

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

**DAVID LEONARDO VARGAS NUNCIRA**

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL EM UMA  
BIOREFINARIA BRASILEIRA**

Itajubá/MG

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

**DAVID LEONARDO VARGAS NUNCIRA**

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL EM UMA  
BIOREFINARIA BRASILEIRA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em RECURSOS NATURAIS como parte dos requisitos  
para obtenção do Título de Mestre em Ciências em  
ENGENHARIA DE ENERGIA.

Área de Concentração: EXPLORAÇÃO DO USO  
RACIONAL DE RECURSOS NATURAIS E ENERGIA

Orientador: Prof. Dr. Jose Carlos Escobar Palacio  
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto Horta Nogueira

Itajubá/MG

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**DAVID LEONARDO VARGAS NUNCIRA**

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL EM UMA  
BIOREFINARIA BRASILEIRA**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 09 de  
Dezembro de 2013, conferindo ao autor o título de ***Mestre em  
Ciências em Engenharia de Energia.***

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Jose Carlos Escobar Palacio (Orientador)

Prof. Marina Oliveira de Souza Dias

Prof. Electo Eduardo Silva Lora

Itajubá

2013

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família e meus amigos na Colômbia pelo apoio e incentivo pela continuação dos estudos de pós-graduação.

A minha namorada, por todo o apoio, amor e paciência.

Ao meu orientador, professor Jose Carlos Escobar por todo o incentivo e pelas orientações e também ao professor Electo Silva pelas orientações e sugestões.

Ao professor Luis Alberto Rios da Universidad de Antioquia pelas orientações e sugestões.

Aos meus queridos amigos da república K2 pela amizade e carinho incondicional.

Ao meu amigo Carlos Orlando Pereira pelo apoio incondicional.

Aos funcionários e professores de Engenharia de Energia da UNIFEI.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Os biocombustíveis continuarão sendo o mecanismo de redução sustentável do consumo dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial, mantendo o crescimento com a inserção de novas fontes de energia renovável. Como parte fundamental do mercado dos biocombustíveis encontra-se o desenvolvimento das tecnologias dos chamados “*biocombustíveis avançados*” que utilizam a biomassa como matéria-prima, que permitirá uma produção mais eficiente e 50% menos de GEE emitidos. Os biocombustíveis avançados ainda em etapa não comercial, estão sendo produzidos em plantas piloto a fim de ultrapassar as barreiras técnicas e comerciais. Estes biocombustíveis poderiam alcançar uma capacidade instalada de 16 bilhões de litros nos próximos anos.

O objetivo desta dissertação é realizar uma análise termodinâmica da integração do processo de produção de biobutanol utilizando o bagaço como matéria-prima dentro de uma destilaria autônoma convencional.

Trabalhos anteriores têm analisado a produção de biobutanol através da fermentação de uma parte do melaço de cana-de-açúcar produzido numa usina sucroalcooleira. Um dos focos dos trabalhos foi a viabilidade econômica do uso do biobutanol como biocombustível e como matéria-prima na indústria química no Brasil. Quanto ao consumo energético, foram simuladas as alternativas de recuperação dos solventes por destilação devido aos altos consumos energéticos nesta etapa do processo.

O presente trabalho propõe uma comparação energética entre dos cenários, o primeiro uma destilaria convencional para produção de bioetanol e o segundo a mesma destilaria com integração do processo de produção de biobutanol. Cada um dos cenários contará com o sistema de cogeração como subministro de energia dos processos. A proposta inclui uma simulação de cada processo no software *Hysys 6.0* a fim de fazer o balanço de massa e energia. Na simulação foram consideradas as etapas detalhadas da produção de bioetanol anidro através do caldo nas condições atuais nas destilarias, assim como com as etapas pelo tratamento do bagaço, fermentação e separação do biobutanol.

Para avaliar a comparação energética dos cenários serão utilizados quatro indicadores, i) consumo e disposição das matérias-primas disponíveis, bagaço, palha, e torta de lignina, ii) consumo e produção de eletricidade iii) eficiência global e iv) produtividade energética líquida. Estes indicadores vão permitir determinar o impacto da diversificação dos produtos na utilização de cana-de-açúcar como matéria-prima na biorefinaria.

A análise confirmou o alto consumo térmico de 54,7 MJ/L, pelo tratamento do bagaço e purificação do biobutanol, intensivo consumo de água (2,25 m<sup>3</sup>/tc) na lavagem do substrato

pré-tratado e o processo de hidrólise enzimática. A integração dos processos e a diversificação dos produtos levaram a um aumento na eficiência de aproveitamento para 58% da energia primária da cana-de-açúcar, um potencial de eletricidade gerada em torno de 146 kWh/tc e uma produtividade energética líquida de 248 GJ por cada hectare de cana-de-açúcar cultivada.

**Palavras-chave:** Biobutanol, bioetanol, biorefinaria, pré-tratamento, hidrólise, Clostridium.

## ABSTRACT

The biofuels remain a sustainable way to reduce fossil fuels demand on world energy matrix and maintain growth from new renewable sources. Within a biofuel market a development of technology is a fundamental piece from called “*advanced biofuels*” to use biomass with more efficiency and 50% less GHG emitted. The advanced biofuels in a non-commercial phase are being produced in a pilot facilities in order to overcome commercial and technical barriers. In the coming years, these biofuels could be achieve 16 billion liters.

The objective of this study is to perform a thermodynamic analysis from an integration of a biobutanol production from bagasse inside a bioethanol distillery.

Preliminary studies have analyzed a biobutanol production from molasses fermentation on sugar and ethanol industry. One purpose set an economic feasibility of biobutanol as a biofuel and as raw material for Brazilian chemical industry. By the energy consumption side, were simulated the alternative solvents recovery, characterized by high energy consumption on distillation process.

This study propose an energy scenario comparison between a conventional bioethanol distillery and the same distillery with biobutanol process integration. Those scenarios will have a cogeneration system to supply heat and power. The proposal includes a process simulation on *Hysys 6.0* software to obtain mass and energy balance. Within the model was considered a detailed bioethanol process on actual distilleries and detailed biobutanol process from bagasse.

The energetic comparison of the scenarios were used four indicators, i) intake and handling of available raw materials, bagasse, straw and lignin cake, ii) power production and demand, iii) global efficiency and iv) liquid energy productivity. Those indicators will enable to determine the impact of sugarcane diversification products within biorefinery.

This analysis confirmed high thermic consumption (54,7 MJ/L) to bagasse treatment and biobutanol purification. High consumption of water (2,25 m<sup>3</sup>/tc) in substrate washing and hydrolysis. A process integration and product diversification gained a rise of 58% of primary energy from sugarcane, 146 kWh/tc of energy generated and 248 GJ/he of liquid energy productivity.

**Key words:** Biobutanol, bioethanol, biorefinery, pre-treatment, hydrolysis, *Clostridium*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de biocombustíveis no mundo ano 2012 (BP, 2013). .....	7
Figura 2. Rotas para a produção de biocombustíveis avançados (KOMIOTI et al., 2008).....	9
Figura 3. Projetos Biocombustíveis avançados em desenvolvimento.....	10
Figura 4. Evolução da produção de cana-de-açúcar e etanol no Brasil.....	13
Figura 5 - Esquema de um sistema de limpeza de cana-de-açúcar em seco (BERNHARDT, 1994).....	21
Figura 6 - Esquema simplificado da moenda de cana. ....	22
Figura 7 – Esquema evaporação múltiplo efeito. ....	26
Figura 8 – Esquema dos sistemas de otimização na evaporação.....	27
Figura 9 - Metabolismo anaeróbico da <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	29
Figura 10. Esquema sistema de fermentação por batelada.....	31
Figura 11 - Esquema sistema de fermentação continua. ....	32
Figura 12 - Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água pressão ambiental (DIAS, 2008). ....	35
Figura 13 – Esquema colunas de destilação e retificação utilizadas nas usinas brasileiras (CAMARGO et al., 1990). ....	38
Figura 14 – Esquema de destilação extrativa (DIAS, 2008). ....	39
Figura 15 – Esquema de composição da parede celular.....	41
Figura 16 – Ilustração macroscópica de uma fibra de celulose.....	42
Figura 17 - Esquema de produção de alcoóis com material lignocelulósico.....	43
Figura 18 - Métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. ....	45
Figura 19 – Esquema do rompimento das fibras no pré-tratamento de material lignocelulósico. ....	46
Figura 20 – Efeito da extração de hemicelulose (convertida em xilose) durante o pré-tratamento com o rendimento de conversão de celulose em glicose na hidrólise. ....	54
Figura 21 – Produção de inibidores de fermentação por degradação de hemicelulose no pré-tratamento com explosão de vapor e catalisador SO <sub>2</sub> em concentração 2% em massa.....	56

Figura 22 – Produção de inibidores de fermentação em dependência do índice de severidade do pré-tratamento.....	57
Figura 23 – Função de conversão dos açúcares versus o tempo de hidrólise durante o pré-tratamento com explosão a vapor. ....	63
Figura 24 – Hidrólise enzimática para diferente carga de coquetel e concentração de substrato. ....	64
Figura 25 – Caracterização taxonômica do gênero <i>Clostridium</i> . ....	66
Figura 26 - Metabolismo da <i>Clostridium</i> , pela rota ácida e rota dos solventes (nos quadros aparecem as enzimas envolvidas em cada reação). ....	67
Figura 27 - Sistema de recuperação de solventes por extração líquido-líquido. ....	71
Figura 28 – Representação esquemática do sistema de pervaporação. ....	72
Figura 29 - Sistema de recuperação de solventes por extração do gás <i>stripping</i> . ....	74
Figura 30 – (a) Diagrama do comportamento do azeótropo com as mudanças de temperatura. (b) Diagrama modelo de destilação azeotrópica biobutanol/água. ....	76
Figura 31 – Fluxograma das operações de limpeza, moenda, peneiramento e hidrociclones no <i>Hysys</i> .....	83
Figura 32 – Fluxograma do tratamento químico do caldo: calagem, aquecimento e filtragem do caldo no <i>Hysys</i> . ....	86
Figura 33 – Esquema do sistema evaporação e esterilização no <i>Hysys</i> .....	87
Figura 34 – Esquema do sistema de fermentação no <i>Hysys</i> . ....	89
Figura 35 - Esquema do sistema de destilação, colunas A, A1, D, B e B1, no <i>Hysys</i> . ....	92
Figura 36 - Esquema do sistema de desidratação no <i>Hysys</i> . ....	93
Figura 37 – Consumo de vapor na produção de bioetanol em usinas convencionais e otimizadas. ....	98
Figura 38 – Balanço de massa e energia da produção de bioetanol anidro. ....	98
Figura 39 - Esquema dos processos de pré-tratamento e lavagem do material no <i>Hysys</i> . ....	105
Figura 40 - Esquema dos processos de hidrólise enzimática, recuperação das enzimas e filtro de torta de lignina no <i>Hysys</i> .....	108
Figura 41 - Esquema dos processos de fermentação e recuperação de gases de fermentação. ....	110
Figura 42 - Esquema do processo de concentração do licor fermentado ABE no <i>Hysys</i> .....	113
Figura 43 - Esquema da primeira parte de destilação ABE, coluna de esgotamento, coluna de acetona e coluna de etanol no <i>Hysys</i> . ....	115
Figura 44 - Esquema de destilação do sistema binário biobutanol/água no <i>Hysys</i> . ....	116

