso convencional melhorado, considerando a instalação de uma turbina de cogeração e a queima da palha, o Caso 2B, a quantidade de eletricidade disponível é menor para o Caso 8B.

Diante dos resultados obtidos para a produção de etanol de segunda geração na destilaria autônoma e na produção conjunta, destacam-se os processos que utilizam a fração-P. Estes processos consomem menor quantidade de energia por não necessitar moagem do bagaço, permitem maior quantidade de eletricidade disponível para venda devido à configuração utilizada na cogeração, apresentam melhores rendimentos de produção de etanol/ t material lignocelulósico usado no processo de segunda geração, além das facilidades de transporte do material e necessidade de equipamentos menores por ser um material particulado de pequena dispersão granulométrica.

4.4.1 Análise do consumo e captação de água

A análise do consumo de água foi realizada para os casos estudados, a fim de verificar o consumo de água de cada processo. Procurou-se analisar possibilidades de circuitos fechados, reutilização e tratamento de água para minimizar a captação de água de cada processo. O Caso 5 não foi avaliado nesta análise visto a inviabilidade térmica inicial deste.

A Tabela 4.18 mostra o consumo de água para os casos envolvendo processos de segunda geração estudados.

Os processos de segunda geração que utilizaram bagaço (Caso 3 e 4) apresentaram aumento no consumo de água nas etapas de fermentação e cogeração. Entretanto, a etapa com

maior consumo de água para estes processos é referente à etapa de segunda geração, esta representa em torno de 45% do consumo de água total nos dois processos. Mosqueira-Salazar (2012), utilizando tecnologia parecida ao Caso 3 integrado à destilaria autônoma, encontrou consumo de água próximo ao encontrado nesta tese, em torno de 24 m³/t de cana de açúcar. O aumento no consumo de água para os processos de segunda geração que utilizaram fração-P (Caso 6, 7 e 8), se deu para as etapas de fermentação e cogeração, sendo estas as etapas de maior consumo de água do processo. A etapa de segunda geração representou em torno de 20% do consumo total de água para estes casos. O processo de segunda geração apresentado no Caso 3 teve o maior consumo de água, devido principalmente à necessidade de lavar o bagaço antes e após o pré-tratamento. Nos processos de segunda geração utilizando a fração-P, a lavagem do bagaço prévia ao pré-tratamento não foi considerada.

Tabela 4.18 – Consumo de água para os casos envolvendo processos de segunda geração

	D3	D4	D6A	D6B	D7A	D7B	D8A	D8B	PC8B
	(m³/t cana de açúcar)								
Extração do caldo	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Tratamento do caldo	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Concentração	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Produção de açúcar	--	--	--	--	--	--	--	--	5,83
Fermentação	5,41	5,64	5,07	5,5	5,04	5,45	5,16	5,62	4,12
Geração de energia	4,74	2,69	5,62	4,97	5,62	4,86	5,67	5,03	5,16
Outros usos	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Condensadores	0,41	0,39	0,29	0,19	0,29	0,28	0,28	0,27	0,19
Processo de segunda geração	11,87	11,36	4,84	3,1	4,96	2,9	3,94	2,61	2,61
TOTAL	25,92	23,55	19,29	17,25	19,38	16,97	18,53	17,00	21,38

Legenda: Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Tabela 4.19 mostra a reutilização da água e a captação total de água necessária em cada caso. Verifica-se que a captação de água para os processos estudados, com as tecnologias consideradas nesse estudo, é maior que o limite de captação de 1 m³/t de cana de açúcar indicado

para instalação de novas usinas em áreas sem restrições ambientais segundo classificação da SMA (Secretaria do Meio Ambiente).

A maior captação se deu para o Caso 3 devido ao maior volume de água utilizado para lavagem do bagaço após pré-tratamento. Inicialmente, o fluxo de água resultante da lavagem do bagaço não foi considerado para reutilização por conter agentes inibidores de fermentação e xilose. Esse fluxo poderia ser tratado através de um processo de detoxificação, possivelmente com o uso de soda, para remoção dos inibidores e a xilose poderia ser tratada biologicamente para produção de biogás ou mesmo utilizada para fermentação e produção de etanol. Esta última opção necessitaria de uma concentração prévia deste fluxo para atingir concentração de açúcares adequada para a fermentação o que ocasionaria maior consumo de energia no processo.

Tabela 4.19 – Reuso e captação de água necessária para os casos envolvendo processos de segunda geração

	D3	D4	D6A	D6B	D7A	D7B	D8A	D8B	PC8B
	(m ³ /t cana de açúcar)								
Total de água necessária no processo	25,9	23,6	19,3	17,2	19,4	17,0	18,5	17,0	21,4
Ciclos fechados	9,6	7,8	9,9	9,7	9,9	9,6	10,1	9,9	8,7
Água residual usada sem necessidade de tratamento	11,8	11,7	7,8	6,2	7,7	5,4	6,6	5,1	10,9
Água residual usada após tratamento	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Total de água reutilizada (%)	84%	85%	93%	93%	92%	89%	91%	89%	92%
Total de água captada	4,1	3,6	1,4	1,3	1,6	1,8	1,7	1,9	1,8

Legenda: D_n – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PC_n – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

A Tabela 4.20 mostra o impacto na captação de água quando reutilizada a água de lavagem após a etapa de pré-tratamento. Considerou-se que esta corrente foi reutilizada após tratamento químico e/ou biológico sem consumo de energia térmica adicional. Mesmo com o reaproveitamento de 85% deste fluxo, todas as alternativas de segunda geração estudadas teriam captação maior que a permitida pela SMA. O maior impacto deste reaproveitamento se dá

claramente nos processos estudados nos Casos 3 e 4, devido à grande quantidade de água usada para lavagem do bagaço pré-tratado.

Para viabilizar os processos de segunda geração estudados, do ponto de vista de gestão da água, seria necessário tratar ou concentrar os fluxos residuais encontrados em maior volume como a vinhaça. Desta forma, foi realizado um estudo de concentração da vinhaça utilizando dois tipos de tecnologias diferentes. A primeira tecnologia estudada foi a concentração da vinhaça em um evaporador de múltiplo efeito até a concentração de sólidos de 30%, e a segunda a concentração da vinhaça considerando um sistema de microfiltração seguido de nanofiltração, de acordo com dados de operação de Gomes, Eça e Viotto (2011).

Tabela 4.20 – Impacto do reuso da água de lavagem do material pré-tratado na captação de água para os casos envolvendo processos de segunda geração

Aproveitamento da água de lavagem do material pré-tratado	Total de água captada								
	D3	D4	D6A	D6B	D7A	D7B	D8A	D8B	PC8B
	(m ³ /t de cana de açúcar)								
Sem aproveitamento	4,1	3,6	1,4	1,3	1,6	1,8	1,7	1,9	1,8
50% *	3	2,5	1,4	1,3	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6
70% *	2,5	2	1,4	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
85% *	2,2	1,7	1,4	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5	1,4

* considerado que para o tratamento não ocorra consumo de energia térmica

Legenda: Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Inicialmente as duas tecnologias foram comparadas para o Caso 3. O estudo do evaporador múltiplo efeito para concentração da vinhaça implicou na diminuição da produção de etanol em 5%. Isto ocorre, pois, com a adição de um novo evaporador o consumo de vapor do processo aumenta sendo necessário mais bagaço para a caldeira e, portanto, menos bagaço para o processo de segunda geração. Isto não ocorreu no estudo do sistema de microfiltração seguido de nanofiltração, pois o processo não apresenta consumo de vapor, somente consumo de energia elétrica de aproximadamente 530 kW. Esta alternativa não impacta a distribuição de bagaço para o processo de segunda geração. O estudo do sistema de microfiltração seguido de nanofiltração apresentou um reaproveitamento de somente 38,7% da água contida na vinhaça, sendo muito inferior ao evaporador de múltiplo efeito no qual 92,1% da água foi recuperada.

Foi estudado, portanto, o uso do evaporador de múltiplo efeito para concentração da vinhaça para os demais casos. A Tabela 4.21 apresenta os resultados desta análise.

Tabela 4.21 – Concentração da vinhaça utilizando um evaporador múltiplo efeito para os casos envolvendo processos de segunda geração

		D3	D4	D6A	D6B	D7A	D7B	D8A	D8B	PC8B
<i>Antes da concentração da vinhaça</i>										
Produção de etanol	(L/t cana)	94	97	87	95	86	96	89	97	57
Produção de eletricidade	(kWh/t cana)	87	71	136	117	136	109	140	122	130
Produção de açúcar	(kg/t cana)	--	--	--	--	--	--	--	--	65
Captação de água	(m ³ /t cana)	4,1	3,6	1,4	1,3	1,6	1,8	1,7	1,9	1,8
<i>Após concentração da vinhaça em um evaporador múltiplo efeito*</i>										
Produção de etanol	(L/t cana)	89	92	87	95	86	96	89	97	57
Produção de eletricidade	(kWh/t cana)	87	86	119	99	119	91	123	103	120
Produção de açúcar	(kg/t cana)	--	--	--	--	--	--	--	--	65
Captação de água	(m ³ /t cana)	1,3	0,6	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,9

* Para o caso de segunda geração estudado o valor de captação de água após concentração da vinhaça também contabiliza o reuso de 85% da água de lavagem do material pré-tratado

Legenda: Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Para os Casos 6 a 8, o aproveitamento da água da vinhaça baixou a captação de água para níveis aceitáveis na legislação ambiental do estado de São Paulo (SMA, 2012a). Entretanto, com essa nova operação unitária o consumo de vapor a pressão 2,5 bar no processo cresceu e, conseqüentemente, o excesso de vapor gerado enviado para a turbina de condensação diminuiu, diminuindo assim a geração de energia elétrica. A diminuição na energia elétrica excedente foi de aproximadamente 15% para os Casos 6 a 8. Para os Casos 3 e 4, com a adição da etapa de concentração da vinhaça mais vapor foi necessário para o processo e, portanto, uma nova

distribuição do bagaço entre a cogeração e o processo de segunda geração foi necessária. Com isso, para esses dois casos, a produção de etanol diminuiu cerca de 5,5% e a produção de eletricidade aumentou cerca de 21%.

De todos os processos estudados, somente o Caso 3 apresentou captação de água superior à permitida para instalação de novos empreendimentos do setor. Para tornar esse processo viável seria necessário adotar tecnologias adicionais de reaproveitamento de água. Portanto, demais análises não foram realizadas para o Caso 3.

4.4.2 Análise econômica

A Tabela 4.22 apresenta o investimento para instalação dos casos envolvendo processos de segunda geração estudados. A estimativa de custo foi realizada considerando a concentração da vinhaça em um evaporador de múltiplo efeito para todos os casos. Os Casos 3 e 5 não foram analisados.

Dentre os custos referentes ao processo de primeira geração, verifica-se que a etapa mais cara é a que envolve o sistema de cogeração. Esta sofreu o maior impacto com a adição de novos processos, isto se deve ao aumento de capacidade devido à maior demanda de vapor e também à instalação da turbina de condensação para os Casos 6, 7 e 8. Dentre os custos envolvidos apenas na etapa de produção de etanol de segunda geração, cerca de 80 a 90% é composto pelo custo dos reatores de hidrólise. O custo mais elevado para o processo de segunda geração se deu para o Caso 4, principalmente devido ao elevado número de reatores de hidrólise necessários para hidrólise do bagaço completo. No total, para este caso foram necessários 16 reatores de 500 m³, representando 81,6% do custo total do processo de segunda geração deste caso.

Custo próximo ao encontrado para o Caso 4 foi obtido por pesquisadores para a produção de etanol a partir do bagaço em conjunto com a palha, entretanto, utilizando o pré-tratamento de explosão a vapor (DIAS et al., 2011b; DIAS et al., 2011c; DIAS et al., 2012d).

Tabela 4.22 – Investimento para instalação dos casos envolvendo processos de segunda geração

	D4	D6A	D6B	D7A	D7B	D8A	D8B	PC8B
Setor	Milhões (US\$)							
Primeira geração								
Recepção da cana, preparo e extração	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9
Tratamento e concentração do caldo	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	9,1
Geração de vapor, energia elétrica, rede elétrica industrial	97,9	104,8	97,7	104,8	97,7	104,8	97,7	97,7
Prédios, laboratório industrial, oficinas, tratamento de água	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Sistema de controle e automação, isolamentos, interligações	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
Embalagem, transporte	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
Obras civis, montagem mecânica	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7
Peças de reposição, supervisão, engenharia, serviço, etc	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Rede de trocadores de calor	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Segunda geração								
Pré-tratamento, hidrólise e concentração do hidrolisado	106,7	78,9	64,8	64,5	63,3	64,4	52,6	52,6
Etapas em comum da primeira e segunda geração								
Fermentação e destilação	32,7	31	33,8	30,8	34,1	31,6	34,5	41,7
Concentração da vinhaça	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
Produção de açúcar								
Cozedores, cristalizadores, centrífugas e secadores	--	--	--	--	--	--	--	8,3
TOTAL	333,5	310,9	292,5	296,3	291,3	297	281	297,4

Legenda: Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

A Tabela 4.23 apresenta os principais resultados da análise econômica para os casos envolvendo processos de segunda geração estudados.