Figura 45 - Remoção de inibidores no pré-tratamento e lavagem do substrato lignocelulósico antes da hidrólise. ....	119
Figura 46 - Consumo de energia térmica no processo obtenção de biobutanol. ....	121
Figura 47 - Consumo de energia térmica na destilação do licor ABE. ....	123
Figura 48 – Esquema do balanço de massa e energia da produção de biobutanol. ....	123
Figura 49 – Esquema do sistema de cogeração. ....	125
Figura 50 – Esquema da simulação do sistema de cogeração no <i>Hysys</i> . ....	131
Figura 51 – Esquema da integração dos sistemas de produção de bioetanol, biobutanol e cogeração. ....	133
Figura 52 – Consumo de biomassa em caldeira na integração dos processos. ....	139
Figura 53 – Produtos disponíveis para ser utilizados como combustíveis na caldeira do sistema de cogeração. ....	140
Figura 54 – Esquema do consumo de vapor e produtos dos processos. ....	141
Figura 55 – Consumo de energia na destilação dos três cenários. ....	143
Figura 56 – Relação entre a energia contida nos produtos e energia consumida na produção dos biocombustíveis. ....	145
Figura 57 – Consumo médio de água nos cenários avaliados. ....	149
Figura 58 – Consumo médio de vapor nos cenários avaliados. ....	149
Figura 59 – Diagrama de <i>Sankey</i> da conversão da energia primária da cana em energia útil dos produtos. ....	152

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Especificações dos combustíveis líquidos convencionais e biocombustíveis (JIN et al., 2011; ANP, 2012).....	16
Tabela 2- Características da cana-de-açúcar na chegada a usina (CAMARGO et al. 1990). ..	19
Tabela 3- Caracterização das principais atribuições da moenda e do difusor.....	23
Tabela 4 - Composição química de diferentes fontes de material lignocelulósico (%). .....	41
Tabela 5 – Resumo das vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de pré-tratamento de material lignocelulósico.....	58
Tabela 6 – Resumo das vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de hidrólise.....	65
Tabela 7 - Comparação das cepas de fermentação de Clostridium com melação como substrato. ....	68
Tabela 8 – Comparação das técnicas de extração dos solventes de licor de fermentação. ....	75
Tabela 9 - Composição média da cana-de-açúcar. ....	79
Tabela 10 - Grupo de componentes hipotéticos utilizados na simulação.....	80
Tabela 11 – Grupo de componentes utilizados na simulação que se encontram na base de dados usados do software. ....	81
Tabela 12 – Condições operativas da limpeza, e preparação de cana-de-açúcar. ....	83
Tabela 13 – Condições operativas do tratamento do caldo. ....	85
Tabela 14 - Condições de operação dos processos de evaporação e esterilização. ....	87
Tabela 15 - Reações que ocorrem no fermentador do mosto (DIAS, 2008). ....	88
Tabela 16 - Condições de operação dos processos de destilação. ....	91
Tabela 17 - Condições operativas dos processos de desidratação e recuperação de solvente..	94
Tabela 18 - Resultados da simulação da produção de bioetanol, consumo de matérias-primas e produtos de processo. ....	96
Tabela 19 – Consumo de vapor biorefinaria, produção de bioetanol.....	97
Tabela 20 - Grupo de componentes hipotéticos para a simulação do processo de biobutanol. ....	101
Tabela 21 - Componentes na base de dados do simulador usados na simulação. ....	101
Tabela 22 - Reações de conversão no reator do pré-tratamento de bagaço.....	103

Tabela 23 – Condições de operação do pré-tratamento do bagaço. ....	104
Tabela 24 - Reações de conversão no reator de hidrólise enzimática. ....	106
Tabela 25 – Condições de operação do processo de hidrólise enzimática. ....	107
Tabela 26 – Reações pela fermentação das hexoses no reator de fermentação através de <i>Clostridium</i> (BLIGNAULT, 2010). ....	109
Tabela 27 – Condições de operação do processo de fermentação de hexoses. ....	109
Tabela 28 – Condições de operação da coluna de absorção. ....	110
Tabela 29 - Condições de operação do processo de concentração do licor fermentado. ....	112
Tabela 30 - Condições de operação da destilação de biobutanol. ....	117
Tabela 31 - Resultados da simulação, consumo de materiais e produtos. ....	118
Tabela 32 – Resultado de consumo de vapor na produção de biobutanol na simulação no <i>Hysys</i> . ....	121
Tabela 33 - Parâmetros do sistema de cogeração na simulação no <i>Hysys</i> (ESCOBAR et al. 2011; DIAS et al. 2013). ....	129
Tabela 34 - Principais produtos da integração dos processos. ....	136
Tabela 35 - Biomassa disponível na integração com potencial de uso como combustível na caldeira. ....	138
Tabela 36 – Consumo de vapor na integração dos processos. ....	140
Tabela 37 – Consumo de água na integração dos processos. ....	142
Tabela 38 – Consumo e produtos para o análise da integração dos processos. ....	148
Tabela 39 – Produtos obtidos em cada cenário para o cálculo da eficiência. ....	150
Tabela 40 – Parâmetros utilizados para o cálculo da produtividade energética. ....	153
Tabela 41 – Parâmetros energéticos como resultado da análise em cada um dos cenários. ..	153

## LISTA DE SIGLAS E UNIDADES

### SIGLAS

% WIS	Water insoluble solids
ABE	Fermentação que produz Acetona-Butanol-Etanol
AEAC	Álcool Etílico Anidro carburante
AEHC	Álcool Etílico Hidratado carburante
AFEX	Evaluation of ammonia fibre expansion
ARP	Ammonia Recycled Percolation
ART	Açúcares Redutores Totais
ATP	Adenosina Trifosfato
ATR	Açúcares Totais Recuperáveis
B5-B10	Mistura de biodiesel com diesel entre 5 e 10%
BIG	Biomass Integrated Gasification
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento
BTL	Biomass-to-Liquid-Diesel
$C_6H_6O_6$	Ácido aconítico
Ca	Cálcio
$Ca_3(PO_4)_2$	fosfato de cálcio
CAMEX	Câmara de Comercio Exterior
CENPES	Centro de pesquisa e desenvolvimento
CNA	Comissão Nacional do Álcool
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CNUDS	Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento
CO	Óxido carbônico
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
COPERSUCAR	Cooperativa de produtores de açúcar
CTBE	Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
CTC	Centro Tecnológico Canavieiro

DBO	Demanda biológica de oxigênio
DME	Di-metilo-éter
DQO	Demanda química de oxigênio
E5-E25	Mistura de etanol com gasolina entre 5 e 25%
EME	Evaporadores Múltiplo Efeito
EVL	Equilíbrio vapor-líquido
FAO	Food and Agricultural Organization of United Nations
FAPES	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto de ferro
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FPU/g	Filter paper Unit por cada gama
FTL	Fisher-Trops-Liquids
GAXs	glucoronoarabinosilano
GEE	Gases de Efeito Estufa
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxido de hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ácido fosfórico
HMF	hidroxilo-metil-furfural
HTST	High Temperature Short Time
K	Potássio
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
KCl	Cloruro de potássio
Log Ro	Índice de Severidade
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil
MCD	Motor ciclo diesel
MCO	Motor em ciclo otto
MCT	Ministério de Ciência e Tecnologia
MEG	Mono-etileno-glicol
Mg	Magnésio
MPa	Mega pascal
MS	matéria seca
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio

NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
NREL	National Renewable Energy Laboratory
NRTL	Nationally Recognized Testing Laboratories
P	Fósforo
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de fósforo
PACTI	Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação
PCI	Poder calorífico inferior
PD&I	Programa de Pesquisa, desenvolvimento e Inovação
PNA	Plano Nacional de Agro-energia
Proálcool	Programa Nacional de Álcool
RES	Renewable Energy Standard
RFS	Renewable Fuel Standard
SD21	United Nations Sustainable Development
SHF	Simultaneous Hydrolyses and Fermentation
SNG	Substitute Natural Gás
SNI-Etanol	Sistema Nacional de Inovação em Etanol
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SSF	Simultaneous Saccharification and Fermentation
UNIQUAC	Universal QuasiChemical
UV	radiação ultravioleta
ZnCl <sub>2</sub>	Cloreto de zinco
η	eficiência

## **UNIDADES**

%/v	Porcentagem em volume
%Brix	Teor de sólidos solúveis
%mol	Grandeza da quantidade de matéria de uma substância
Dólares/L	Dólares por litro
g/L	Gramas cada litro
g/L/h	Produtividade
g/ml	Gramas por mililitro
gCO <sub>2</sub> /MJ	Gramas de gás carbônico por Mega joule
GJ/ha	Giga joule por hectare

GJ/tc	Giga joule por tonelada de cana
kg/tc	Quilograma por tonelada de cana
kJ/kg	Quilo joule por quilograma
kJ/L	Quilo joule por litro
kW/kmol	Quilowatt por quilo mol
kWh/tc	Quilowatt hora cada tonelada de cana
L/L	Litro de produto por litro de álcool
l/tc	Litro de álcool por tonelada de cana
m/s	Grandeza de velocidade sistema internacional
m <sup>3</sup> /h	Grandeza de vazão sistema internacional
m <sup>3</sup> /tc	Vazão específica
MJ/kg	Mega joule cada quilograma
Mtep/ano	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo cada ano
°C	Grandeza de temperatura sistema internacional
°GL	centésimos de álcool absoluto em volume
pH	Grandeza de acidez o alcalinidade
Pol	Sacarose aparente na cana-de-açúcar
t/tb	Tonelada de cana cada tonelada de bagaço
t/tc	Tonelada de produto cada tonelada de cana
tb	Tonelada de bagaço
tc	Tonelada de cana
tc/h	Tonelada de cana por hora
w/v	Porcentagem em peso numa unidade de volume