Tabela 4.23 – Resultados da análise econômica para os casos envolvendo processos de segunda geração

	CIF	WC	AC	R	OP	PE	VPL	IRR	PB
	Milhões de US\$							%	anos
D4	333,5	16,7	66,4	165,1	117,2	47,9	20,5	10,8	7,3
D6A	310,8	15,5	61,9	161,0	115,0	46,0	28,1	11,2	7,1
D6B	292,5	14,6	58,3	171,8	115,1	56,7	111,9	14,6	5,4
D7A	296,2	14,8	59,0	160,1	113,3	46,7	45,1	11,9	6,7
D7B	291,3	14,6	58,0	172,5	114,2	58,3	122,9	15,1	5,2
D8A	296,9	14,8	59,2	164,2	113,4	50,8	70,4	12,9	6,1
D8B	281,0	14,0	56,0	175,6	113,3	62,3	157,7	16,6	4,7
PC8B	297,5	14,9	59,3	233,6	114,5	119,0	308,0	21,4	2,6

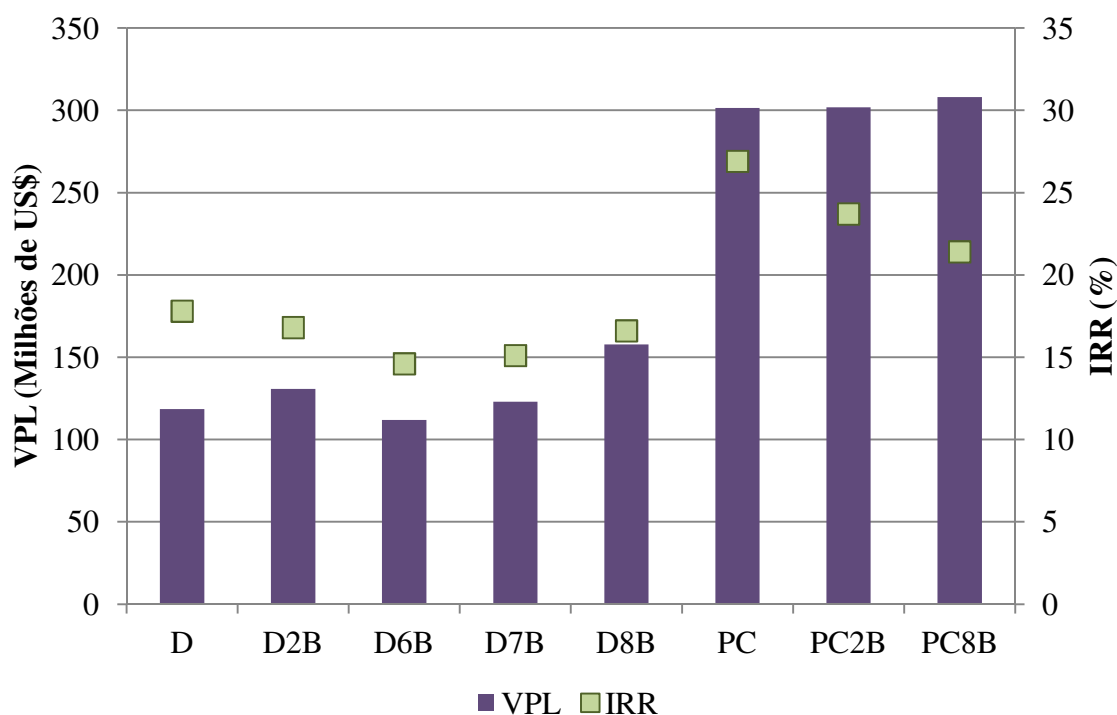
Legenda: AC – custo anualizado do investimento; CIF – custo do investimento; D n – caso número n estudado para a destilataria autônoma; IRR – taxa interna de retorno; OP – custo operacional; PC – Produção conjunta; PB – tempo de retorno; PC n – caso número n estudado para a produção conjunta; PE – potencial econômico; R – receita; VPL – valor presente líquido; WC – capital de giro.

O maior tempo de retorno foi encontrado para o Caso 4. Para este Caso e para os Casos 6A e 7A o tempo de retorno é próximo a 7 anos, representando um tempo alto para retorno do capital investido. Os Casos 8B apresentaram menor tempo de retorno, sendo o investimento mais interessante para a produção conjunta.

A Figura 4.11 apresenta a comparação dos índices de valor presente líquido e taxa interna de retorno para os melhores casos estudados para a produção de etanol de segunda geração, para modificações no sistema de cogeração e os processos convencionais.

Os casos que estudaram a produção de etanol de segunda geração para a destilataria autônoma apresentam IRR inferior ao Caso 2B e ao processo convencional. Representando que maior rendimento do dinheiro investido pode ser obtido pelos casos sem considerar o processo de segunda geração, tendo um retorno mais rápido do investimento. Resultado análogo foi encontrado por Dias et al. (2011c), ao comparar a IRR de um caso considerando melhorias no

sistema de cogeração e o processo de produção de etanol a partir do bagaço e da palha, tendo como pré-tratamento a explosão a vapor.



Legenda: D – destilaria autônoma; Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PC – produção conjunta; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

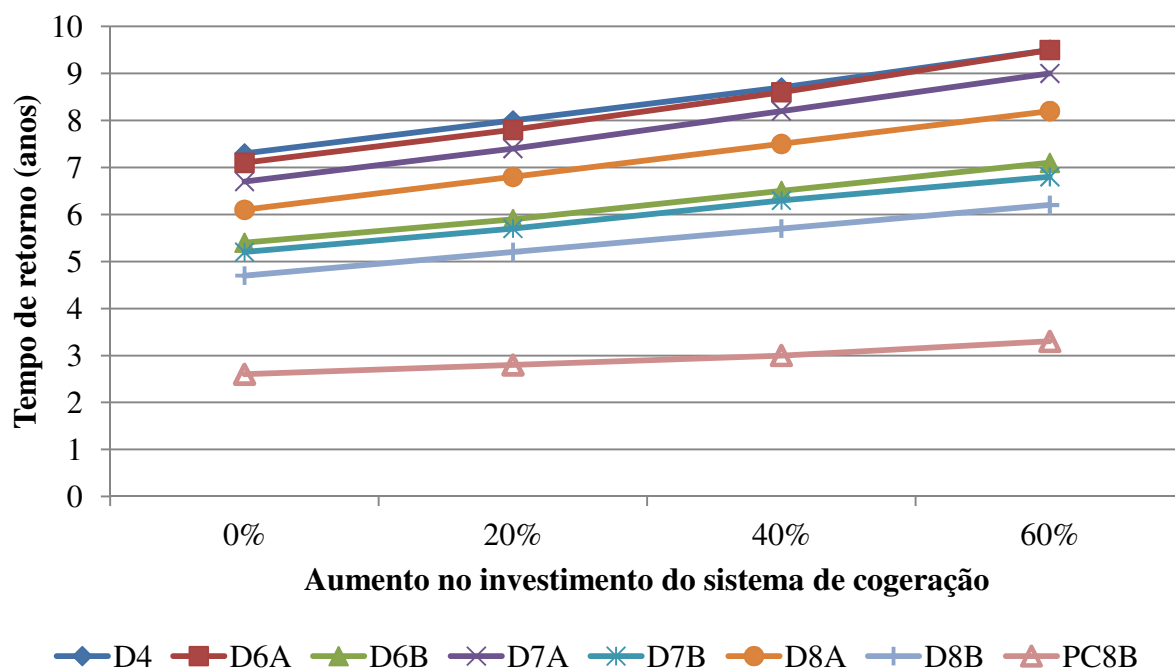
Figura 4.11 – VPL e IRR para os melhores casos estudados e para os processos convencionais

Entretanto, a VPL calculada para os processos de segunda geração representados nos Casos 7B e 8B é maior que calculada para o processo convencional, sendo o Caso 8B ainda maior que para o Caso 2B. Como o VPL está relacionado à lucratividade do investimento, verifica-se que, em longo prazo, o Caso 8B se apresenta como mais atrativo economicamente para a destilaria autônoma.

Comportamento similar foi encontrado para os casos analisados para a produção conjunta de açúcar e etanol. Entretanto, economicamente verifica-se que investimentos realizados na produção conjunta de açúcar e etanol, seja para aumentar a produção de eletricidade, seja para produzir etanol de segunda geração, são muito mais interessantes por apresentar baixo tempo de retorno, maior IRR e VPL que quando analisados processos para a destilaria autônoma.

A fim de verificar a sensibilidade de alguns parâmetros e custos envolvidos nos casos que analisaram os processos de segunda geração, análises de sensibilidade foram realizadas.

A Figura 4.12 apresenta a influência do aumento no investimento do sistema de cogeração no tempo de retorno do investimento dos processos de segunda geração. Este aumento no investimento está relacionado à adaptação da caldeira para queima da palha, em uma proporção maior que 15% da alimentação, e do bagaço com baixa umidade.



Legenda: Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

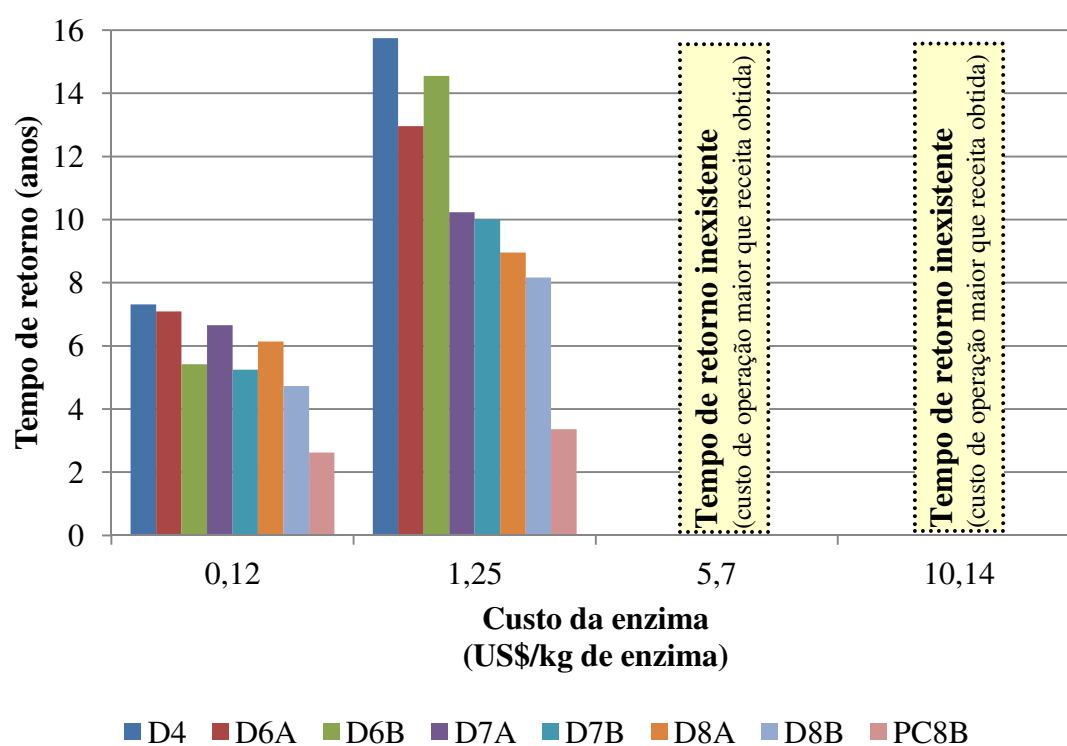
Figura 4.12 – Análise de sensibilidade em relação ao aumento no investimento do sistema de cogeração para os casos de produção de etanol de segunda geração

O aumento no investimento apresentou impacto significativo no tempo de retorno de investimento, chegando a elevar o tempo de retorno em mais de dois anos comparado o investimento inicial com o aumento de 60%. Com isso, verifica-se a necessidade de melhor avaliar este parâmetro para o apropriado estudo destes processos. Caso o aumento no investimento do sistema de cogeração chegue a 60%, os Casos 4, 6A, 7A e 8A apresentarão tempo de retorno muito alto e praticamente inviável do ponto de vista econômico.

Dentre os custos envolvidos no processo de segunda geração, o custo da enzima é um dos parâmetros mais difíceis de estipular visto que a produção industrial deste insumo ainda não existe. Analisando dados referentes ao custo deste insumo na literatura, ainda não existe um

consenso sobre o preço deste para uso em um processo larga escala. O Apêndice D apresenta uma discussão mais aprofundada sobre este tema.

A correta análise do preço da enzima utilizada no processo é de extrema importância para verificar a viabilidade do processo de segunda geração utilizado. Segundo Klein-Marcuschamer et al. (2012), o preço da enzima sendo utilizado como referência para diversos estudos se encontra muito abaixo do valor real de venda desta para um processo comercial. A Figura 4.13 mostra o impacto no tempo de retorno devido à variação no custo das enzimas.



Nota: sendo o valor de 0,12 US\$/ kg de enzima de acordo com o valor admitido por Dias (2011) e os demais valores admitidos de acordo com o estudo de Klein-Marcuschamer et al. (2012).

Legenda: Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Figura 4.13 – Análise de sensibilidade em relação ao preço da enzima para os casos de segunda geração estudados

O valor inicial de custo para este componente utilizado nas análises econômicas desta tese se baseou no custo apresentado por Dias (2011), de 0,12 US\$/kg de enzima. Todos os valores considerados para o custo da enzima utilizados nesta tese se referiram ao custo da enzima pura. O cálculo da quantidade de enzima utilizada no processo levou em consideração a atividade

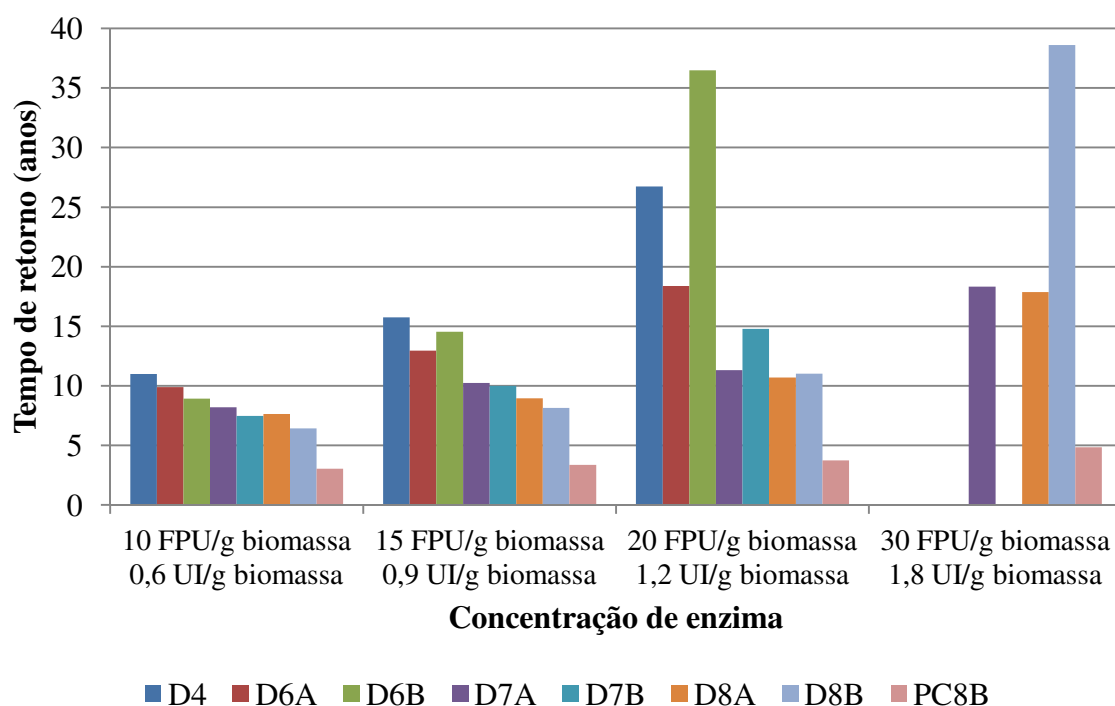
enzimática da enzima apresentada na Tabela 3.28 do Capítulo 3. O valor de custo da enzima 0,12 US\$/kg de enzima apresentou valores de tempo de retorno moderados a elevados para os casos envolvendo a destilaria autônoma, de 4,7 anos para o Caso 8B a 7,3 anos para o Caso 4. Entretanto, este valor se encontra baixo do que se espera de custo para a enzima celulase. O valor de 1,25 US\$/kg de enzima considera o custo da enzima como sendo igual ao custo da proteína mais barata disponível hoje: a proteína de soja (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). Com isso o tempo de retorno seria muito alto para os processos de segunda geração estudados, sendo praticamente inviável para os Casos 4 e 6. Para o processo representado no Caso 8B para a produção conjunta, os valores de custo da enzima de 0,12 e 1,25 US\$/kg de enzima, apresentaram valores de tempo de retorno baixos, em torno de 3 anos. Entretanto, estes valores se encontram abaixo do que se espera de custo de produção para a enzima celulase (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012).