# SUMARIO

AGRADECIMENTOS .....	iv
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
LISTA DE SIGLAS E UNIDADES.....	xiii
INTRODUÇÃO.....	1
1. REVISÃO TEORICA .....	6
1.1. BIOCOMBUSTÍVEIS .....	7
1.1.1. Biocombustíveis avançados .....	8
1.2. DIRETRIZES MUNDIAIS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS .....	11
1.3. DIRETRIZES E PERSPECTIVAS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL .....	12
1.4. BIOBUTANOL .....	15
1.5. ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL NUMA DESTILARIA AUTÔNOMA CONVENCIONAL .....	18
1.5.1. Cana-de-açúcar.....	19
1.5.2. Limpeza e preparação da cana-de-açúcar: .....	20
1.5.3. Métodos de extração de caldo .....	21
1.5.4. Tratamento do caldo.....	24
1.5.5. Evaporação .....	25
1.5.6. Esterilização .....	27
1.5.7. Fermentação .....	28
1.5.8. Destilação .....	33
1.6. ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL.....	40

1.6.1.	Composição do material lignocelulósico .....	40
1.6.2.	Pré-tratamento .....	44
1.6.3.	Hidrólise de celulose .....	59
1.6.4.	Fermentação ABE .....	65
1.6.5.	Técnicas de recuperação dos solventes .....	70
2.	PROCEDIMENTO DE SIMULAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL.....	77
2.1.	PROCESSO DE SIMULAÇÃO .....	77
2.1.1.	Breve descrição do software Hysys .....	78
2.2.	COMPONENTES DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL .....	79
2.3.	OPERAÇÕES UNITÁRIAS.....	81
2.3.1.	Limpeza, preparação e moenda da cana-de-açúcar .....	81
2.3.2.	Tratamento do caldo.....	84
2.3.3.	Concentração e esterilização .....	86
2.3.4.	Fermentação .....	88
2.3.5.	Destilação .....	90
2.3.6.	Desidratação .....	92
2.4.	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOETANOL .....	95
2.4.1.	Consumo de água .....	95
2.4.2.	Consumo de vapor.....	96
3.	PROCEDIMENTO DE SIMULAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL....	99
3.1.	PROCESSO DE SIMULAÇÃO .....	99
3.2.	COMPONENTES DA SIMULAÇÃO .....	100
3.3.	OPERAÇÕES UNITÁRIAS DA PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL .....	102
3.3.1.	Pré-tratamento do bagaço.....	102
3.3.2.	Hidrólise enzimática da celulose.....	105
3.3.3.	Fermentação ABE do hidrolisado de celulose .....	108

3.3.4.	Fermentação extrativa ABE a vácuo.....	111
3.3.5.	Separação de solventes.....	113
3.4.	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DE BIOBUTANOL	118
3.4.1.	Pré-tratamento do bagaço e lavagem do substrato .....	119
3.4.2.	Consumo de água no processo .....	119
3.4.3.	Consumo de vapor no processo.....	120
4.	INTEGRAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOBUTANOL NUMA USINA AUTÔNOMA.....	124
4.1.	DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE COGERAÇÃO.....	124
4.2.	SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE COGERAÇÃO.....	126
4.2.1.	Simulação da caldeira.....	126
4.2.2.	Simulação da turbina de condensação.....	126
4.2.3.	Simulação do sistema de condensados dos processos.....	127
4.2.4.	Simulação do sistema de condensação da turbina.....	128
4.2.5.	Simulação do sistema de bombas.....	128
4.3.	INDICADORES ENERGÉTICOS .....	132
4.4.	INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS .....	133
4.4.1.	Uso do bagaço de cana .....	134
4.5.	RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS.....	135
4.5.1.	Consumo de biomassa.....	137
4.5.2.	Resultados do consumo de vapor .....	140
4.5.3.	Consumo de água .....	141
4.5.4.	Consumo de energia na destilação do licor ABE.....	142
4.5.5.	Uso da energia renovável na produção de biocombustíveis .....	144
4.6.	CENÁRIOS PARA O ANÁLISE DA INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS.....	145
4.6.1.	Cenário 1, Planta convencional.....	146
4.6.2.	Cenário 2, Planta integrada .....	146

4.6.3.	Comparação dos cenários.....	147
4.6.4.	Indicadores energéticos .....	150
5.	CONCLUSÕES .....	155
6.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	157
7.	BIBLIOGRAFIA .....	158

# INTRODUÇÃO

Os países industrializados buscam conter a importação de petróleo e biocombustíveis com arranjos nas políticas e estimulação na produção local de biocombustíveis como mecanismo de controle nos preços e redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) da matriz energética. O desenvolvimento das tecnologias de baixa emissão de carbono visando o aumento da produtividade das matérias primas lignocelulósicas refletem o caminho adiante para alcançar a sustentabilidade dos biocombustíveis (HOUSE OF COMMONS, 2008).

Pesquisa e desenvolvimento de novas matérias primas lignocelulósicas permitirão a expansão dos biocombustíveis com altos rendimentos, com uma perspectiva sustentável oferecendo vantagens na segurança energética, redução na emissão de Gases Efeito Estufa, redução da poluição do ar, mas com riscos consideráveis como: o uso intensivo de recursos, monocultura, redução da biodiversidade e possíveis emissões GEE por mudança no uso do solo (ELBEHRI et al., 2013).

As principais rotas dos biocombustíveis avançados em desenvolvimento são classificadas em tecnologias bioquímicas e termoquímicas. As duas rotas usam o material lignocelulósico como matéria-prima. Na alternativa bioquímica o substrato é pré-tratado e hidrolisado em açúcares para ser fermentado em etanol, metanol, butanol, ácido acético, hidrogênio e outros químicos. A rota termoquímica utiliza a gasificação para produzir gás de síntese e converter em BTL-Diesel (do inglês *Biomass-To-Liquid-Diesel*), SNG (do inglês *Substitute Natural Gas*) ou mistura de álcoois.

Recentemente destaca-se o interesse na produção de Biobutanol como biocombustível avançado, ainda em etapa demonstrativa com aproveitamento do material lignocelulósico, principalmente nos Estados Unidos, Reino Unido, Alemanha e Japão. Algumas empresas como Butamax, a Gevo, Cobalt, American Process e Tetravita, em parceria com fábricas de biotecnologia (DuPont, BASF, Novozyme, entre outras) têm interesse na produção deste biocombustível e redução nos custos das enzimas para hidrólise do substrato para ser convertido

por fermentação em biobutanol. Recentemente, foi publicado o interesse das empresas GranBio e Rhodia pela produção de biobutanol de bagaço de cana no Brasil, com uma unidade de 100 mil toneladas por ano, com entrada em operação a partir do ano 2015 (SILVA et al., 2012).

O butanol é um dos alcoóis refinados de maior comercialização no mundo, usado na indústria química fornecedora de solventes, tintas e adesivos. O butanol, tradicionalmente produzido pelo craqueamento catalítico da nafta destilada do petróleo, tem uma demanda de mais 3,5 milhões de toneladas no ano de 2010 (YUAN, HUI-FENG, 2012) com média de 1,62 dólares/L de produto, que oscila com as variações do mercado do petróleo (GREEN, 2008). No Brasil, para a importação de n-butanol foi aplicada uma sobretaxa provisória da *CAMEX* (Câmara de Comercio Exterior) no ano 2011, que varia entre US\$102,67 e US\$272,12 por cada tonelada de produto importado por um período de 5 anos<sup>1</sup>. Estas medidas fortalecem a receita dos projetos locais com interesse na produção de biobutanol pela rota bioquímica para ser utilizado na indústria química.

O biobutanol como biocombustível avançado tem gerado expectativa na produção dos biocombustíveis para reduzir a dependência do petróleo na matriz energética. O Biobutanol permite uma rápida integração na cadeia dos combustíveis já com energia contida próxima à da gasolina, facilmente adicionado por baixa pressão dos vapores em misturas com diesel ou gasolina com menores modificações dos motores, pouca susceptibilidade a separação em presença de água (BECKWITH, 2011).

Devido à variedade de produtos de valor obtidos da transformação de biomassa, está sendo mudado o paradigma da integração dos processos em *biorefinarias* como mecanismo de otimização da utilização das matérias-primas (SONNENBERG et al., 2008; STAR-COLIBRI, 2011; MENON, RAO, 2012). A integração dos processos poderia causar uma rápida expansão da produção de biocombustíveis com tecnologias de baixa emissão de carbono representando melhoras ambientais nas biorefinarias no Brasil, na beira de um deslocamento da fronteira tecnológica de conversão sob um novo modelo de “uso integral da cana” (KING, WILLIAMS, 2010). Segundo Leal et al., (2010) o *Roadmapping* do setor sucroalcooleiro nos próximos 20 anos, a esfera industrial terá um novo modelo com dois principais processos de conversão:

---

<sup>1</sup> Importação de n-butanol tem sobretaxa definitiva. Guia marítimo a ferramenta de comercio exterior (2011). Tomado de: [www.guamaritimo.com.br](http://www.guamaritimo.com.br)

hidrólise lignocelulósica e termo-conversão por processos BTL (do inglês *Biomass to liquid*) e gasificação com múltiplos produtos (alimentos, produtos químicos, energia, biocombustíveis) integrados numa biorefinaria (LEAL et al., 2010; ZONDERVAN et al., 2011).

Alguns trabalhos feitos com fermentação direta de melão de cana-de-açúcar para a produção de biobutanol revelam os benefícios na receita com a diversificação dos produtos nas usinas sucroalcooleiras (MARIANO et al., 2013) e as alternativas na destilação do biobutanol com o gargalo na separação do azeótropo água/biobutanol refletem o alto consumo de energia na separação dos solventes (BRIGAULT, 2010; MARIANO et al., 2011).

A motivação deste trabalho está voltada para a melhora dos processos e a diversificação de novos produtos na indústria sucroalcooleira, que vão originar um aumento na produtividade energética e produtos com preços competitivos. Uma das alternativas de diversificação dos processos está no aproveitamento do bagaço com fins energéticos, seja para bioetanol, eletricidade ou na obtenção de biobutanol com alta potencial na indústria química brasileira. A análise termodinâmica do processo de obtenção de biobutanol integrado à destilaria autônoma ainda não foi realizada por nenhuma pesquisa no Brasil. Como vantagem desta situação vai ser simulado o processo de transformação de bagaço a biobutanol por fermentação dos açúcares.

Com o intuito do máximo aproveitamento da matéria prima e subprodutos numa usina autônoma, serão integrados os processos de Bioetanol de primeira geração por fermentação do caldo e o processo de biobutanol de segunda geração por fermentação do hidrolisado do bagaço. Todos os cálculos serão feitos sob a premissa de uma destilaria autônoma com capacidade de safra de 2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar processada por ano.

O objetivo principal deste trabalho visa a avaliação do desempenho energético de uma biorefinaria com a integração do processo de obtenção de biobutanol através de uma análise termodinâmica pela rota bioquímica utilizando como matéria-prima o bagaço (MATHEWS et al., 2011). Serão desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- Coletar e avaliar as informações bibliográficas de publicações, dados de processos e simulações das tecnologias bioquímicas para a produção de bioetanol (1ª geração) e biobutanol (2ª geração) por conversão da biomassa.

- Elaborar a referência dos processos unitários de cada rota de produção dos biocombustíveis (bioetanol e biobutanol).
- Escolher a metodologia e software para a simulação dos processos de produção dos biocombustíveis (bioetanol e biobutanol).
- Realizar a validação e análise dos resultados da simulação e consolidação dos dados termodinâmicos de cada processo.
- Realizar a comparação energética entre uma destilaria autônoma e uma outra destilaria com a integração do biobutanol pela diversificação dos produtos.

A revisão bibliográfica no capítulo 1 faz a compilação da informação do desenvolvimento teórico relativo à sustentabilidade dos biocombustíveis e as principais políticas de apoio para o posicionamento dos biocombustíveis nos países produtores incluindo o Brasil, além dos desafios futuros para a sustentabilidade dos biocombustíveis e integração dos processos em biorefinarias. Neste mesmo capítulo é feita uma descrição dos processos e alternativas tecnológicas no mercado envolvidas nas principais seções do processo de obtenção de bioetanol de cana-de-açúcar, limpeza, preparo e moenda da cana-de-açúcar, tratamento do caldo, evaporação, fermentação e destilação. Quanto ao o processo de produção do biobutanol, as principais seções abordadas serão o pré-tratamento do bagaço, hidrólise, fermentação e destilação.

As condições de entrada, descrição do modelo termodinâmico e descrição de cada fase da simulação para a produção de bioetanol por fermentação do caldo são descritas no capítulo 2, incluindo os processos convencionais da lavagem, moenda, tratamento e concentração do caldo por múltiplo efeito, fermentação com *Saccharomyces cerevisiae*, destilação do vinho obtendo álcool hidratado e finalmente a desidratação com 99,32% mol de etanol com agente de captura MEG (Mono-etileno-glicol).

A simulação do processo de segunda geração para a produção de biobutanol por fermentação de celulose é descrita no capítulo 3 com as condições de entrada e descrição do modelo termodinâmico. Este processo inclui o pré-tratamento com explosão de vapor e hidrólise enzimática para romper as cadeias de celulose em moléculas mais simples de glicose para

depois fermentar o hidrolisado com o *Clostridium*, com posterior destilação do vinho em um conjunto de 5 colunas que separam os azeótropos água/bioetanol e água/biobutanol obtendo biobutanol 99% mol.

A avaliação dos resultados da integração dos processos de obtenção de bioetanol e biobutanol com o sistema de cogeração serão abordados no capítulo 4. Neste capítulo estará incluída a descrição da simulação do sistema de cogeração e o fornecimento de energia aos processos produtivos, a análise do consumo das utilidades e os principais indicadores energéticos da integração dos processos. Por fim, no capítulo 5 serão abordadas as conclusões do trabalho.

# 1. REVISÃO TEORICA

As Nações Unidas proclamaram o ano 2012 como o ano Internacional da Energia Sustentável, vinte anos depois do “Cúpula da Terra” (Rio-1992) que abriu a porta para o debate do desenvolvimento sustentável. Nesse sentido a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (CNUDS) na Rio+20 (2012) reforçou os compromissos políticos para um futuro sustentável no século 21 (SD21). Foram expostos os avanços e dificuldades associadas a novos desafios emergentes, uma economia verde em prol da sustentabilidade e erradicação de pobreza e criação de um marco institucional SD21 (LE BLANC, 2012). Nessa conferência se reforçaram as três dimensões do desenvolvimento sustentável (social, econômico e ambiental) que envolve os princípios do tratamento digno, trabalhos justos e acesso à educação, como uma estrutura fortalecida do crescimento da economia (ALLEN, 2012).

A produção de biocombustíveis numa economia sustentável deve prevenir a pressão ambiental na diversidade dos cultivos e na floresta, atingidos por políticas consequentes na proteção da terra, o ambiente e os corpos de água, para não acabar os prejudicando. Biomassa de origem agrícola fornece um alto potencial bioenergético a longo prazo, oferecendo amplas oportunidades para os biocombustíveis e substitutos de produtos químicos com maior competitividade (EEA, 2007; YUAN et al. 2008).

A sustentabilidade ambiental dos biocombustíveis é endereçada integralmente na redução das emissões de Gases de Efeito Estufa – GEE (CO<sub>2</sub>, metano, N<sub>2</sub>O), emissão reduzida de CO<sub>2</sub> nas práticas agrícolas (manejo do solo, irrigação, fertilização e colheita), avaliação das mudanças no uso do solo com metodologias indiretas, a preservação da biodiversidade e o ambiente, e quantidade e qualidade da água e ar disponíveis nas regiões de cultivo. Uma das preocupações da FAO (*Food and Agricultural Organization of United Nations*) neste sentido é a dificuldade na transformação dos princípios e critérios da certificação ambiental em indicadores de impacto quantificáveis na prática (MARKEVICIUS et al., 2010; ELBEHRI et al., 2013).

## 1.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

O uso de combustíveis líquidos em motores de combustão interna deve continuar sendo a alternativa de maior uso no transporte nos próximos 30 anos, o que representa uma oportunidade no crescimento na produção dos biocombustíveis na substituição dos derivados do petróleo. A produção de biocombustíveis renováveis no mundo representa 0,48% da energia primária. O biocombustível de maior produção continua sendo o bioetanol com produção de 84,6 bilhões de litros no ano 2012 (em torno de 45 Mtep/ano). O etanol basicamente é produzido utilizando milho como matéria-prima nos Estados Unidos (62,3%) e cana-de-açúcar no Brasil (37,7%) (Figura 1). Como destaque importante, a produção de etanol nos Estados Unidos cresceu em média 7,8 vezes nos últimos 10 anos, com previsão de substituição por etanol lignocelulósico para 2050. Quanto à produção do Brasil, conseguiu dobrar o etanol produzido no mesmo período de tempo (BP, 2013; CASPETA et al., 2013).

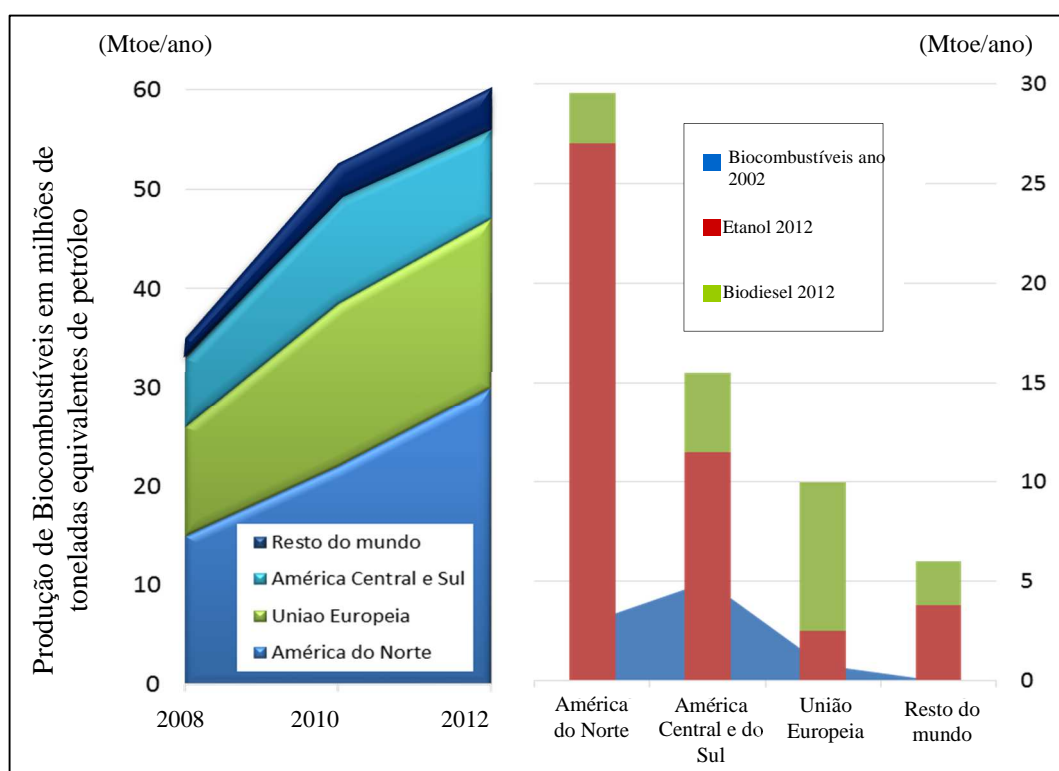


Figura 1. Produção de biocombustíveis no mundo ano 2012 (BP, 2013).

O crescimento na produção de biocombustíveis nas regiões dos maiores consumos de combustíveis, Europa e América do Norte, pretendem reduzir a dependência do petróleo usado no setor de transporte com sérios programas e investimento em biocombustíveis avançados nos próximos 10 anos. Os Estados Unidos com o *Energy Independence and Security Act* no ano de

2007 implementou o *Renewable Fuel Standard* (RFS), que permitiu a aprovação do aumento da produção de bioetanol a partir do ano 2008. A produção de bioetanol nos Estados Unidos terá um aumento progressivo a partir de 9 bilhões de galões de etanol no ano 2008 até 36 bilhões de galões no ano 2022. A produção de biocombustíveis renováveis neste período 60% da produção de biocombustíveis será composta por biocombustíveis avançados (ALVAREZ et al., 2010).

O parlamento Europeu traçou no ano 2008/09 a rota dos Sistemas Renováveis de Energia (RES) a fim de alcançar a meta de 20% de sistemas energéticos renováveis, 20% de acréscimo na eficiência energética e 10% do uso de biocombustíveis misturados com os combustíveis no transporte pelos próximos 10 anos (FISCHER, 2013). As políticas de apoio aos projetos demonstrativos ofereceram uma redução das barreiras dos novos empreendimentos que esperam alcançar custos competitivos (CASPETA et al., 2013).

A produção de biocombustíveis tem o potencial da substituição dos combustíveis convencionais e a redução do impacto pela mitigação das mudanças climáticas. A produção sustentável de biocombustíveis continua tendo algumas limitações, sendo notadas nas matérias-primas que concorrem com a produção de alimentos por terra e água, insuficiente produtividade, baixa competitividade de custos, e pouca unificação das diversas avaliações dos GEE nas mudanças no uso do solo (DE VRIES et al., 2010; MARKEVICIUS et al., 2010).

O estímulo no desenvolvimento de biocombustíveis de segunda geração da biomassa com fins não alimentares, fortalece a utilização de matéria prima lignocelulósica como subproduto (palha de cereais, bagaço de cana-de açúcar, resíduos florestais) e resíduos orgânicos. Estes cultivos energéticos especializados provavelmente terão concorrência com cultivos para biocombustíveis de primeira geração, mas a produtividade energética será maior na mesma área de cultivo, ainda com utilização de áreas com baixa qualidade de nutrientes (SIM et al., 2010).