Klein-Marcuschamer et al. (2012) estudaram o processo de produção da celulase e encontraram o custo de produção para enzima de 10,14 US\$/kg de enzima. Com esse valor, todos os processos estudados de produção de etanol de segunda geração são economicamente inviáveis, sendo o tempo de retorno inexistente devido o custo de operação ser maior que a receita obtida pelo processo. Mesmo analisando um valor médio entre o custo calculado para produção de enzima e o custo da proteína de soja, 5,70 US\$/kg de enzima, os processos não são economicamente inviáveis.

Diferentes estudos mostram o impacto do custo da enzima na IRR do processo de produção de etanol de primeira e segunda geração em uma destilaria autônoma (DIAS et al., 2011b; DIAS et al., 2011c; DIAS et al., 2012d; MACRELLI; MOGENSEN; ZACCHI, 2012). A comparação com estes estudos se torna difícil, visto que, o custo da enzima é apresentado por galão de etanol produzido e não pela massa de enzima. No estudo de Dias et al. (2011b), o maior valor estudado para o custo da enzima foi de 250 US\$/t, valor menor do que os estudados na análise de sensibilidade desta tese.

Uma maneira de amortizar este impacto econômico seria diminuir a quantidade de enzima utilizada no processo. Além disso, por se tratarem de processos de segunda geração diferentes, a concentração de enzima para realização da hidrólise em cada caso também não seria a mesma. Para todos os casos de segunda geração estudados, foi admitida a concentração de celulase de 15 FPU/g de biomassa (atividade enzimática 65 FPU/g) e concentração de β -glicosidase de 0,9 UI/g

de biomassa (atividade enzimática de 17 UI/g) (CARRASCO et al., 2010). Com isso, foram estudadas diferentes concentrações de enzima para avaliar o impacto deste fator na análise de viabilidade econômica (Figura 4.14). Para o estudo apresentado na Figura 4.14, admitiu-se o custo da enzima como sendo o preço da proteína de soja 1,25 US\$/kg de enzima.



Nota: Custo da enzima adotado para esta análise 1,25 US\$/kg de enzima; atividade da celulase 65 FPU/g e da β -glicosidase 17 UI/g (CARRASCO et al., 2010).

Legenda: Dn – caso número *n* estudado para a destilaria autônoma; PCn – caso número *n* estudado para a produção conjunta.

Figura 4.14 – Análise de sensibilidade em relação à concentração de enzima para os casos de segunda geração estudados

Com o aumento da concentração de enzimas na hidrólise, o tempo de retorno do investimento aumenta significativamente. Para os casos que demandam maior vazão de enzimas, como o Caso 6B, um pequeno aumento na concentração de enzimas resulta na inviabilidade econômica do processo. Para a maior concentração de enzimas estudada, todos os casos são inviáveis, sendo que, nos Casos 4, 6A, 6B e 7B, o custo operacional é mais alto que a receita obtida. No processo 8B estudado para a produção conjunta, o aumento na concentração de enzima eleva o tempo de retorno de baixo para moderado, em torno de 5 anos, ainda assim representando um processo viável.

Possivelmente, uma seleção correta do tipo de enzima para o material lignocelulósico estudado poderia implicar na diminuição da quantidade de enzimas utilizadas no processo sem a diminuição da conversão de celulose em açúcares fermentescíveis. Diminuindo a concentração para 10 FPU/g biomassa e 0,6 UI/g biomassa, os processos estudados para a destilaria autônoma, exceto pelo Caso 4, passam para uma faixa menor que 10 anos, porém aceitável de tempo de retorno. No entanto, espera-se que o custo das enzimas seja superior ao da proteína de soja, visto que esta é a proteína mais barata disponível no mercado. Portanto, mesmo utilizando baixas concentrações de enzima, utilizando as condições adotadas nesta tese espera-se um tempo de retorno alto para os investimentos estudados ou mesmo a inviabilidade econômica destes.

Outra forma de aumentar a atratividade econômica destes processos seria o aproveitamento dos resíduos para diversificação dos produtos oferecidos pela usina. Analisando a produção conjunta de açúcar e etanol integrada à produção de etanol de segunda geração (Caso 8B estudado para a produção conjunta), ao se adicionar um novo produto comercializável, o açúcar, tem-se uma diminuição significativa no tempo de retorno quando comparado ao Caso 8B. Ainda que o aumento da produção de etanol não possa se apoiar somente no aumento da produção de açúcar, devido ao risco da expansão na produção gerar uma oferta de açúcar maior que a demanda comercial deste produto, este resultado aponta para o benefício de produzir produtos de maior valor agregado conjuntamente à produção de etanol de segunda geração. Esta diversificação de produtos poderia incluir a venda da corrente rica em xilose, ou a geração de biogás a partir desta corrente, para venda ou consumo próprio. Outros possíveis produtos seriam a extração de compostos de alto valor agregado da torta de filtro, o aproveitamento da vinhaça para produção de biogás ou gás de síntese, entre outros, propondo uma biorrefinaria da cana de açúcar.

Para todos os casos estudados considerou-se o preço de venda do etanol como o preço pago pelo mercado no ano de 2011 por este produto, 0,72 US\$/L (UNICA, 2012b). Entretanto, existe a possibilidade de se vender o etanol celulósico a um valor mais alto. Com isso, os processos de segunda geração teriam outra perspectiva econômica, podendo apresentar um cenário mais otimista frente aos processos de segunda geração. Diferentes estudos apresentam o impacto econômico positivo do aumento no valor de venda do etanol considerando os processos de produção de etanol de primeira e segunda geração integrados (DIAS et al., 2011c; DIAS et al., 2012d; MACRELLI; MOGENSEN; ZACCHI, 2012).

Segundo Stephen, Mabee e Saddler (2012), a competitividade dos processos de segunda geração depende da redução de custos. Os autores calcularam o valor de custo do etanol lignocelulósico produzido a partir das folhas do milho como sendo 0,90 US\$ /L, esse valor é de 250% a 300% maior que o etanol de primeira geração produzido a partir do milho ou da cana de açúcar. Os principais fatores que contribuíram para este custo foram os custos de matéria prima, enzimas e capital. Assim como discutido nesta tese, os autores debatem a importância de se reduzir a quantidade de enzimas, aumentando a atividade e reduzindo o custo destas. Os autores também colocam a venda de co-produtos como uma alternativa para aumentar a atratividade econômica dos processos de segunda geração. O uso da fração-P como matéria prima para o processo também vai ao encontro das diretrizes propostas por estes autores, visto que, esta é obtida facilmente na própria usina, além de possibilitar processos mais simples de produção de etanol com maiores conversões na etapa de hidrólise, permitindo um menor custo investimento.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

Diante deste trabalho verifica-se que os processos convencionais de produção de açúcar e etanol de primeira geração podem se beneficiar ao utilizar ferramentas de integração energética para minimizar o consumo de vapor, disponibilizando uma maior quantidade de bagaço para outros fins.

O uso do bagaço excedente, em conjunto com a palha, como combustível em um sistema de cogeração com a instalação de uma turbina de condensação, permitiu o aumento da eletricidade disponível. Este aumento foi de 156% quando utilizado palha em quantidades praticadas por algumas usinas (15% da vazão de alimentação da caldeira), e de 244% quando utilizada uma maior quantidade de palha (26% da vazão de alimentação da caldeira). O uso do bagaço para processos de segunda geração permitiu não só o aumento da produção de etanol como também aumentou a eletricidade disponível nas usinas. Este foi de 40% ou 70% em relação a estilaria autônoma, dependendo do processo de segunda geração adotado. O melhor caso estudado em relação à produção de etanol de segunda geração usando bagaço como matéria prima se deu para o pré-tratamento LHW seguido pela hidrólise enzimática, esta configuração apresentou aumento de 19% na produção de etanol comparado ao processo convencional.

O melhor caso apresentado para produção de etanol a partir da fração-P também considerou o pré-tratamento LHW seguido pela hidrólise enzimática. Neste, foi possível aumentar em 18% a produção de etanol em comparação com a destilaria autônoma, produzindo apenas 30% a menos de eletricidade disponível que o melhor caso de modificações no sistema de cogeração. O uso da fração-P para processos de segunda geração configurou processos mais atrativos em relação ao uso do bagaço completo. O uso da fração-P favorece um melhor aproveitamento do potencial energético do bagaço, por produzir uma maior quantidade de etanol por massa de material lignocelulósico utilizado no processo de segunda geração, cerca de 2,9 vezes mais ao comparar o melhor caso estudado para a fração-P com o melhor caso para o bagaço completo. Além disso, uma maior quantidade de energia elétrica é produzida devido ao uso do material seco na caldeira, cerca de 71% a mais comparando novamente os melhores casos estudados para produção de etanol a partir da fração-P e do bagaço. Pode-se também citar as

facilidades operacionais do processo quando adotado este material por se tratar de um material particulado mais uniforme, de fácil transporte e manuseio.

Os melhores casos estudados para a destilaria autônoma foram analisados para a produção conjunta de açúcar e etanol. A instalação de uma turbina de condensação no sistema de cogeração utilizando também a palha como combustível (vazão de 26% da alimentação) aumentou em 222% a produção de eletricidade, e o uso da fração-P no processo de segunda geração possibilitou o aumento de 31% na produção de etanol.

A captação de água, apesar de se situar a cima do permitindo para os processos estudados, não se apresentou como um fator limitante para instalação destes. É possível diminuir a captação para níveis aceitáveis pela Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo considerando o reaproveitamento de parte da água contida na vinhaça, utilizando um evaporador múltiplo efeito, e aquela proveniente da água de lavagem do pré-tratamento nos processos de segunda geração. Com a consideração destas tecnologias, foi possível diminuir a captação de água nos processos para níveis entre 0,5 a 1 m³/t de cana.

A análise econômica mostrou que é possível aumentar a lucratividade dos processos convencionais, a longo prazo, com modificações no sistema de cogeração resultando em pequena alteração no tempo de retorno do investimento. Os processos convencionais apresentaram tempo de retorno de 4,4 anos para a destilaria autônoma e 2,1 anos para a produção conjunta. O uso do bagaço excedente, de 50% da palha disponível no campo e de turbinas de condensação no sistema de cogeração se apresentam como o conjunto de modificações no sistema de cogeração mais atrativo para investimento, com diferença de 2 a 4 meses do respectivo processo convencional estudado. O uso da fração-P para produção de etanol de segunda geração, tendo como pré-tratamento LHW e adotando maiores parâmetros de separação da fração-P e conversão, se apresenta igualmente atrativo do ponto de vista econômico quando utilizado custo baixo para as enzimas. Esta configuração apresentou tempo de retorno do investimento próximo aos melhores casos de modificações no sistema de cogeração, entretanto VPL 21% maior e IRR 1% menor para este caso estudado para a destilaria autônoma e VPL 2% maior e IRR 10% menor para a produção conjunta. Isto demonstra que o melhor caso para a produção de etanol, com as configurações adotadas terá maior lucratividade a longo prazo, mas que as modificações no sistema de cogeração representam um melhor investimento a curto prazo. Entretanto, deve-se levar em consideração que as modificações propostas para o sistema de cogeração configuram

uma tecnologia mais madura e disponível no mercado atualmente. Mesmo havendo a necessidade de adaptação da caldeira para queima de uma maior quantidade de palha, esta tecnologia já se encontra disponível visto que materiais diversos como palha de arroz são utilizados em caldeiras. Desta forma, considerando uma decisão iminente de investimento seria mais seguro investir apenas no aumento da produção de energia elétrica.

O investimento em processos de segunda geração possivelmente configura um futuro cenário estratégico, visto que alguns problemas operacionais e de custo ainda devem ser solucionados para tornar a hidrólise enzimática um processo comercial viável. Baseando-se nos resultados desta tese, o custo da enzima se mostra um dos fatores econômicos limitantes para a viabilidade do processo para as configurações adotadas. Nos casos estudados, os processos se tornam inviáveis economicamente quando utilizado o valor de custo de 10,14 US\$/kg de enzima, valor encontrado na literatura para custo de produção da enzima celulase. Mesmo equiparando o custo da enzima ao custo da proteína mais barata, a proteína de soja, 1,25 US\$/kg, o tempo de retorno para os processos de segunda geração se encontram relativamente altos, de 8 a 16 anos para os casos estudados para a destilaria autônoma. Uma alternativa para amortizar o impacto negativo do custo das enzimas poderia ser a diminuição da quantidade de enzima utilizada no processo, com isso foi possível reduzir em média 25% o tempo de retorno dos processos considerando o custo de 1,25 US\$/kg.