### **1.1.1. Biocombustíveis avançados**

Os biocombustíveis líquidos de primeira geração são produzidos da fermentação de açúcares da cana-de-açúcar, milho ou outras fontes para a produção de bioetanol. A extração de óleos de grãos e sementes transformados por meio da transesterificação em biodiesel são considerados

nesta categoria. Estes dois produtos estão sendo produzidos em escala comercial e utilizados como biocombustíveis de motor diretamente ou em mistura com os combustíveis fósseis (NIGAM, SINGH, 2011).

Os biocombustíveis de segunda geração basicamente são produtos da transformação bioquímica (fermentação – bioetanol e biobutanol) ou termoquímica (gasificação e pirolises – bio-álcoois, metanol, líquidos Fisher-Trops-FTL, Di-metil-éter-DME, óleos) de substratos lignocelulósicos não comestíveis. Este tipo de biocombustíveis envolvem processos mais sofisticados, maior investimento em equipamentos e instalações maiores para transformar matérias-primas residuais na busca de maior eficiência no uso atual da terra (NIGAM, SINGH, 2011).

A terceira geração de biocombustíveis não centra a atenção em substratos agrícolas, mas visa a utilização de óleos residuais e microrganismos que fazem a biossíntese em ácidos gordurosos; as algas pertencem a esta geração sendo plantas primitivas fotossintéticas de habitat aquático e produzem lipídios, proteínas e carboidratos (NIGAM, SINGH, 2011; DEMIRBAS, 2011).

As tecnologias sofisticadas para produzir os biocombustíveis de segunda e terceira geração nomearam os biocombustíveis derivados como combustíveis avançados. Tais biocombustíveis emitem 50% menos Gases Efeito Estufa para substituir gasolina e diesel, tais como etanol de material lignocelulósico, açúcares, amido (excluindo milho), biogás e biodiesel de óleos vegetais (Figura 2) (KOMIOTI et al., 2008).

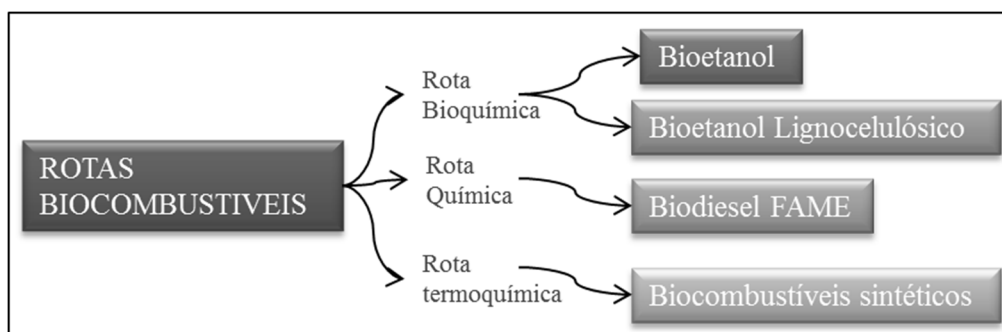


Figura 2. Rotas para a produção de biocombustíveis avançados (KOMIOTI et al., 2008).

Os interesses dos governos e apoio dos centros de pesquisa e das empresas do setor energético promovem o desenvolvimento de projetos em energias renováveis em busca da redução na

brecha tecnológica dos biocombustíveis avançados. Nos Estados Unidos se encontram 50% das pesquisas e desenvolvimentos (fase: piloto- demonstrativa) dos projetos de biocombustíveis avançados que poderão substituir os combustíveis convencionais. Como é mostrado na Figura 3, nos próximos 3 anos poderá aumentar a disponibilidade em 70% de biocombustíveis avançados produzidos de matérias primas como resíduos de biomassa de cultivos, algas, açúcares, licor negro e gorduras animais, para processos de gaseificação, pirólise, hidrotreatamento, reforma a vapor, hidrólise enzimática, fermentação, transesterificação e tratamentos químicos (BACOVSKY et al., 2013). Nos próximos anos estes projetos entrarão na fase comercial e farão parte da matriz energética dos biocombustíveis.

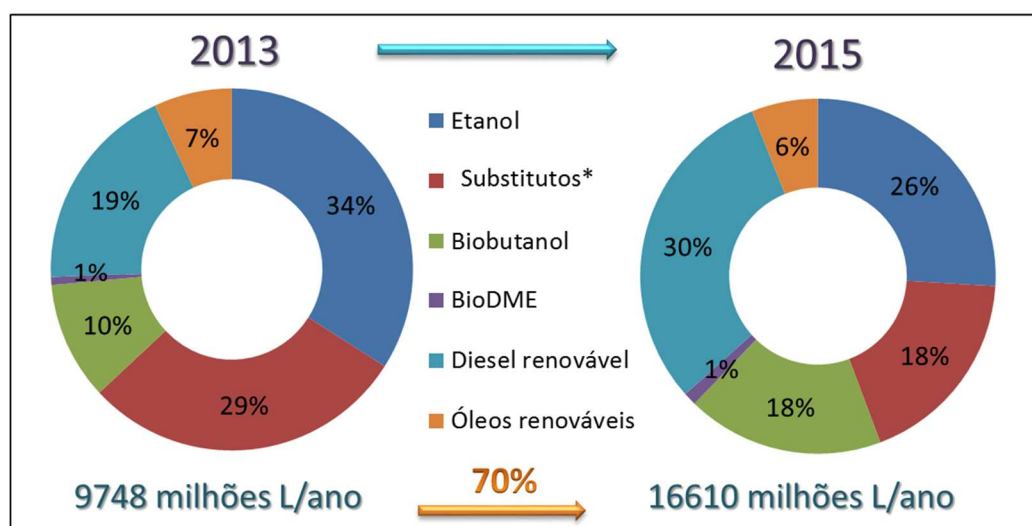


Figura 3. Projetos Biocombustíveis avançados em desenvolvimento.

\* Substitutos do petróleo; BioDME = Bio-di-metil-éter.

Fonte: (BACOVSKY et al., 2013)

O potencial da biomassa como alternativa viável na redução das emissões emerge como a articulação das políticas e o desenvolvimento das tecnologia de produção. A tecnologia de transformação da biomassa tornou-se como uma indústria de diversos produtos de valor. Estes modelos de biorefinarias são projetados como a fundação da economia verde que usa a biomassa como substituto dos combustíveis fósseis conduzidos por escassez de petróleo barato, mudanças climáticas, dependência da importação de derivados do petróleo e necessidade de desenvolvimento das zonas rurais. Na competição entre comida e energia, os produtos das biorefinarias vão satisfazer mercados com altos preços e atender mercados de maior volume (LANGEVELD et al. 2010).

## **1.2. DIRETRIZES MUNDIAIS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS**

Os países da União Europeia e Estados Unidos estão desenvolvendo regulamentos para reforçar as políticas que envolvem o mercado dos biocombustíveis nos próximos 20 anos. As tarefas estão sendo tratadas para atingir o aumento da produção de biocombustíveis localmente para conter a importação de biocombustíveis e reduzir a importação de petróleo e líquidos refinados. Consistente a esta missão as misturas de biocombustíveis com a gasolina e diesel vão aumentar gradualmente assegurando um controle dos preços dos combustíveis. Via estes desafios a indústria está endereçando o aumento da produtividade das matérias primas, reduzindo o consumo de energia e água em busca da sustentabilidade e reduzindo a pressão no mercado dos alimentos (ALVAREZ et al.,2010; FISCHER, 2012).

Através dos subsídios e redução das taxas o governo dos Estados Unidos apoia os produtores locais de etanol para fortalecer o programa de segurança energética e diversificação de combustíveis do país. Em conformidade com o Ato para a independência e segurança energética aprovado pelo Congresso no ano 2007, prevê a produção de 36 bilhões de galões de etanol até o ano 2022; a partir dos 21 bilhões de galões o fornecimento será feito pelos chamados “biocombustíveis avançados” com 50% menos de GEE emitidos. Além disso, deve-se levar em consideração a logística econômica de transporte e armazenamento e as mudanças necessárias para ampliar a mistura do etanol além dos 10% com a gasolina (ALVAREZ et al.,2010)

A regulamentação da União Europeia dispõe dos roteiros específicos no apoio e desenvolvimento das políticas, legislação, os mercados e a tecnologia dos biocombustíveis. A Diretiva da Energia Renovável 2009/28/EC sugere os planos de ação para desenvolver a produção dos biocombustíveis sustentáveis de segunda geração com 20% a mais no aumento da eficiência para ser misturados acima de 10% com a gasolina e 7% com o diesel. Entretanto a Diretiva recomenda uma repartição dos encargos para as fontes de energia renovável e uma aproximação harmonizada como a Diretiva de qualidade dos combustíveis a qual controla as normas das emissões na produção e no consumo para cumprir com as metas de redução mínima de GEE 35% nos primeiros anos e 50% e 60% depois do ano 2017 para as existentes e novas instalações. Recomenda também criação de um comitê de sustentabilidade com o propósito de certificar a produção de biocombustíveis sendo o balanço de massa uma primeira abordagem na medição no cumprimento das metas de redução e a qualidade. Por fim, a Diretiva oferece

um bônus de 29 gCO<sub>2</sub>/MJ para os biocombustíveis produzidos em terras degradadas ou contaminadas, em detrimento à produção de biocombustíveis em terras com alta biodiversidade ou usando carbono enriquecido (FISCHER, 2012).

### **1.3. DIRETRIZES E PERSPECTIVAS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL**

Ao longo das décadas de 1970 e 1980 surgiram grandes mudanças no mercado dos combustíveis no Brasil. No ano 1973 por conta do elevado preço internacional do petróleo e dependência da importação do hidrocarboneto, surge a necessidade de expandir o uso do etanol nos motores. Nos dois anos seguintes com apoio dos empresários a COPERSUCAR (Cooperativa de produtores de açúcar) fez a proposta ao Conselho Nacional do Petróleo de aproveitar a capacidade ociosa das usinas com destilarias anexas para aumentar a produção de etanol e articular uma resposta a nova situação energética de choque. Baseado nessas premissas o governo federal instituiu o Programa Nacional de Álcool (Proálcool) com linhas específicas de financiamento e formalizou a criação da Comissão Nacional do Álcool (CNA) encarregada de controlar as metas de produção nos próximos anos, os incentivos para as misturas álcool - gasolina e a paridade dos preços do etanol e do açúcar (WALTER et al. 2008; NOGUEIRA, 2008).

No ano 1985 o governo federal optou por aumentar a produção de etanol para 10,7 bilhões de litros. O Proálcool motivou os agentes econômicos para elevar a mistura com gasolina atingindo 25%, garantindo preços do etanol hidratado mais baixos que da gasolina, com remuneração competitiva para o produtor de etanol, linhas de crédito em condições favoráveis, redução dos impostos para os veículos que usavam etanol hidratado e obrigatoriedade de venda nos postos do combustível, ainda assegurando o estoque para o abastecimento durante a entressafra (CGEE, 2007; WALTER et al. 2008; NOGUEIRA, 2008).

No começo da década de 1990 o governo federal, mudou o esquema de controle nos preços com a progressiva retirada dos subsídios. O processo de liberalização total dos preços do etanol e da cana, passaram a ser negociados livremente entre produtores e distribuidores, baseado no modelo contratual de remuneração do açúcar contido na cana que é processada, bem como

açúcar e o bioetanol produzidos nas usinas. Este modelo converte a matéria-prima e os produtos na mesma base de comparação, os açúcares totais recuperáveis (ART) (SCANDIFFIO, 2005).

Após o *Proálcool*, a produtividade agrícola aumentou 57% atingindo até 80 t/ha na atualidade (Figura 4), contribuindo com os baixos custos agrícolas e o aumento na produção de cana-de-açúcar em 300% em 15 anos. A expansão do consumo de bioetanol no mercado interno, com o advento dos carros *flexfuel* no ano 2003 e demanda internacional no etanol anidro para misturas com a gasolina, permitiu uma expansão da agroindústria canavieira a taxas elevadas consolidadas economicamente (NOGUEIRA, 2008; STRACHMAN e PUPIN, 2011). De fato, na última safra do ano 2011/12 o Brasil, o maior produtor de cana de açúcar no mundo, produziu um pouco mais que 588 milhões de toneladas de cana, ficando em segundo lugar depois dos Estados Unidos na produção de bioetanol com 23 bilhões de litros (MAPA, 2013).

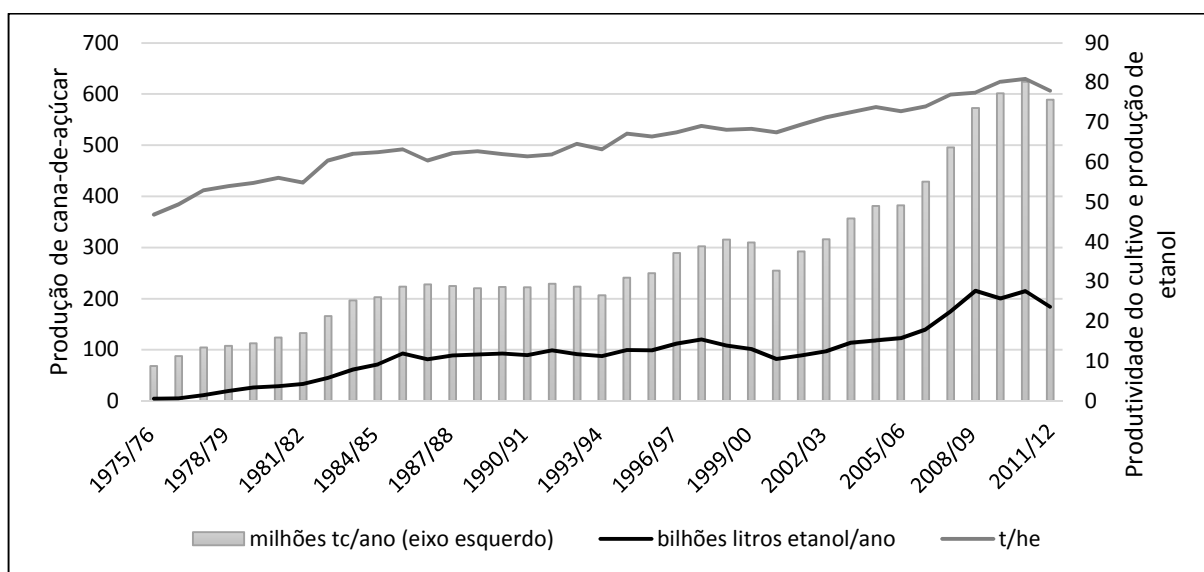


Figura 4. Evolução da produção de cana-de-açúcar e etanol no Brasil.

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil. (MAPA, 2013)

Os desafios científicos e tecnológicos através do Sistema Nacional de Inovação em Etanol (SNI-Etanol), cuja criação remonta principalmente ao Proálcool em 1975, levou o estado Brasileiro e as instituições a concentrar os esforços no Programa de Pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I). As políticas públicas do Estado pelo fortalecimento da continuidade dos investimentos em ciência, tecnologia e inovação, com a criação do Plano Nacional de Agroenergia (PNA) 2006-2010, pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) pelo desenvolvimento das pesquisas e garantir a transferência tecnológica das cadeias de Agro-

energia, priorizando a cadeia do etanol de cana de açúcar. No Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação (PACTI) 2007-2010 do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) tem a meta da consolidação da linha de pesquisa em biocombustíveis de segunda geração criando o Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) (NYKO et al. 2010).

O empenho das instituições Estaduais e federais de Amparo e apoio financeiro aos pesquisadores em PD&I (FAPESP, CNPq) sustentam as iniciativas que levam ao mercado as tecnologias de inovação do etanol, que recebem apoio dos fundos setoriais FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) e BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento) realizando o escalonamento dos projetos da cadeia produtiva do etanol. Este suporte aos projetos reflete na realização de pesquisa em pré-tratamento e hidrólise de material lignocelulósico com escalonamento da hidrólise enzimática e ácida em plantas piloto em operação atual no Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), CTBE e Rede de hidrólise dos grupos de pesquisa da Unicamp e a firma Dedini S/A; Além disso, Centro de pesquisa e desenvolvimento da Petrobras S/A – CENPES é a iniciativa privada que faz investimento em planta piloto de escalonamento mais avançada (NYKO et al. 2010).

Alguns autores apontam o futuro das destilarias brasileiras com a inclusão de novas tecnologias para o aproveitamento da biomassa residual da cana, além da produção de bioetanol do caldo de cana. Dois possíveis cenários nos próximos 20 anos são propostos por Seabra e Macedo (2010) para maximizar o aproveitamento da biomassa com:

- a) Geração de energia excedente em ciclos de vapor com tecnologias BIG (do inglês *Biomass Integrated Gasification*) na faixa de 184-203 kWh/tc; considerou-se apenas a obtenção de subprodutos líquidos Fischer Tropsch com rendimento de 14,5 l/tc, DME (Di-metileno-éter) 38,8 l/tc e etanol 25,6 l/tc (SEABRA, MACEDO, 2010).
- b) O segundo cenário é a hidrólise da biomassa com diferentes tipos de tratamento e sacarificação/fermentação simultânea com rendimentos na faixa 20-40 litros de etanol/tc (SEABRA, MACEDO, 2010), e aproveitamento adicional dos subprodutos lignina, hemicelulose e celulose como novas plataformas de bioprodutos na indústria alcoholquímica (FRANCO, GARZON, 2010).

## 1.4. BIOBUTANOL

O transporte é o principal setor consumidor de combustíveis que largamente depende dos derivados do petróleo gasolina e diesel. As alternativas de mistura dos biocombustíveis E5 a E25 (Etanol) ou B5-B10 (Biodiesel) com combustíveis convencionais são o mecanismo para aumentar a sustentabilidade do setor, representando um potencial de utilização de novas matérias primas (biomassa lignocelulósica) e biocombustíveis avançados como biobutanol e óleos renováveis para atender à crescente demanda de combustíveis (SWANA et al., 2011).

O Biobutanol como biocombustível tem vantagens significativas se comparadas com bioetanol no grupo dos alcoóis de baixa quantidade de carbono (Tabela 1). Biobutanol com quatro átomos de carbono, o dobro dos átomos de carbono contidos no bioetanol, contém 25% mais energia. A volatilidade dos alcoóis em relação à pressão de saturação diminui com o aumento de número de átomos de carbono, o que significa que o biobutanol tem menor tendência a cavitação por vaporização, sem a necessidade de constróis adicionais por mudanças de temperatura (em países com estações) (JIN et al., 2011).

A combustão de biobutanol tem menores problemas de ignição, já que na vaporização utiliza a metade da energia do etanol com menos problemas para o arranque dos motores em climas frios e cargas baixas. As misturas de biobutanol com gasolina e diesel são mais fáceis, já que cada molécula contém alquila e hidroxila em maior proporção que o etanol, aumentando a solubilidade com os combustíveis convencionais sem adição de co-solventes. A adição de alcoóis nos combustíveis melhora a viscosidade dentro do motor sem causar problemas na bomba de combustível; a viscosidade aumenta com o número de átomos de carbono, como benefício adicional do biobutanol. Como as misturas de biobutanol com a gasolina são menos suscetíveis à separação em presença de água, é possível o uso da infraestrutura de distribuição e transporte existentes (oleodutos), tornando-se mais seguro o armazenamento em altas temperaturas e alto *flash point* (JIN et al., 2011).

Tabela 1- Especificações dos combustíveis líquidos convencionais e biocombustíveis (JIN et al., 2011; ANP, 2012)

ESPECIFICAÇÃO	Gasolina	Diesel	Etanol	Biodiesel	n-Butanol
Formula molecular	C4-C12	C12-C26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C12-C24	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
Índice de cetano	0-10	40-55	8	47-52	25
Número de Octano	80-99	20-30	108		96
Conteúdo de oxigênio (% em massa)	-	-	34,8	10	21,6
Densidade a 20°C (g/mL)	0,72-0,78	0,82-0,86	0,79	0,87	0,809
Temperatura de autoignição (°C)	300	246	434	363	385
P. ignição câmara fechada (°C)	,-45 a -38	65-68	8	166	35-37
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	42,7	42,5	26,8	38,81	33,1
Ponto de ebulição (°C)	25-215	180-370	78,4	262-359	117,7
Razão estequiométrico	14,7	14,3	9,02	12,5	11,21
Calor Latente a 25 °C (kJ/kg)	380-500	270	904	200	582
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	0,4-0,8	1,9-4,1	1,08	4	2,63
Limite de inflamabilidade (%v)	0,6-8	1,5-7,6	4,3-19		1,4-11,2

A produção de biobutanol por fermentação microbiológica começou a ser realizada mais de 150 anos após a descoberta do n-butanol como principal composto do “óleo fúsel” em 1852 pelo cientista *Wurtz*; o principal composto do óleo fúsel seria conhecido na indústria química como álcool isoamílico que junto aos ésteres são responsáveis pelo sabor característico das bebidas fermentadas (CANTÃO et al., 2010). Em 1862 o químico *Pasteur* obteve álcool butílico por fermentação anaeróbica de ácido láctico e lactato de cálcio, como resultado dos estudos em geração espontânea para a remoção de bactérias lácticas em meios contaminados. Entre 1876 e 1884 o cientista *Fitz* fez alguns testes com bactérias esporogênese anaeróbicas que produziam ácido butírico e solventes neutros com substratos de açúcares, sendo inseridas no gênero *Clostridium*. (PARES, JUAREZ, 1997; JIN et al., 2011).