Analisando mais especificamente os casos estudados para a produção conjunta verifica-se que o impacto do custo da enzima para o processo de segunda geração é bem menor do que para a destilaria autônoma. Com o custo de 1,25 US\$/kg o tempo de retorno do processo ainda é considerado baixo, passando de 2,6 anos para 3,4 anos. Ainda que o aumento da produção de etanol não possa contar com o aumento em igual escala da produção de açúcar, pois possivelmente a oferta de açúcar poderá ultrapassar a demanda, fica evidente o impacto positivo que a diversificação de produtos oferecidos pela usina tem na viabilidade dos processos de segunda geração. Esta diversificação poderia incluir a produção de diferentes produtos a produção de biogás, gás de síntese, extratos de alto valor agregado, entre outros. Isto demonstra, portanto, que a solução para a viabilidade econômica para uma futura comercialização do etanol de segunda geração vai ao encontro das diversas pesquisas realizadas no país, que propõem a produção de diferentes produtos a partir da cadeia produtiva da cana de açúcar compondo uma biorrefinaria da cana de açúcar.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros se destacam:

- o estudo da operação dos processos estudados nesta tese na entressafra, possivelmente utilizando outras biomassas como sorgo, analisando o impacto do aumento do período produtivo no tempo de retorno e na lucratividade dos investimentos.
- o estudo da diversificação de produtos oferecidos pela usina, analisando o impacto na viabilidade econômica do processo de produção de etanol, propondo uma biorrefinaria da cana de açúcar.
- o uso de ferramentas de otimização multiobjetivo a fim de avaliar o impacto energético, ambiental e econômico dos processos estudados nesta tese, propondo condições otimizadas para o melhor processo.
- análise de tecnologias para captação zero de água nos processos estudados nesta tese e o impacto destas no consumo de energia do processo e na viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASHAR, M.E.E.; ELNASHAIE, S.S.E.H. Dynamic and chaotic behavior of periodically forced fermentors for bioethanol production. **Chemical Engineering Science**, v.65, n. 16, p. 4894-4905, August 2010.

ABRAMO, V. Dedini: Veterana inovadora. **Revista TN Petróleo**, edição 61, n. 61, p. 138-140, jul/ago 2008

ACENSO, J. R.; MOURA, A. **Geração de receita na entressafra: eletricidade & desidratação**. Dedini – Indústria de base, SIMTEC 2010. Disponível em: http://www.codistil.com.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=105&Itemid=40&lang=pt. Acesso em: 10 de Setembro de 2012.

ADEN, A. et al. **Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover**. National Renewable Energy Laboratory (NREL), EUA, 2002. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/32438.pdf>. Acesso em: 30 de Julho de 2010.

AGBOR, V.B. et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 6, p. 675–685, November–December 2011.

ALBARELLI, J. Q.; ENSINAS, A. V.; SILVA, M. A. Novo panorama do gerenciamento da água na produção de etanol com a adição do processo de segunda geração. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, XIX, 2012, Búsios. Búsios, 2012.

ALBARELLI, J.Q. et al. Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 343-351, October 2011

ALMEIDA, E. **Estudo da separação pneumática de frações de bagaço de cana e sua influência na hidrólise enzimática**. 2012. 133f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

ALVES, M. **Estudo de sistemas de cogeração em usinas de açúcar e álcool, com utilização do bagaço e palha da cana**. 2011. 133f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

ANDRADE, R.R. et al. Study of kinetic parameters in a mechanistic model for bioethanol production through a screening technique and optimization. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 32, n. 5, p. 673-680, August 2009.

ANDREOLI, C.; SOUZA, S. P. Cana-de-açúcar: a melhor alternativa para conversão da energia solar e fóssil em etanol. In: Conferência Internacional de AgroEnergia, dezembro de 2006, Londrina, PR. **Conferência Internacional de AgroEnergia**, dezembro de 2006, Londrina, PR. Disponível em: http://ecen.com/eee59/eee59p/cana_melhor_conversorl.htm

ANEEL, **4º Leilão de Energia de Reserva, Edital 03/2011**. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/editais_geracao/documentos/Resultado_4LER.pdf. Acesso em: 30 de Junho de 2012.

ANFAVEA. **Anuário da indústria automobilística brasileira**. São Paulo: Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. 2012. 158 p.

ANUÁRIO DA CANA **Brazilian sugar and ethanol guide**, Procana: São Paulo, 2011. 432p.

ASPEN Plus, **Aspen plus user guide**, Aspen Technology: February, 2000. Disponível em: <http://web.ist.utl.pt/ist11038/acad/Aspen/AspUserGuide10.pdf>. Acesso em: 02 de Fevereiro de 2010.

ASPENTECH. **Aspen Plus**, Users Manual v. 7.2. 2010.

ATALA, D.I.P. et al. Kinetics of ethanol fermentation with high biomass concentration considering the effect of temperature. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 91-93, n. 1-9, p. 353-365, September 2001.

AZANIA, A.A.P.M. et al. Germinação de sementes de *Sida rhombifolia* e *Brachiaria decumbens* influenciada por vinhaça, flegmaça e óleo de fúsel. **Planta daninha**, vol. 21, n. 3, Sept./Dec. 2003.

BATISTA, F.R.M., et al. Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. **Computers and Chemical Engineering**, n. 46 , p. 1-16, November 2012.

BAUDEL, H. M. **Hidrólise para Produção de Etanol**. Workshop tecnológico sobre hidrólise de materiais lignocelulósicos, 2006. Disponível em: http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_2_Henrique_Baudel.pdf. Acessado em: 30 de Junho de 2012.

BESSA, L.C.B.A.; BATISTA, F.R.M.; MEIRELLES, A.J.A. Double-effect integration of multicomponent alcoholic distillation columns. **Energy**, n. 45, v.1, p. 603-612, September 2012.

BORLINI, M.C. et al. Cerâmica com cinza de bagaço de cana de açúcar: avaliação da influência da cinza e da sua granulometria nas propriedades físicas e mecânicas. In: CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, n 17º, Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. **17º CBECIMat**, Foz do Iguaçu, PR, Novembro de 2006.

BRO, C. et al. In silico aided metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for improved bioethanol production. **Metabolic Engineering**, v. 8, n. 2, p. 102-111, March 2006.

BUBNIK, Z.; KADLEC, P.; URBAN, D.; BRUHNS, M. Solutions of pure saccharides. In.: BUBNIK, Z. et al. **Sugar Technologists Manual**, 8th ed. Berlin: Bartens, Grafische Kunstanstalt & Verlag Jos., 1995. p. 124-145.

CADOCHÉ, L.; LÓPEZ, G.D. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. **Biological Wastes**, v. 30, n. 2, p. 153-157, 1989.

CARDONA, C.A.; QUINTERO, J.A.; PAZ, I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4754-4766, July 2010.

CARDONA, C.A.; SÁNCHEZ, O.J. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. **Energy**, v. 31, n. 13, p. 2447-2459, October 2006.

CARDONA, C.A.; SÁNCHEZ, O.J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2415-2457, September 2007.

CARRASCO, C. et al. SO₂ catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 46, n. 2, p. 64-73, February 2010.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, 181-188, 2010.

CAVALETT, O. et al. Environmental and economic assessment of bioethanol, sugar and bioelectricity production from sugarcane. **Chemical Engineering Transactions**, n. 25, p. 1007-1012, November 2011.

CEPCI. **Chemical Engineering Process Cost Index**. 2012.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Câmara ambiental do setor sucroalcooleiro**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/cas-em-atividade/56-camara-ambiental-do-setor-sucroalcooleiro>. Acesso em: 10 de Setembro de 2012.

CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, M.F. **Uso de água na produção de etanol de cana de açúcar**. 2010. 178 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

CONAB, **Safras**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/>. Acesso em: 30 de Setembro de 2012.

CONVERTI, A. et al. Investigation on the transient conditions of a rotating biological contactor for bioethanol production. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 20, n. 4, p. 401-406, 2006.

COPERSUCAR, **Álcool**. Disponível em: <http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/alcool.asp>. Acesso em: 10 de Agosto de 2010.

CORAUCCI NETO, D. **Processo tecnológico para reciclagem da vinhaça e CO₂ proveniente da queima do bagaço em destilarias de álcool e usinas de açúcar através do cultivo algal**. BR n. PI0706144-7. 06 jul. 2007, 03 mar. 2009 Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/processo-tecnologico-para-reciclagem-da-vinhaca-e-co2-proveniente-da-queima-do-bagaco-193105.html>

CORRÊA NETO, V.; RAMON, D. **Análise de opções tecnológicas para projetos de co-geração no setor sucro-alcooleiro**. Disponível em: http://www.nuca.ie.ufrj.br/infosucro/biblioteca/bim_CorreaNeto_OpcoesCogeracao.pdf. Acesso em: 06 de Dezembro de 2010.

CORRÊA, J.L.G. **Discussão de parâmetros de projeto de secadores ciclônicos**. 2003. 189 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v.2, n. 2, 1992.

CTC. **Análise composicional do bagaço**. Disponível em: http://www.ctcanavieira.com.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=371&Itemid=1326. Acesso em: 27 de Agosto de 2010.

CTC. **Produção de álcool: pesquisa e desenvolvimento**. Disponível em: http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf/Tema%205%20-%20Producao%20e%20Uso%20do%20Etanol%20como%20Combustivel/ProducaoAlcool.PDF. Acesso em: 20 de Março de 2013.

CUNHA, L.R.E.; PELOSO, E.R. **Fábrica compacta de açúcar produção de 36.000 sc/dia com cozimento contínuo Simtec**. Disponível em: www.procknor.com.br. Acesso em: 23 de Agosto de 2012

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 366-378, January 2011.

DEDINI. **Co-geração impulsiona vendas da Dedini**. Disponível em: <http://www.dedini.com.br/pt/pdf/informativo%2021.pdf>. 2007. Acesso em: 10 de Junho de 2010b.

DEDINI. **Peneira molecular**. Disponível em: http://www.dedini.com.br/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=97&Itemid=40&lang=pt. Acesso em: 04 de Setembro de 2010a.

DEDINI. **Produtos: difusor modular Dedini/ Bosch**. Disponível em: <http://www.rgd.com.br/pt/difusor.html>. Acesso em: 30 de Julho de 2010c.

DIAS, M. O. S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. 2011. 277 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

DIAS, M.O.S. et al. Evaluation of different cogeneration systems in first and second generation ethanol production from sugarcane. **Computer Aided Chemical Engineering**, v.30, p. 172-176, June 2012b.

DIAS, M.O.S. et al. Improving bioethanol production - Comparison between extractive and low temperature fermentation. **Applied Energy**, v. 98, p. 548-555, October 2012a.

DIAS, M.O.S. et al. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 246-252, July 2012c.

DIAS, M.O.S. et al. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. **Bioresource Technology**, v. 103, n.1, p. 152-161, January 2012d.

DIAS, M.O.S. et al. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1206-1216, September 2009a.

DIAS, M.O.S. et al. Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production? **Bioresource Technology**, v.102, n.19, p. 8964-8971, October 2011c.

DIAS, M.O.S. et al. Simulation of bioethanol production from sugarcane juice and bagasse. In.: World Congress of Chemical Engineering, 8., 2009, Montreal. **Proceedings 8th World Congress of Chemical Engineering**. Montreal, 2009b

DIAS, M.O.S. et al. Simulation of ethanol production from sugarcane in Brazil: Economic study of an autonomous distillery. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 28, n. C, p. 733-738, 2010.

DIAS, M.O.S. et al. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: Comparison between different biomass pretreatment methods. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 38, n. 8, p. 955-966, September 2011b.

DIAS, M.O.S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. 2008. 282 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

DIAS, M.O.S., et al. Improving bioethanol production from sugarcane: Evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3691-3703, June 2011a.

EIJSSBERG, R. **The design and economic analysis of a modern bio-ethanol factory located in Brazil**. 2006. 98 f. Master Thesis – Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2006.

ELIA NETO, A. et al. **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética**. Brasília: Agência Nacional de Águas (ANA), 2009.

EMBRAPA. **Pós-produção processamento da cana de açúcar: extração**. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_103_22122006154841.html. Acesso em: 05 de março de 2010.

ENSINAS, A.V. et al. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 11, p. 2978-2987, November 2007.

ENSINAS, A.V. et al. Reduction of irreversibility generation in sugar and ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 680-688, May 2009.

ENSINAS, A.V. **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**. 2008. 229 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

ERNESTO, V.A.R.T., et al. Thermal characterization of lignocellulosic residue from different sugarcane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 97, v. 2, p. 653-656, 2009.

FERNANDES, D. C. **Processo de geração de vapor, energia, água e fertilizante à partir da vinhaça**. Br n. PI0809055-6A2. 07 out. 2008, 19 out. 2010. Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/processo-de-geracao-de-vapor-energia-agua-e-fertilizante-a-partir-da-vinhaca-237398.html>

FERREIRA, L.F.R. et al. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotussajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 132-137, 2011.

FONSECA, N. A. A. **Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol – água**. 2011. 155f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

FRANCO, F. N. **Alguns parâmetros de desempenho operacional de um sistema de recolhimento de palhito de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) a granel**. 2003. 126 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2003.

FURLAN, F.F. et al. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. **Computers and Chemical Engineering**, v.43, p. 1-9, August 2012.

GARLOCK, R.J. et al. Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. **Bioresource Technology**, n. 102, v. 24, p. 11063-11071, December 2011.

GHOSH, A.M.; BALAKRISHNAN, M. Pilot demonstration of sugarcane juice ultrafiltration in an Indian sugar factory. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 2, p. 143-150, June 2003.

GHOSH, K.; RAMACHANDRAN, K.B. Analysis of the effect of in situ product removal on the stability and performance of a continuous bioreactor with cell separator for ethanol production. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 285-296, 2007.