Em 1902 *Winogradsky* fez a descrição da fermentação anaeróbia utilizando o microrganismo *Clostridium Pasteurantium* que por conversão de sacarose obteve etanol, butanol, acetato, butirato, CO<sub>2</sub> e hidrogênio. Anos depois, *Schardinger* em 1905 conseguiu a inclusão da acetona na fermentação com cepas isoladas para produzir borrachas sintéticas da transformação destes compostos diante do temor do esgotamento da borracha natural. Em 1911 *Ferbach* e *Chaim Weizmann* (patente dos Estados Unidos em 1919) melhoraram a eficiência da fermentação com

substrato de amido e *Clostridium acetobutylicum* com produção adicional de acetona para a fabricação de *cordite* um dos explosivos utilizados naquela época durante a primeira guerra mundial. No ano 1919 *Weizmann* nos estados Unidos registrou a patente da fermentação ABE (RANJAN, MOHOLKAR, 2012; JIN et al., 2011; KUMAR, GAYEN, 2011).

Enquanto as guerras avançavam no mundo a indústria da fermentação ABE cresceu na Europa e Estados Unidos como fonte de acetona para a fabricação de pólvora sem fumaça para as munições. Depois da segunda guerra mundial em 1945, 66% do biobutanol e um terço da acetona eram fornecidos pelo processo de fermentação nos Estados Unidos, abrindo o mercado para a utilização do biobutanol como solvente de lacas de secagem rápida. Naquela época com a ascensão do petróleo a disponibilidade dos produtos petroquímicos em grandes quantidades e baixos preços tornaram a fermentação ABE pouco rentável, sendo produzido com matérias primas de alta produção de melaços em alguns lugares de África do Sul, China e Rússia na década dos 80 (RANJAN, MOHOLKAR, 2012; JIN et al., 2011; KUMAR, GAYEN, 2011).

O uso de biobutanol em mistura com gasolina ou diesel mostra nos testes suscetibilidade a combustão anormal por batida na combustão. Estas condições específicas na embaçam a utilização direta no motor (SZWAJA, NABER, 2010). Dadas as melhores características do biobutanol como combustível de motor serão abordadas algumas comparações em motores em ciclo otto (MCO) e motores ciclo diesel (MCD):

- a. Devido ao menor poder calorífico relativo a gasolina o biobutanol tem aumento no consumo de combustível e algumas incompatibilidades com componentes do sistema. Por maior viscosidade do biobutanol aumentam os problemas por corrosão dos materiais. Biobutanol com menor número de octano (Tabela 1) relativo a menor quantidade de carbono inibe a utilização de pressões maiores com consequente diminuição da eficiência. Para as misturas de biobutanol/gasolina inferiores a 20% o consumo específico não representa perdas perceptíveis pelos controles na combustão no motor. Para misturas estequiométricas superiores a 40% em volume, as emissões totais de CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos são reduzidas (JIN et al., 2011).
- b. A mistura biobutanol/diesel não representa nenhum problema com a separação de fases com álcool. O menor número de cetano reduz a operabilidade do motor em arranques a frio. Para as misturas volumétricas inferiores a 24% é retardada a autoignição com

aumento de 2% no consumo específico de combustível. As misturas com biobutanol maiores a 40% têm impacto na redução de NO<sub>x</sub>, CO, fuligem e conteúdo de hidrocarbonetos em operação urbana dos motores, tornando-se pouco significativa na operação em rodovias (JIN et al., 2011).

Existem alguns fatores que estimulam o interesse no financiamento em pesquisa e desenvolvimento da produção de biobutanol, como a instabilidade dos preços e abastecimento do petróleo, disponibilidade de biomassa no mercado e a redução dos gases efeito estufa. A restauração da competitividade da fermentação ABE no mercado depende basicamente das condições econômicas favoráveis da produção de biobutanol em comparação com os processos da indústria petroquímica (EZEJI et al., 2004). Avanços na manipulação genética de enzimas e microrganismos para fermentação permitirão melhorar as características do pré-tratamento do material lignocelulósico e da fermentação. No caso das condições do mercado para reintroduzir este processo biológico com maior competitividade é necessário quebrar as barreiras dos altos custos nos substratos, aumento na produtividade da fermentação devida a inibição de compostos e redução nos custos das tecnologias de recuperação dos produtos (alta diluição dos produtos) (DURRE, 2011).

## **1.5. ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL NUMA DESTILARIA AUTÔNOMA CONVENCIONAL**

Nesta seção do trabalho é feita uma descrição dos processos e alternativas tecnológicas utilizadas para a produção de bioetanol. Serão abordadas as tecnologias do mercado e as tecnologias em desenvolvimento, envolvidas nas principais seções dos processos de obtenção de bioetanol de cana-de-açúcar. Para a obtenção de bioetanol anidro numa destilaria autônoma, serão incluídas as etapas de limpeza e preparação da cana-de-açúcar, os métodos de extração do caldo, os tratamentos do caldo, os métodos de concentração do caldo, a esterilização, fermentação do mosto e destilação do vinho.

### 1.5.1. Cana-de-açúcar

A cana de açúcar é um cultivo perene dos climas tropicais e subtropicais oriunda da Ásia, do gênero *saccharum L.* da família das Gramíneas (Poaceae) segundo a classificação taxonômica das gramas altas (CRONQUIST, 1988; APG II, 2003). A cana é composta pelos colmos que concentram os açúcares (15-18% Brix), açúcares redutores (0,5-1%), sacarose (10-17%) e as fibras (8-14%), compostos adicionais são as pontas e folhas que constituem a palha da cana (Tabela 2).

A moagem de cana integral (com ponta e palha) visa a maior produção de bagaço (maior % fibra) que beneficia a geração de energia termoelétrica e beneficia a fermentação pela maior quantidade de elementos minerais (fósforo inorgânico, cálcio, magnésio e potássio) (Tabela 2). No caso da moagem da cana despontada ocorrem alterações significativas no Brix, Pol., açúcares totais e pH. O processo de manuseio da cana de açúcar selecionado na usina depende do estado de recepção na chegada do canavial, aonde a cana foi queimada ou não afetando a quantidade de açúcares totais (CAMARGO et al., 1990).

Tabela 2- Características da cana-de-açúcar na chegada a usina (CAMARGO et al. 1990).

ELEMENTOS	Cana Integral	Cana queimada		Cana não-queimada	
		Não despontada	Despontada	Não despontada	Despontada
Brix % cana	15,23	15,63	16,5	16,53	17,28
Pol % cana	12,27	12,75	13,66	13,7	14,5
Açúcares redutores %cana	0,5	0,5	0,4	0,45	0,41
Açúcares totais %cana	13,42	13,82	14,69	14,87	15,67
Fibra %cana	16,42	13,9	12,33	13,5	12,36
mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /L de caldo	228	222	193	226	196
mg CaO/L de caldo	464	397	346	369	329
mg MgO/L de caldo	289	266	235	263	243
mg K/L de caldo	2185	2005	1607	1843	1548
Bagaço/tc*	416,5	356,4	318,3	365,2	322,1

\* tc = tonelada métrica de cana.

## **1.5.2. Limpeza e preparação da cana-de-açúcar:**

### ***MÉTODO ÚMIDO***

Esta seção da fábrica tem a finalidade de condicionar a cana com a limpeza e abertura das células com o mínimo de perdas de açúcares. A lavagem da cana visando a remoção da terra, areia argila e palha, não tem-se mostrado o processo mais eficiente, usando grande volume de água a altas velocidades (3 a 5 m<sup>3</sup>/tc). O sistema usual no Brasil é a lavagem na mesa alimentadora, composta por duas esteiras onde a cana recebe jatos de água a alta pressão e volume suficiente para arrastar consigo os composto até o conjunto separador que extrai a palha e areia. Após a lavagem ocorre o preparo da cana composto por facas e martelos rígidos ou oscilantes, caracterizados pela facilidade na manutenção e alguns casos é indispensável a presença dos desfibradores aumentando a índice de células abertas na faixa de 80 e 85% a velocidade de 60 m/s, e outros casos de 90 a 92% com velocidade de 90 m/s, oferecendo uma redução no teor de sacarose a 0,7% (LEAL, 2010).

### ***MÉTODO SECO***

O método de limpeza seco é baseado na utilização de equipamentos mecânicos para a remoção de material grosseiro que vem junto com a cana-de-açúcar da colheita sem utilizar métodos de queima ou lavado. Para Bernhardt (1994) este método reduz os custos por desgaste e manutenção das maquinas e aumenta o fator de capacidade por redução das impurezas no caldo na moenda. Portanto a usina tem ganhos na redução de consumo global de energia e menores perdas de açúcares no bagaço (BERNHARDT, 1994).

Este sistema visa eliminar três tipos de material grosseiro que chegam junto com a cana da colheita: pedras, areia e a palha. Para a remoção das pedras o sistema possui um rolo ajustado para cortar o passo do material fino tombando a cana de maior tamanho para as esteiras de separação de areia e argila. A esteira é um conjunto de rolos separados que permitem a queda do material mais fino por gravidade. A separação da palha da cana é feita no final da esteira com a utilização de jatos de ar que separam o material mais leve (Figura 5) (BERNHARDT, 1994).

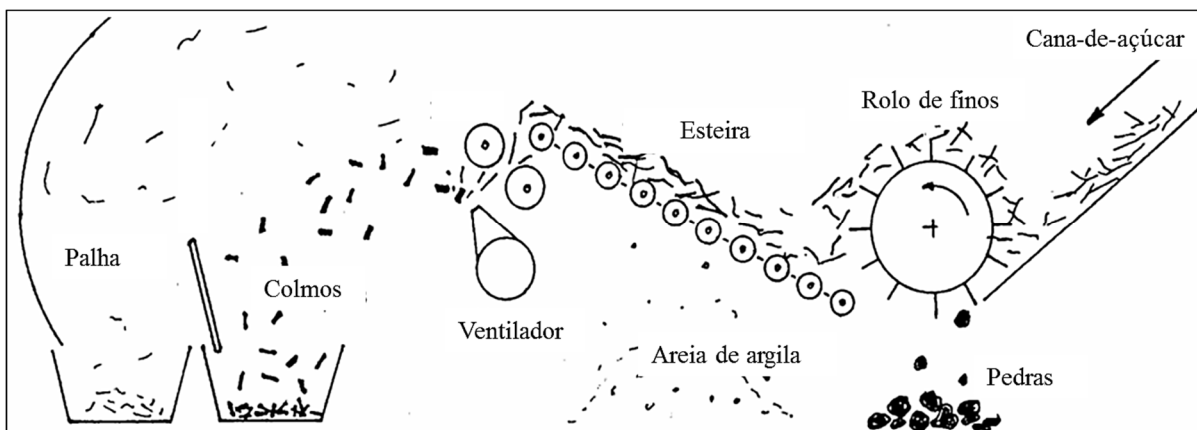


Figura 5 - Esquema de um sistema de limpeza de cana-de-açúcar em seco (BERNHARDT, 1994).