GIL, G.H.; JONES, W.J.; TORNABENE, T.G. Continuous ethanol production in a two-stage, immobilized/suspended-cell bioreactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 13, n. 5, p. 390-399, May 1991.

GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A.; WYMAN, C.E. Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: Economic trade-offs in the context of North China. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 9, p. 985-1002, June 2005.

GOMES, M.T.M.S.; EÇA, K.S.; VIOTTO, L.A. Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração com membranas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, n. 6, p. 633-638, Junho 2011.

GOMIDE, D. **Processo para aproveitamento de créditos de carbono utilizando biodigestores em usina de álcool e/ou açúcar**. Br n. PI0504249-6. 29 nov.2005, 29 nov.2005. Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/processo-para-aproveitamento-de-creditos-de-carbono-utilizando-biodigestores-em-usina-157343.html>

GRAALBIO. **GraalBio anuncia primeira planta de etanol lignocelulósico do Hemisfério Sul**. Disponível em: http://graalbio.com/graalbio/wp-content/uploads/2012/05/Primeira_planta_de_etanol_celulosico.pdf. Acesso em: 14 de Agosto de 2012.

GRISI, E.F.; YUSTA, J.M.; KHODR, H.M. A short-term scheduling for the optimal operation of Biorefineries. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 447-456, January 2011.

GU, Z. et al. Retrofitting of a distillery based on process synthesis. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 2, p. 335-343, February 2007.

GUPTA, N.; TRIPATHI, S.; BALOMAJUMDER, C. Characterization of pressmud: A sugar industry waste. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 389-394, January 2011.

GURGEL, L. V. A.. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: Estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. 315 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010.

HAMELINCK, C.N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A.P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 4, p. 384–410, April 2005.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 2009. 148 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2009.

HERNÁNDEZ-SALAS, J.M. et al. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. **Bioresource Technology**, v. 100, n.3, p. 1238-1245, February 2009.

HOCH, P.M.; ESPINOSA, J. Conceptual design and simulation tools applied to the evolutionary optimization of a bioethanol purification plant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 19, p. 7381-7389, October 2008.

HOFSETZ, K.; SILVA, M.A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 564-573, November 2012.

HONORATO, D. et al. Dynamic modelling, simulation and optimization of an extractive continuous alcoholic fermentation process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, n. 2, p. 176-182, February 1999.

HUANG, H.-J. et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 1-21, August 2008.

INDEX MUNDI. **Preço diário da soja**. Disponível em: <http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=soja>. Acesso em: 06 de Dezembro de 2012.

JAIN, R.K. et al. Bioethanol from bagasse pith a lignocellulosic waste biomass from paper / sugar industry. **IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association**, v. 23, n. 1, p. 169-17, 2011.

JESUS, C.D.F. **Validação da simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização da produção de açúcar com dados obtidos em plantas industriais**. 2004. 155 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2004.

JÓNSDÓTTIR, S.Ó.; COOKE, S.A.; MACEDO, E.A. Modeling and measurements of solid-liquid and vapor-liquid equilibria of polyols and carbohydrates in aqueous solution. **Carbohydrate Research**, v. 337, n. 17, p. 1563-1571, September 2002.

JORGE, L.M.M. et al. Simulation and analysis of a sugarcane juice evaporation system. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, p. 351-359, August 2010.

JUNQUEIRA, T. L. **Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência**. 2010. 165 f. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

JUNQUEIRA, T.L. et al. Economic and environmental assessment of integrated 1st and 2nd generation sugarcane bioethanol production evaluating different 2nd generation process alternatives. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 30, p. 177-181, June 2012.

JUNQUEIRA, T.L. et al. Simulation and optimization of the continuous vacuum extractive fermentation for bioethanol production and evaluation of the influence on distillation process. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 26, p. 827-832, 2009a.

JUNQUEIRA, T.L. et al. Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 27, n. C, p. 1143-1148, 2009b.

JUNQUEIRA, T.L.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W. Simulation of distillation process in the bioethanol production using nonequilibrium stage model. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 27, n. C, p. 735-740, 2009.

KELLER, F.A.; HAMILTON, J.E.; NGUYEN, Q.A. Microbial pretreatment of biomass: potential for reducing severity of thermochemical biomass pretreatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 105, n. 1-3, p. 27-42, March 2003.

KEMP, I. C. **Pinch analysis and process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy**. Oxford: Elsevier Ltd., 2007. 415 p.

KIM, K.H. et al. Applicability of sub- and supercritical water hydrolysis of woody biomass to produce monomeric sugars for cellulosic bioethanol fermentation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 918-922, November 2010.

KIM, K.H. et al. Continuous countercurrent extraction of hemicellulose from pretreated wood residues. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 91-93, n. 1-9, Pages 253-267, March, 2001.

KIM, Y. et al. Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass. **Methods in Molecular Biology**, v. 581, p. 93-102, 2009.

KIM, Y.; MOSIER, N.S.; LADISCH, M.R. Enzymatic digestion of liquid hot water pretreated hybrid poplar. **Biotechnology Progress**, v. 25, n. 2, p. 340-348, March, 2009.

KLEIN-MARCUSCHAMER, D., et al. The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels. **Biotechnology and Bioengineering**, v.109, n.4, p. 1083-1087, April 2012.

LAMONICA, H. M. **Geração de eletricidade a partir da biomassa da cana-de-açúcar**. CTC. Rio de Janeiro, 24 de novembro de 2005. Disponível em: http://www.inee.org.br/downloads/eventos/Geracao_EE_Biomassa_Cana_Lamonica_BNDES_2005.pdf Acesso em: 10 de junho de 2010

LE MAGUER, M. Thermodynamics and vapour-liquid equilibria. In.: Schwartzberg, H.G.; Hartel, R.W. Ed. **Physical Chemistry of Foods**, New York: Marcel Dekker, 1992. p. 1-45

LEE, Y.Y.; WU, Z.; TORGET, R.W. Modeling of countercurrent shrinking-bed reactor in dilute-acid total-hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 71, n. 1, p. 29-39, January 2000.

LEIBBRANDT, N.H.; KNOETZE, J.H.; GÖRGENS, J.F. Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: an energy balance perspective. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2117–2126, May 2011.

LEITE, R.C.C. (Coord.) **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**, Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009. 536 p.

LEWIS, A.E. et al. Thermodynamic simulation and evaluation of sugar refinery evaporators using a steady state modelling approach. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 14-15, p. 2180-2186, October 2010.

LIMA, U.A.; BASSO, L.C.; AMORIN, H.V. Ed. **Biotecnologia Industrial**, v. 3. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001.

LINNHOF, B. et al. **User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy**, 1st ed. Rugby: IChemE, 1982. 247 p.

LOHREY, C.; KOCHERGIN, V. Biodiesel production from microalgae: Co-location with sugar mills. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 76-82, 2012.

LUZ, T.P.A. et al. Avaliação termodinâmica e termoeconômica do aproveitamento energético da vinhaça num sistema de cogeração de energia de uma usina sucroalcooleira. In.: Brazilian Conference on Dynamics, Control and their Applications, 9., 2010, Rio Claro. **Proceedings 9th Brazilian Conference on Dynamics, Control and their Applications**. Rio Claro, 2010.

MACEDO, I. de C. (Org.). **A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade**. São Paulo: Verlendis & Vertecchia, p. 68, 2007.

MACEDO, I.C.; VERDE LEAL, M.R.L.; HASSUANI, S.J. Sugarcane residues for power generation in the sugar/ethanol mills in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, v. 5, n. 1, p. 77-82, March 2001.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v.5, n. 22, p. 1-18, 2012.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

MARGEOT, A. et al. New improvements for lignocellulosic ethanol. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 20, n. 3, p. 372-380, June 2009.

MARTÍN, C.; KLINKE, H.B.; THOMSEN, A.B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 3, p. 426-432, February 2007.

MARTIN, C.; MARCET, M.; THOMSEN, A.B. Comparison between wet oxidation and steam explosion as pretreatment methods for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **BioResources**, v. 3, n.3, p. 670-683, 2008.

MARTÍN, M.A. et al. Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 7, p. 699-706, February 2002.

MEIRELLES, A.J.A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: FAPESP. Workshop do projeto diretrizes de políticas públicas para a agroindústria canavieira do estado de são paulo: produção de etanol . Lorena, 2006. Disponível em: <<http://www.apta.sp.gov.br/cana/>>. Acesso em: 10 Junho de 2010.

MODESTO, M.; NEBRA, S.A.; ZEMP, R.J. Improving the ethanol production from sugar cane biomass. In.: Biennial ASME Conference on Engineering Systems Design and Analysis, 8., 2006, Torino. **Proceedings 8th Biennial ASME Conference on Engineering Systems Design and Analysis**. Torino, 2006.

MODESTO, M.; ZEMP, R.J.; NEBRA, S.A. Ethanol production from sugar cane: Assessing the possibilities of improving energy efficiency through exergetic cost analysis. **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n. 4, p. 272-281, March 2009.

MOSQUEIRA-SALAZAR, K.J. **Uso de água e análise exergética na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar**. 2012. 197 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

MULDER, M.H.V. et al. Ethanol-water separation by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 16, n. C, p. 269-284, 1983.

MUNROE, JH. Fermentation. In: HARDWICK, W.A. **Handbook of brewing**. New York: Marcel Dekker, 1994. p.323-353.

NAVARRO, A.R.; SEPULVEDA, M.C.; RUBIO, M.C. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Waste Management**, v. 20, p. 581-585, 2000.

NEVES, M.A. et al. State of the art and future trends in bioethanol production. Dynamic Biochemistry, **Process Biotechnology and Molecular Biology**, Global Science Books, 2007.

NOLASCO-JUNIOR, J. **Desenvolvimento de processo térmico otimizado para mosto de caldo de cana na fermentação alcoólica**. 2005. 181p. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

O'LEARY, G. J. A review of three sugarcane simulation models with respect to their prediction of sucrose yield. **Field Crops Research**, v. 68, n. 2, p. 97-111, October 2000.

OGEDA, T.L.; PETRI, D.F.S. Hidrólise enzimática de biomassa, **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, Julho 2010.

OJEDA, K.; KAFAROV, V. Exergy analysis of enzymatic hydrolysis reactors for transformation of lignocellulosic biomass to bioethanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, n. 1-3, p. 390-395, November 2009.

OLIVEIRA, M. **Opção produtiva: Sorgo é plantado para produzir etanol na entressafra de cana**. Revista FAPESP, n. 193, p. 62-65, Março 2012.

PALACIOS-BERECHE, R. **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar**. 2011. 287 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A.; NEBRA, S.A. Energy consumption in ethanol production by enzymatic hydrolysis - The integration with the conventional process using pinch analysis. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 1189-1194, 2011.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: Sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 69-80, April 2000.

PARAZZI, C. **Matérias primas da fermentação etanólica**. Disponível em: <http://www.cca.ufscar.br/~vico/Materias%20primas%20da%20fermentacao%20etanolica.pdf> . Acesso em: 20 de Outubro de 2012.

PAULO, C.I.; SOLEDAD DIAZ, M.; BRIGNOLE, E.A. Energy consumption minimization in bioethanol dehydration with supercritical fluids. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 27, n. C, p.1833-1838, 2009.

PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R. **Uso de biocombustível da pirolise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto**. 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

PELLEGRINI, L.F. **Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade**. 2009. 350 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo, SP, 2009.

PELLEGRINI, L.F.; OLIVEIRA JÚNIOR, S.; BURBANO, J.C. Supercritical steam cycles and biomass integrated gasification combined cycles for sugarcane Mills. **Energy**, v. 35, n. 2, p. 1172-1180, February 2010.

PERES, A.M.; MACEDO, E.A. A modified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugars. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, n. 1-2, p. 47-74, December 1997.

PEROZIN, D. **Modelagem termodinâmica de soluções aquosas de açúcares**. 2003. 76 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PFEFFER, M. et al. Analysis and decrease of the energy demand of bioethanol-production by process integration. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, n. 16, p. 2657-2664, November 2007.

PICCOLO, C.; BEZZO, F. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 478-491, March 2009.

PIPPPO, W. A. et al. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: current situation and environmental aspects. **Waste and Biomass Valorization**, v.2, n.1, p.1-16, 2011.

RAM, J.R.; BANERJEE, R. Energy and cogeneration targeting for a sugar factory. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, n. 12, p. 1567-1575, August 2003.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 2007. 768 p.

RENMATIX. **Plantrose™ Process**. Disponível em: <http://renmatix.com/>. Acesso em: 20 de Novembro de 2011.

RIBEIRO, A.L.A. **Dimensionamento básico dos principais equipamentos de uma unidade produtora de etanol de primeira geração e estimativa preliminar dos custos**. 2011.99 f.

Trabalho de conclusão de curso - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

ROMÃO JÚNIOR, R. A. **Análise da viabilidade do aproveitamento da palha da cana de açúcar para cogeração de energia numa usina sucroalcooleira**. 2009. 162f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 2009.

ROSSELL, C. E. V. **Produção de Etanol de Cana-de-açúcar, qualidade da matéria-prima**. In.: I Workshop Tecnológico sobre Produção de Etanol. Disponível em: http://www.inovacao.unicamp.br/etanol/report/workshop-etanol_carlos-rossell.pdf, Acesso em: 23 de Agosto de 2012a.

ROSSELL, C.E.V. **Evolução tecnológica da produção de etanol**. Expectativas futuras: Destilarias otimizadas, Etanol da Hidrólise de Bagaço. Disponível em: http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/60_sbpc_evolucao_tecnologica_da_producao_etanol_futuro_rossell.pdf. Acesso em: 30 de Junho de 2012b.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, June 2010.

SALLA, D.A. et al. Avaliação energética da produção de etanol utilizando como matéria-prima a cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n.8, p.2516-2520, Novembro 2009.

SALOMON, K.R.; LORA, E.E.S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1101-1107, September 2009.

SANTANA, V.S.; MACHADO, N.R.C.F. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 606-610, April-June 2008.

SÃO FERNANDO. **Açúcar e álcool**. Disponível em: http://www.usinasaofernando.com.br/conteudo_site.asp?tipoID=2. Acesso em: 04 de Dezembro de 2012.

SCHACHT, C.; ZETZL, C.; BRUNNER, G. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 3, p. 299-321, October 2008.

SEABRA, J.E.A. Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil. 2008. 274 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas - Campinas, SP, 2008.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE (SMA). Define as diretrizes técnicas para o licenciamento de empreendimentos do setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo. **Resolução n. 88**, de 19 de dezembro de 2008. Disponível em:

<http://www.ambiente.sp.gov.br/legislacao/estadual/resolucoes/2008-ResSMA88.pdf>. Acesso em: 30 de Junho de 2012a.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE (SMA). **Zoneamento Agroambiental para o Setor Sucroalcooleiro**. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/zoneamento-agroambiental/> Acesso em: 30 de Junho de 2012b.

SEEMANN, F. Energy reduction in distillation for bioethanol plants. **International Sugar Journal**, v. 105, n. 1257, p. 420-423, September 2003.

SERMATEC. **Etanol**. Disponível em: http://media.sermatec.com.br/uploads/produtos_arquivo/1_catalogo_sermateczanini_etanol2012.pdf. Acesso em: 20 de Outubro de 2012.

SERMATEC. **Produto: Caldeira de leito fluidizado**. Disponível em: http://www.sermatec.com.br/por/noticias_show.php?cod=39. Acesso em: 30 de Julho de 2010.

SERRA, L.M. et al. Polygeneration and efficient use of natural resources. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 575-586, May 2009.

SHINTAKU, A. **Obtenção de extrato proveniente do aproveitamento de resíduo da indústria sucroalcooleira, utilizando CO₂ supercrítico: parâmetros de processo e estimativa do custo de manufatura**. 2006. 372f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2006.

SILVA, M. A.; MAUGERI, F.; COSTA, F. A. **Processo de produção de etanol a partir de hidrólise enzimática de biomassa, processo de separação da matéria-prima de hidrólise e uso de células de parênquima para obtenção de etanol**, 07/2010. Patente de Invenção (PI 1004486-8). Data depósito: 14/07/2010. BRASIL.

SILVA, M.A. **Second generation ethanol production using fraction-P**. Campinas, Relatório Técnico, Outubro 2011. 27p.

SILVEIRA, A.M. et al. Simulation of the effects of land use changes in soil carbon dynamics in the piracicaba river basin, São Paulo State, Brazil. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 35, n. 2, p. 389-399, February 2000.

SIMISA, **Produtos: Limpeza da cana a seco**. Disponível em: <http://www.simisa.com.br/home/produtos.php?id=62>. Acesso em: 30 de Julho de 2010.

SINGH, G.; ABEYGOONAWARDANA, K.A.R. Computer simulation of mechanical harvesting and transporting of sugarcane in Thailand. **Agricultural Systems**, v. 8, n. 2, p. 105-114, February 1982.

SMITH, R. **Chemical process design and integration**. Chichester: Wiley & Sons Ltd, 2005. 713 p.

SOSA- ARNAO, J.H. **Caldeiras aquatubulares de bagaço – estudo do sistema de recuperação e energia**. 2007. 257 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

SOSA-ARNAO, J.H. et al. Sugar cane bagasse drying - A review. **International Sugar Journal**, v. 108, n. 1291, p. 381-386, 2006.

SOSA-ARNAO, J.H.; NEBRA, S. Bagasse dryer role in the energy recovery of water tube boilers. **Drying Technology**, v. 27, n.4, p. 587-594, March, 2009.

SPRINGFIELD, R.M.; HESTER, R.D. Development and modeling of a continuous simulated moving bed ion exclusion process for the separation of acid and sugar. **Separation Science and Technology**, v. 36, n. 5-6, p. 911-930, 2001.

STANKIEWICZ, A. Reactive separations for process intensification: An industrial perspective. **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, n. 3, p. 137-144, March 2003.

STARZAK, M.; MATHLOUTHI, M. Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 346-370, June 2006.

STECKELBERG, C. **Caracterização de leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas**. 2001. 202 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

STEPHEN, J.D.; MABEE, W.E.; SADDLER, J.N. Will second-generation ethanol be able to compete with first-generation ethanol? Opportunities for cost reduction. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n.2, p. 159-176, 2012.

STUCHI, A. A. **Consumo de água no setor sucroalcooleiro**. Campinas, SP, 2 Julho de 2012. Reunião projeto do convênio Shell Brasil Petróleo S.A.-UNICAMP.

SUPING, Z. et al. Process modeling and integration of fuel ethanol production from lignocellulosic biomass based on double acid hydrolysis. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1759-1765, February 2009.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R. **Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

TURTON, R. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. 3rd ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice-Hall, 2009. 1068p.,

UDOP, TV. **Processo industrial do açúcar e álcool**. Disponível em: <http://www.youtube.com/watch?v=J9nxw7wtXME>. Acesso em: 17 de Agosto de 2010

ULRICH, G. D. **A guide to chemical engineering process design and economics**. New York, N.Y.: J. Wiley, 1984. 472 p.

UM, B.-H.; HANLEY, T.R. Flow pattern simulation in a high solids cellulose-to-ethanol bioreactor using computational fluid dynamics. AIChE Spring National Meeting, 2007, Houston. **Proceedings 2007 AIChE Spring National Meeting**. Houston, 2007.

UNGARALA, S.; CO, T.B. Time-varying system identification using modulating functions and spline models with application to bio-processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 12, p. 2739-2753, December 2000.

UNICA. **25% de etanol na gasolina melhora planejamento da produção, estabiliza mercado, garante abastecimento e traz ganhos ambientais**. Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticia/19404741920328579439/25-por-cento-de-etanol-na-gasolina-melhora-planejamento-da-producao-por-cento2C-por-cento0D-por-cento0Aestabiliza-mercado-por-cento2C-garante-abastecimento-e-traz-ganhos-ambientais/> Acesso em: 14 de Março de 2013.

UNICA. **Preço médio da cana-de-açúcar**. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=61>. Acessado em: 30 de Junho de 2012a.

UNICA. **Preço-teto de leilão de energia desencoraja investimentos em bioeletricidade**. Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticias/show.asp?nwsCode=%7B3985304E-7262-4ED3-8EDE-D85A38934B72%7D>. Acessado em: 30 de Junho de 2012b.

UNICA. **Produção e uso do etanol combustível no Brasil**. São Paulo: UNICA, 2007. 70 p.

UNICA. **Usina virtual**. Disponível em: <http://www.unica.com.br/usina-virtual/video-new/usina-virtual.htm> Acesso em: 24 de Agostos de 2010.

USINA CORURIBE. **Filial Iturama otimiza adubação de seus canaviais**. Disponível em: <http://www.usinacoruripe.com.br/noticias/index.asp?vCod=409>. Acesso em: 25 de novembro de 2010.

USINA ESTER. **O Processo de fabricação de açúcar e álcool na Usina Ester**. Disponível em: <http://www.usinaester.com.br/Produtos/produtos.html>. Acesso em: 17 de Agosto de 2010.

VALIM, C.E. **Etanol do quê?** Disponível em: <http://www.terra.com.br/revistadinheirorural/edicoes/91/artigo258475-1.htm>. Acesso em: 10 de Setembro de 2012.

VALLIS, I. et al. Simulation of the effects of trash and N fertilizer management on soil organic matter levels and yields of sugarcane. **Soil and Tillage Research**, v. 38, n. 1-2, p. 115-132, August 1996.

VANE, L.M. et al. Experimental validation of hybrid distillation-vapor permeation process for energy efficient ethanol-water separation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 502-511, April 2010.

VANE, L.M.; ALVAREZ, F.R. Membrane-assisted vapor stripping: Energy efficient hybrid distillation - vapor permeation process for alcohol - water separation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 9, p. 1275-1287, September 2008.

VIEIRA, T.M.F.S. **Obtenção de cera de cana-de-açúcar a partir de subproduto da indústria sucro-alcooleira: extração, purificação e caracterização**. 2003. 155f. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

WALTER, A.; ENSINAS, A.V. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. **Energy**, v. 35, n. 2, p. 874-879, February 2010.

WATANABE, S.M. **Composto orgânico humificado balanceado hsca / rv**. Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/composto-organico-humificado-balanceado-hsca-rv-185098.html>. Acesso em: 30 de Julho de 2010.

WOOLEY, R. et al. **Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios**. National Renewable Energy Laboratory (NREL), EUA, 1999. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/26157.pdf>. Acesso em: 30 de Julho de 2010.

WOOLEY, R.J.; PUTSCHE, V. **Development of an Aspen Plus physical property database for biofuels components**. April, 1996. Disponível em: <http://www.p2pays.org/ref/22/21210.pdf>. Acesso em: 30 de Fevereiro de 2010.

WUKOVITS, W. et al. Integration of the bio-ethanol process in a network of facilities for heat and power production from renewable sources using process simulation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 24, p. 1295-1300, 2007.

ZARPELLON, F.; ANDRIETTA, S. R. Fermentação alcoólica para produção de álcool. **STAB, Açúcar, Alcool e Sub-produtos**, v. 10, n. 4, p. 23 – 28, 1992.

ZHAO, X.; WANG, L.; LIU, D. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 950-956, March 2008.

ZHAO, Y. et al. Combined supercritical and subcritical conversion of cellulose for fermentable hexose production in a flow reaction system. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 868-872, February 2011.

ZHAO, Y. et al. Optimization of supercritical phase and combined supercritical/subcritical conversion of lignocellulose for hexose production by using a flow reaction system. **Bioresource Technology**, Article in Press, DOI: 10.1016/j.biortech.2012.03.001, 2012.

Fluxogramas de simulação



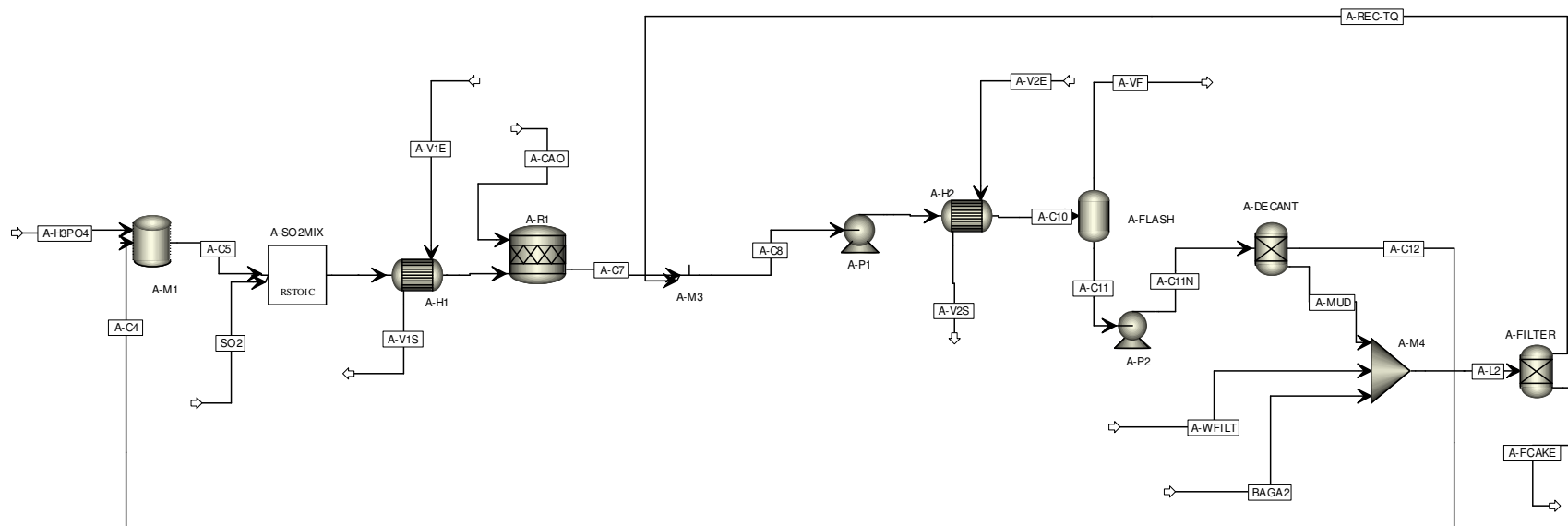


Figura A2 – Fluxograma completo do processo de tratamento químico para produção de açúcar

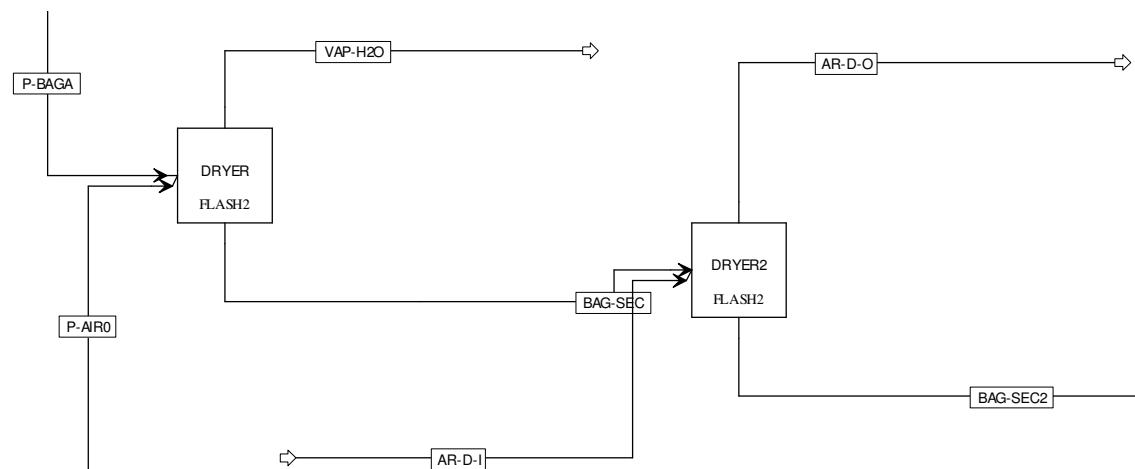


Figura A3 – Fluxograma de simulação da etapa de secagem do bagaço para separação da fração-P (Casos 6, 7 e 8)

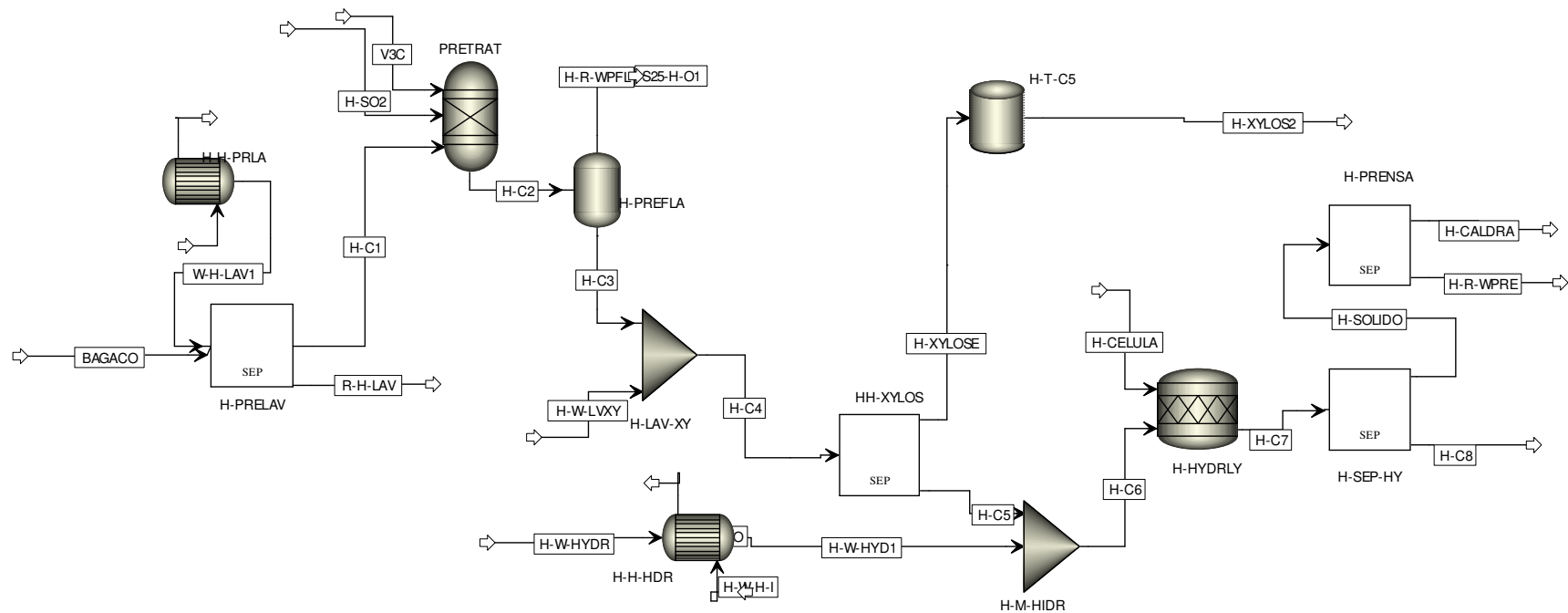


Figura A4 – Fluxograma do processo de produção de etanol a partir do bagaço utilizando pré-tratamento de explosão a vapor e hidrólise enzimática (Caso 3)

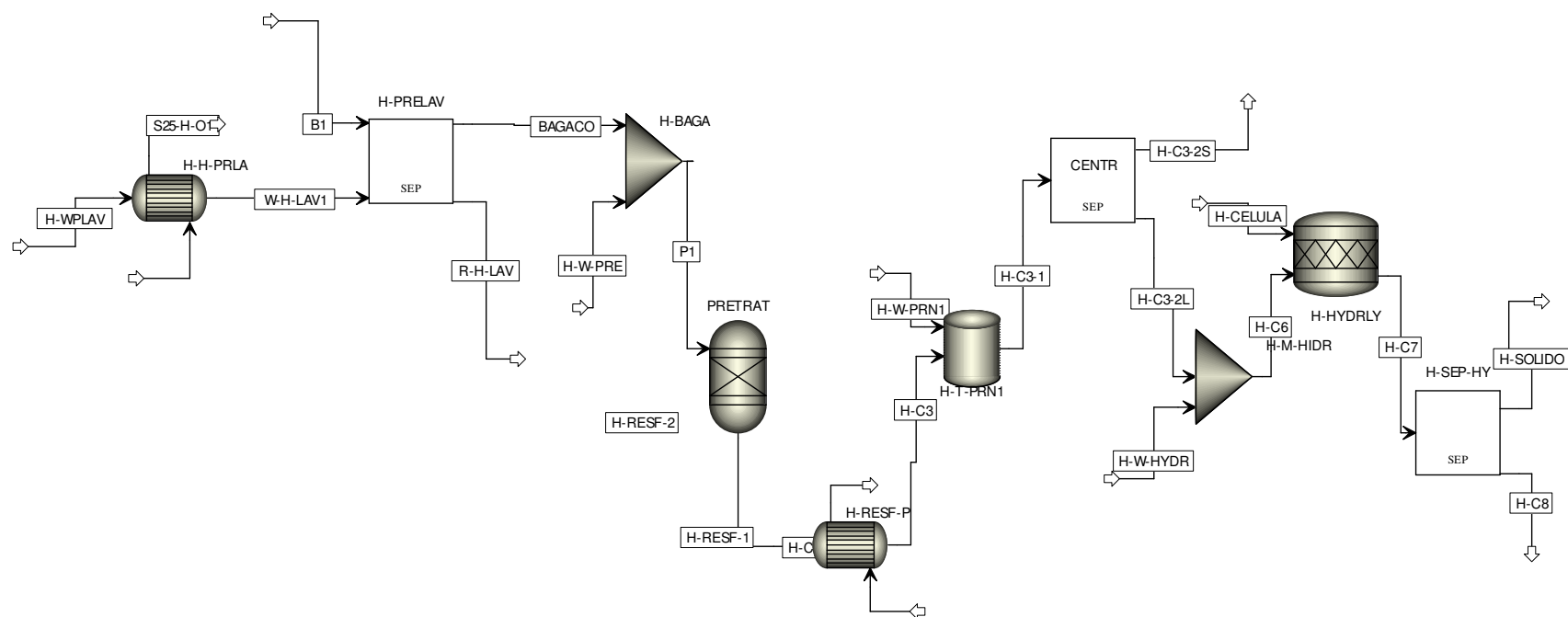


Figura A5 – Fluxograma do processo de produção de etanol a partir do bagaço utilizando pré-tratamento de LHW e hidrólise enzimática (Caso 4)

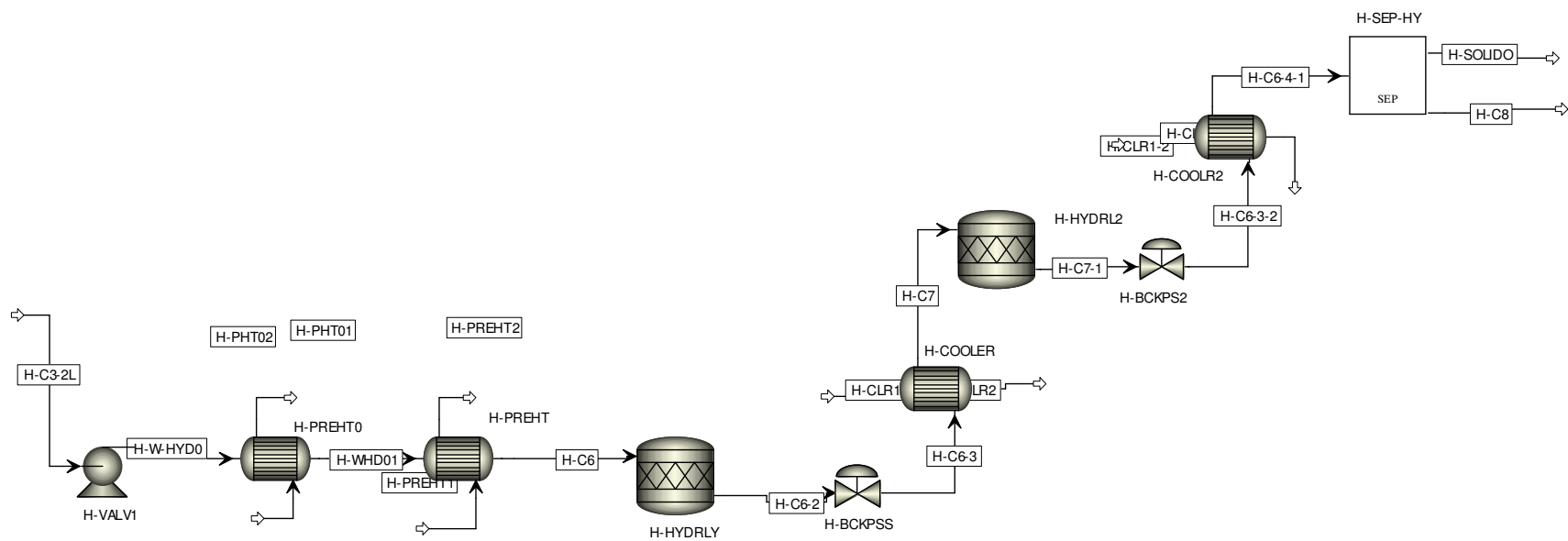


Figura A7 – Fluxograma do processo de produção de etanol a partir do bagaço utilizando hidrólise supercrítica (Caso 5)

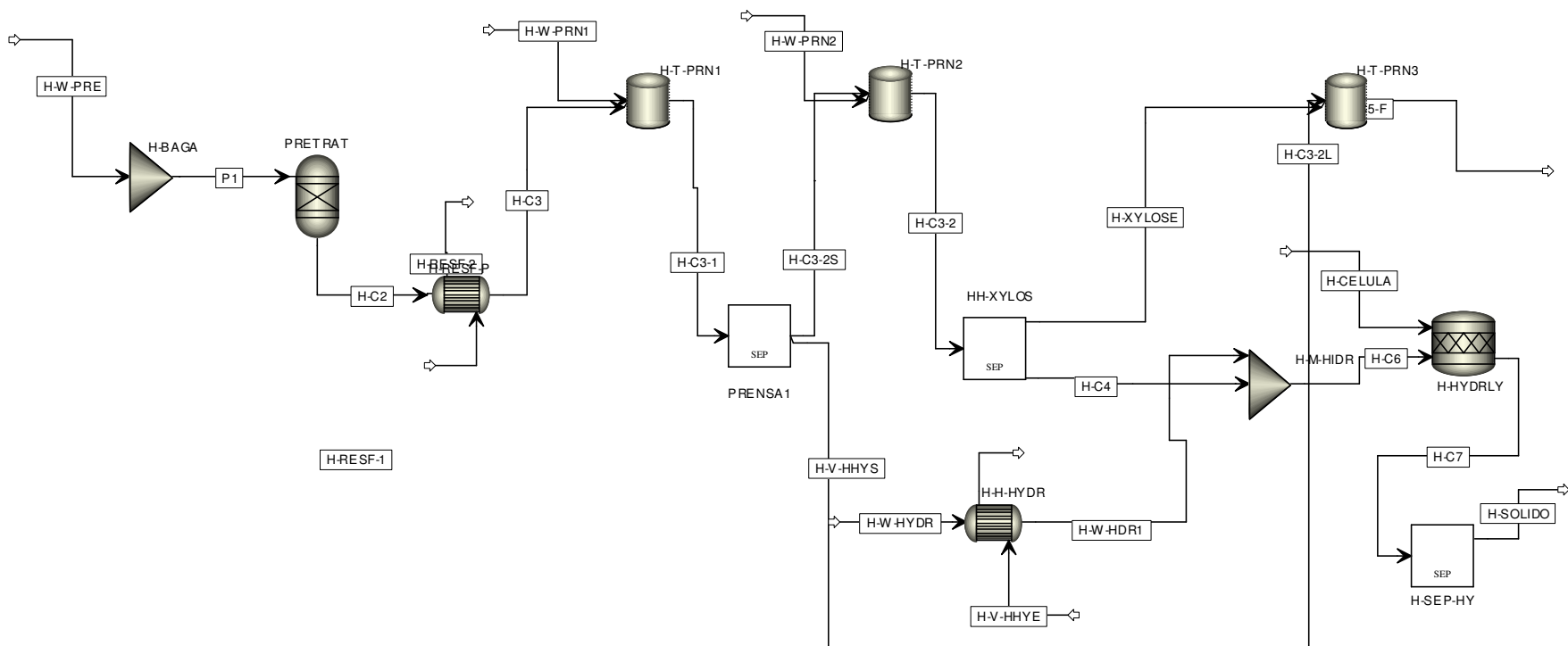


Figura A9 – Fluxograma do processo de produção de etanol a partir da fração-P utilizando pré-tratamento de LHW e hidrólise enzimática (Caso 8)

APÊNDICE B

Sequência de cálculo para determinação do poder calorífico inferior

Foram considerados como combustível no sistema de cogeração 4 materiais diferentes: bagaço com 50% de umidade, bagaço com 8% de umidade (umidade de equilíbrio), palha contendo 15% de umidade e torta de lignina, resíduo sólido proveniente da hidrólise, com 50% de umidade. A composição de cada material é dada na Tabela A1.

Tabela A1 – Composição dos materiais estudados como combustível na cogeração

	Bagaço ¹	Bagaço ¹	Palha ²	Torta de lignina ¹
Celulose ¹	38,6%	38,6%	41,95%	29,1%
Hemiceluloses ¹	36,6%	36,6%	33,07%	16,5%
Lignina ¹	20,2%	20,2%	23,35%	50,7%
Cinzas/ solo ²	4,6%	4,6%	1,64%	3,7%
Umidade	50%	8%	15%	50%

¹Composição em base seca calculada pela simulação; ²Composição baseada em Peláez-Samaniego (2007) e Franco (2003)

Verifica-se que os materiais são constituídos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, em diferentes proporções. Desta foram consideradas as reações de combustão apresentadas na Tabela A2 para os materiais estudados.

Tabela A2 – Reações consideradas para a combustão dos materiais estudados

Reação	Equação	Conversão (%)
$C_6H_{10}O_5 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 5 H_2O$	A.1	98 em relação à celulose
$C_5H_8O_4 + 5 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 4 H_2O$	A.2	98 em relação à hemicelulose
$C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3} + 10,125 O_2 \rightarrow 7,3 CO_2 + 6,95 H_2O$	A.3	98 em relação à lignina

O poder calorífico inferior (PCI) foi calculado com auxílio do simulador Aspen Plus[®]. Inicialmente foi calculado o poder calorífico superior (PCS) dos materiais através da energia gerada pela combustão com ar estequiométrico dos materiais estudados. A combustão foi simulada no software representada por um reator estequiométrico de acordo com as equações

apresentadas. A partir do calor gerado pela combustão o PCS foi calculado através da Equação A.4.

$$(\text{PCS}) = \frac{Q_{\text{reator}}}{m_{\text{combustível}}} \quad (\text{A.4})$$

Encontram-se disponíveis na literatura diferentes equações que correlacionam PCI e PCS de materiais, ou mesmo para cálculo do PCI sem levar em consideração o valor de PCS. Optou-se pelo uso das equações A.5 e A.6 (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988) para calcular o PCI por levar em consideração a vaporização de água do combustível.

$$(\text{PCS})_u = (\text{PCS})_s (1 - x_w) \quad (\text{A.5})$$

$$(\text{PCI})_u = (\text{PCS})_u - x_w h_{fg} - 9 x_{H2} h_{fg} \quad (\text{A.6})$$

Onde: $(\text{PCI})_u$ é o poder calorífico inferior em base úmida; $(\text{PCS})_u$ é o poder calorífico superior em base úmida; $(\text{PCS})_s$ é o poder calorífico superior em base seca; x_w é a fração mássica de umidade no combustível úmido; x_{H2} é a fração mássica de hidrogênio no combustível úmido; h_{fg} é a entalpia de vaporização da água.

APÊNDICE C

Equipamentos considerados na análise econômica

Tabela A3 – Sumário de equipamentos

Equipamento	Etapa	Base de custo	Ano	Custo Mil US\$
centrífuga cesto atmosférica	centrífuga pós pré-tratamento	Aspen Economic Analyzer		
centrífuga cesto atmosférica	centrífuga pós-hidrólise	Aspen Economic Analyzer		
esteira transportadora	esteira transportadora de bagaço	Aspen Economic Analyzer		
evaporador multiplo efeito	evaporador do hidrolisado	ENSINAS (2008)	2006	1000
filtro prensa	prensa pós-hidrólise	Aspen Economic Analyzer		
mesa de lavagem	lavagem do bagaço	ADEN et al. (2002)	2000	280
misturador tambor rotativo	misturador bagaço-palha	Aspen Economic Analyzer		
moinho	moinho diminuição partícula do bagaço	Aspen Economic Analyzer		
peneira circular	separação da fração-P	Aspen Economic Analyzer		
peneira vibratória	limpeza da palha	Aspen Economic Analyzer		
reator	reator de pré-tratamento	Aspen Economic Analyzer		
reator com agitação	reator de hidrólise com agitação	Aspen Economic Analyzer		
secador pneumático de bagaço	secador do bagaço utilizando gases de exaustão da caldeira	SOSA-ARNAO; NEBRA (2009)	2009	235
secador pneumático de bagaço	secador do bagaço utilizando ar aquecido	SOSA-ARNAO; NEBRA (2009)	2009	235

Tabela A3 – Sumário de equipamentos (continuação)

Equipamento	Etapa	Base de custo	Ano	Custo Mil US\$
tanque com agitação	tanque de lavagem pós pre-tratamento	Aspen Economic Analyzer		
trocador de calor	aquecedor água da hidrólise	Aspen Economic Analyzer		
turbina de condensação	turbina de condensação	LUZ et al. (2010)		6000
produção de açúcar	produção de açúcar	CUNHA; PELOSO (2011)	2011	13360

APÊNDICE D

Definição dos valores utilizados para o custo da enzima

A correta aferição do custo da enzima é de grande importância para realização da análise de viabilidade econômica dos processos de segunda geração. Diferentes informações são obtidas através de uma revisão da literatura. Fica evidente a discordância dos pesquisadores diante do assunto. Parte dos autores acredita ser esta uma barreira econômica para a produção de etanol lignocelulósico, enquanto outros acreditam que este custo será significativamente baixo com o desenvolvimento da tecnologia para produção destas enzimas. Para dificultar a comparação entre diferentes estudos, a maior parte dos artigos apresenta o custo da enzima por galão de etanol produzido, sendo difícil determinar o real custo da enzima visto que a produção de etanol não depende somente da quantidade de enzima, mas também, de diversos outros fatores dos processos de hidrólise, fermentação e purificação.

As empresas produtoras de enzimas adotam uma postura positiva em relação à redução dos custos de produção destas. Segundo Castro e Pepreira Junior (2010), grandes investimentos foram realizados, no início deste século, para a produção da enzima celulasas, especialmente para sua aplicação na obtenção de etanol combustível. Diferentes institutos de pesquisas e empresas líderes mundiais em produção de enzimas, como a Novozymes, a Genencor e a canadense Iogen Corporation, investiram grande montante de recursos neste processo e, em 2004, anunciaram uma redução de 12 vezes no custo das enzimas em relação ao ano 2000.

Diante de tantos pontos de vista e valores diferentes, procurou-se utilizar nesta tese dados confiáveis, mas que representassem essa disparidade. Para realizar a análise econômica dos investimentos que consideram a hidrólise enzimática, utilizou-se inicialmente o custo da enzima adotado por Dias et al. (2011b). A Figura A10 mostra a Tabela extraída do artigo publicado por Dias et al. (2011b) “*Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods*”. Portanto, o valor inicial utilizado para o custo da enzima foi de 0,12 US\$/kg de enzima, valor médio adotado pelos autores. Os valores de custo de enzimas apresentados no trabalho de Dias et al. (2011b) foram calculados com base nos dados fornecidos pela empresa produtora de enzimas Novozymes em uma conferência apresentada em 2009. Embora as enzimas para a realização da hidrólise sejam

comumente comercializadas em solução, este valor corresponde ao preço em massa somente de enzima pura, visto que nenhuma outra informação foi dada pelos autores.

Table 6 Average costs and prices adopted in the economic risk analysis

Parameter	Lower	Medium	Higher
Overall investment	$x - 3\sigma$	x	$x + 3\sigma$
Sugarcane average cost (US\$/TC) ^a	18.37	19.44	20.50
Sugarcane trash average cost (US\$/t)	10.02	15.02	20.03
Electricity average price (US\$/MWh) ^b	59.09	70.61	82.14
Ethanol average price (US\$/L) ^c	0.46	0.50	0.54
Enzyme average cost (US\$/t) ^d	40.27	118.44	196.61
Hydrogen peroxide average cost (US\$/t) ^e	308.45	462.44	616.44
Sulfur average cost (US\$/t) ^e	43.00	126.46	209.92
Sulfuric acid average cost (US\$/t) ^e	32.24	65.79	99.35
Sodium hydroxide average cost (US\$/t) ^e	104.08	189.24	274.40

^a 6-year moving average of sugarcane prices (Dec 2009 values) in São Paulo state (SP), from July 2000 to December 2009 [38]

^b Minimum, medium and maximum prices on renewable energy auctions, values for 2009

^c 6-year moving average of anhydrous ethanol prices paid to the producer (Dec 2009 values) in SP, from July 2000 to December 2009 [4]

^d Enzyme prices correspond to approximately between US\$ 0.50 and US\$ 1.25/gal 2G ethanol [25], for a steam explosion pretreatment with 5% solids loading on hydrolysis

^e Catalyst average prices obtained from Brazilian average import and export prices from 2000 to 2009 [2]; the exchange rate of US\$ 1.00 = R\$ 1.99 was adopted

Figura A10 – Tabela sobre custos e preços adotados na análise econômica extraída de Dias et al. (2011b)

Os dados para realização da análise de sensibilidade em relação ao impacto do custo da enzima no tempo de retorno do investimento foram baseados nos valores apresentados no trabalho de Klein-Marcuschamer et al. (2012), intitulado “*The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels*”. Este trabalho publicado na revista “*Biotechnology and Bioengineering*” no ano de 2012 já possui 7 citações (base de dados Scopus, dia 11 de Dezembro de 2012).

Neste artigo, o autor inicialmente compara o custo de produção da enzima com o custo da proteína mais barata disponível, a proteína de soja, uma vez que as enzimas são um tipo de proteína. Mesmo sendo a produção de celulasas através de um processo biotecnológico uma tecnologia em fase de desenvolvimento, ainda com grande potencial de evoluir permitindo o aumento de produtividade e reduzindo o custo de produção, esta não poderia ter um custo de produção inferior ao da proteína mais barata disponível. No dia 6 de Dezembro de 2012, o preço da soja era de 573,74 US\$/t (INDEX MUNDI, 2012). Para a realização do estudo de Klein-Marcuschamer et al. (2012) o preço considerado para a soja foi de 500 US\$/t. Segundo o autor,

cerca de 40% do conteúdo soja é referente à proteína, desta forma o valor referente a proteína de soja é de 1,25 US\$/kg de proteína.

Depois disso os autores simularam o processo de produção da enzima celulase utilizando o software SuperPro Designer. Para tanto foi considerado como matéria prima para o processo madeira. A matéria prima passa por um processo de explosão a vapor, em seguida é resfriada e enviada para fermentação. Este material é filtrado e purificado para obtenção da celulase. A Figura A11 apresenta a Figura 1 extraída do artigo de Klein-Marcuschamer et al. (2012) que apresenta o processo de produção da celulase. O custo para a produção deste material foi calculado pelos autores em 10,14 US\$/kg de enzima. Sendo o custo operacional do processo composto em maior parte pelos custos referentes aos equipamentos, 48%, e a matéria prima, 28%.

Apesar do valor calculado por Klein-Marcuschamer et al. (2012) ser referente ao custo de produção da enzima, não englobando custos relacionados à comercialização e transporte, este foi utilizado na análise de sensibilidade desta tese como sendo o valor máximo de custo das enzimas. O custo apresentado pelo autor se refere ao valor da enzima pura concentrada, não a uma solução enzimática.

Para correto cálculo do custo das enzimas a ser utilizada nas análises a quantidade de enzima utilizada em cada caso analisado neste estudo foi calculado pelo simulador considerando uma solução enzimática composta por celulase, concentração de 15 FPU/g de biomassa e atividade enzimática 65 FPU/g, e β -glicosidase, concentração de 0,9 UI/g de biomassa e atividade enzimática de 17 UI/g (CARRASCO et al., 2010). A partir da massa total de enzima calculada para cada caso, considerou-se inicialmente que toda a enzima teria o custo indicado pela Novozyme apresentado no estudo de Dias et al. (2011b), 0,12 US\$/kg. A análise de sensibilidade considerou o custo da enzima como sendo o custo da proteína de soja, 1,25 US\$/kg, o custo calculado por Klein-Marcuschamer et al. (2012), 10,14 US\$/kg, e um custo médio entre estes valores.

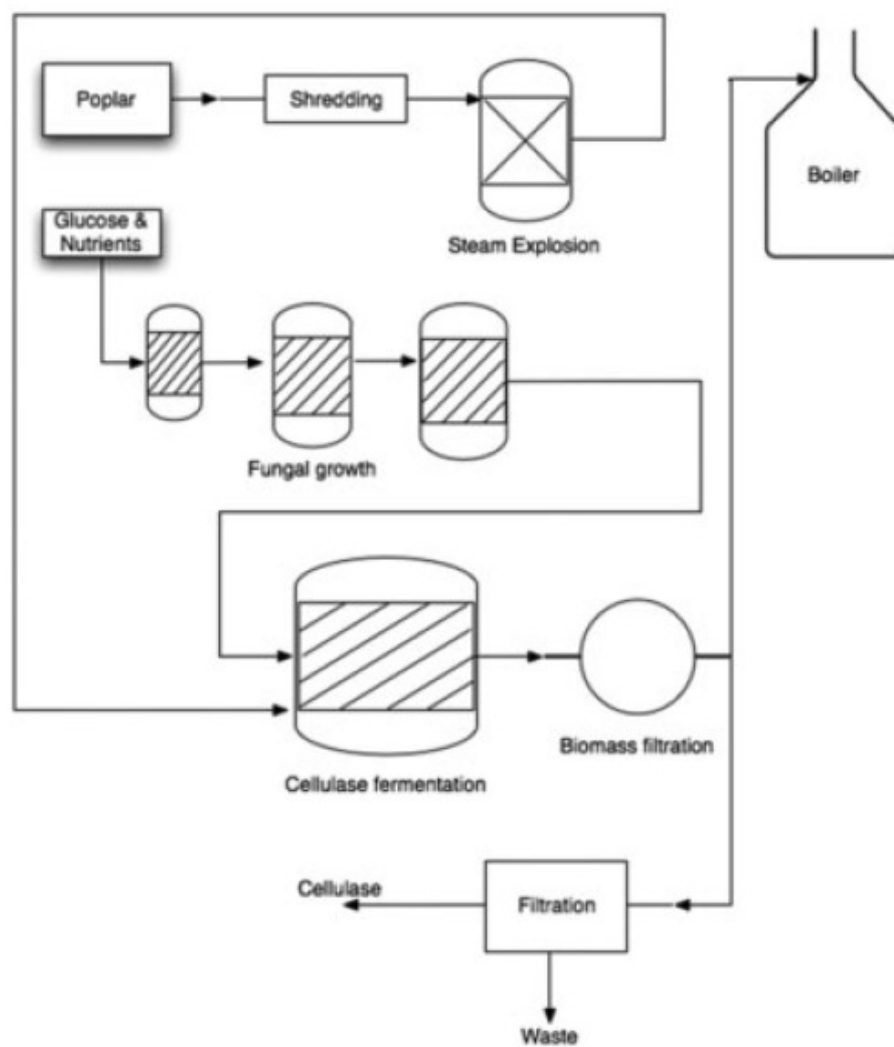


Figure 1. Process diagram for cellulase production.

Figura A11 – Processo de produção da celulase considerado no estudo de Klein-Marcuschamer et al. (2012)