### 1.5.3. Métodos de extração de caldo

#### **MOENDA**

Os fatores fundamentais que influenciam no índice de extração global nas moendas são o índice de abertura das células, o número de ternos de moenda, taxa de água no sistema de embebição, temperatura de água de embebição e a presença do quarto rolo de pressão. Após o processo de preparo, a cana é conduzida ao tandem de moenda, formado por um grupo de ternos com rolos de pressão. Estes ternos são movidos convencionalmente por turbinas a vapor com alta sensibilidade ao consumo de vapor nas variações da velocidade. Uma das alternativas para usinas com rendimentos baixos nos acionamentos da moenda são motores elétricos utilizados como vantagens que permitem o controle completo da velocidade e consumo de energia. Cada uma das unidades utiliza um motor elétrico, que controla o arranque e parada de moenda com completo automatismo da moagem (WIENESE, 1995, LEAL, 2010).

As experiências demonstram que os ternos que usam 3 rolos com alimentação normal apresentam dificuldades para receber alto grau de embebição, prejudicando a extração. As melhoras na operação incluem um rolo alimentador e um rolo de pressão (Figura 6a), permitindo relações menores de abertura, aumento da extração com consumo maior de 40% de água na embebição; porém, ocorre um aumento de 20% no consumo de energia. Às vezes para melhorar a uniformidade de carga da moenda é substituído o rolo de alimentação por uma calha “Donnelly” automatizando a alimentação (Figura 6b); rolos de superextração também podem

ser usados como uma melhora na extração da fibra, sendo mais leves e de menor consumo de energia (Figura 6c) (CAMARGO et al., 1990).

A moenda é composta frequentemente por 6 ternos no tandem e a água de embebição é adicionada a 70°C com uma vazão na faixa entre 30% a 40% em peso do fluxo da cana no último terno. Esta ação proporciona uma elevada extração de açúcares e uma queda uniforme do Brix do caldo extraído em cada terno.

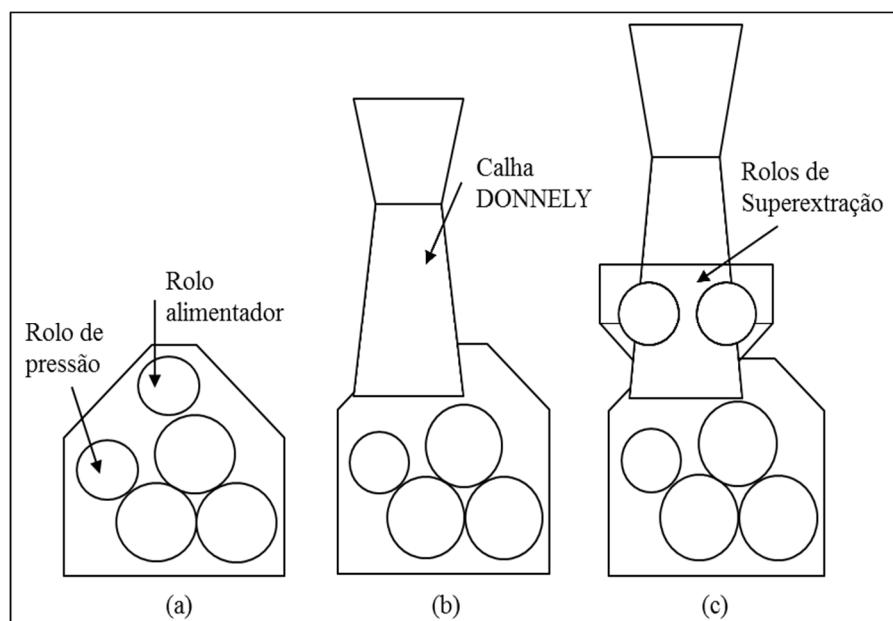


Figura 6 - Esquema simplificado da moenda de cana.

Fonte: (CAMARGO et al. 1990).

## ***DIFUSORES***

A difusão é definida como o fenômeno pelo qual duas soluções de diferentes concentrações separadas por uma membrana semipermeável ou porosa, que após um intervalo de tempo se misturam até atingir o equilíbrio. No caso da moenda as células da cana imersas na água atuam como membranas semipermeáveis e a sacarose é extraída pelo escoamento do fluido por meio de um leito poroso da cana desfibrada (IPT, 1990). O trabalho do difusor leva consigo a característica dependente da ação da gravidade para realizar a embebição que atravessa o colchão de cana desfibrada podendo ocasionar restrições quanto à altura do colchão, os padrões de velocidade e rendimento (CAVALCANTI, 2005). A utilização do difusor ostenta a redução

do processo pelo embuchamento, pela sequência das operações a serem ordenadas por um sistema automatizado favorecendo a extração completa de caldo (ANSELMINI, 2003).

Com o propósito de otimizar a extração de sacarose, são usados difusores com eficiência de extração de 97% (Tabela 3), fornecendo bagaço com teor de açúcar residual 0,8% e umidade de 50%, além de consumo de potência 20% menor em relação ao tandem com turbinas a vapor (HOEKSTRA, 1995). Estes sistemas requerem um elevado índice de automatização e controle do nível do colchão, temperatura e vazão de água de embebição (ATTUCH, 2007, NAZATO et al, 2013).

Tabela 3- Caracterização das principais atribuições da moenda e do difusor.

<b>Atributo</b>	<b>Difusor</b>	<b>Moenda</b>
Extração	Sistema por Osmose. Capacidade de extração 97,5-98,5% Pol 0,7-1%	Sistema por pressão. Capacidade de extração 96,5-97,5% Pol do bagaço 0,7-1%
Qualidade matéria-prima	Extração deficiente com baixo teor de fibra	Sem dificuldades
Índice de preparação matéria-prima	90-92%	80-92%
Condições do caldo	Caldo limpo e parcialmente clarificado, impurezas retiradas	Bagaçilho contido no caldo, necessário processo de peneiramento
Condições do bagaço	Deficiente qualidade para queima altas impurezas e umidade	Excelente para queima com baixa umidade
Embebição	Para o mesmo nível de extração o grau de embebição é o mesmo para os dois processos	
Custo equipamentos	Custo inicial maior	Há possibilidade de expansão dos ternos conforme a necessidade.
Flexibilidade operacional	Dependente de aceleração gravitacional, velocidade fixa de operação. Processo contínuo e automático, controle das interrupções pouco desejadas.	Sem problemas com as interrupções do processo.

Fonte: (NAZATO et al, 2013).

#### **1.5.4. Tratamento do caldo**

##### ***PENEIRAMENTO***

O caldo de cana-de-açúcar conhecido como caldo misto, contém impurezas grosseiras do bagaço, palha, areia e terra removidos por peneiras. A remoção destas impurezas é necessária antes da chegada do caldo no processo de clarificação evitando os entupimentos em bombas, e incrustações em tubulações e equipamentos. As peneiras conseguem remover 80% das impurezas com arranjo em cascata. Os desareadores para vazões elevadas (200 m<sup>3</sup>/h) conseguem remover 40% das impurezas, com equipamentos que operam como vazões inferiores a 30 m<sup>3</sup>/h as remoções podem chegar até 80%, utilizando um conjunto de menor tamanho para atingir eficiências maiores (LEAL, 2010).

As peneiras usadas para a remoção destas impurezas grosseiras são de três tipos básicos: de tipo fixo (ou conhecidas como Cush-Cush) mais usadas nas usinas brasileiras, as peneiras vibratórias e as rotativas. As peneiras de tipo Cush-Cush são constituídas por chapas de altura variável, uma tela fixa horizontal com espessura variável entre 1 e 2 mm e perfurações menores nas primeiras moendas entre 0,8 e 1,5 mm. Estas peneiras de grande capacidade e simplicidade de trabalho apresentam desgaste nas telas perfuradas e correntes por trabalharem mergulhadas em caldo ácido. Além do desgaste mecânico deve-se ter um rigoroso cuidado na limpeza do equipamento com as sujeiras acumuladas que propiciam desenvolvimento de microrganismos que causam decomposição do caldo (LEAL, 2010).

As peneiras vibratórias são empregadas tanto para caldo das moendas como para peneiragem secundária utilizando uma tela fina de filtração vibrante com inclinação entre 15-35° numa estrutura metálica e um tanque receptor. As peneiras rotativas podem ser utilizadas para completar o trabalho de uma peneiragem mais grosseira ou para caldo vindo diretamente das moendas; a alimentação do caldo na parte interior superior flui diretamente a um depósito enquanto o bagaçilho é deslocado pelo próprio movimento de rotação e transportado aos ternos da moenda para recuperar o caldo remanescente. O emprego das peneiras rotativas ainda é limitado devido a sua localização ao nível do solo que apresenta facilidade de contaminação por microrganismos (PRICEM AQ, 2011; IMIC, 2012).

## **CLARIFICAÇÃO**

Visando obter um caldo claro, límpido e brilhante usa-se a coagulação de colóides e a formação de precipitados que adsorvem e arrastam as impurezas coloidais. A clarificação está composta por três etapas coagulação, floculação e precipitação das impurezas presentes no caldo por adição de compostos químicos de arraste, que em processo posterior serão removidos por decantação e filtração. A floculação pode ser causada por uma mudança do pH no meio, utilizando-se reagentes químicos e pelo aquecimento. A clarificação envolve os processos de sulfitação com adição de SO<sub>2</sub> ao caldo em contracorrente, a fosfatação com adição de pentóxido de fosfato (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para que o ácido precipite parte dos colóides e seja neutralizado na calagem como processo de defecação com adição de leite de cal para formação dos flocos de fosfato de cálcio, e/ou adição de compostos poliméricos de cadeia longa. Em seguida o caldo é aquecido ocorrendo decantação, conduzindo o caldo a etapa de filtração (LEAL, 2010).

A adição do leite de cal favorece a decantação e protege os equipamentos por corrosão em baixo pH e proliferação de microrganismos; ultrapassar os limites adicionados representa o perigo da destruição dos açúcares redutores. Entretanto, após decantação do caldo aquecido, o lodo do fundo arrasta uma parte de ART (Açúcares Redutores Totais) implicando perdas dos açúcares, para recuperar essa fração de açúcares é necessária uma lavagem do lodo, que no filtro torna-se uma fonte de microrganismos e perda de açúcar em destilarias autônomas de 0,13%. Após adição de bagaço no filtro para melhorar a separação da torta, o caldo filtrado é retornado após calagem preferencialmente (LEAL, 2010).

### **1.5.5. Evaporação**

Após o processo de clarificação o caldo fica com uma concentração de 15% Brix muito baixo para o processo de fermentação, é por isto que uma parte do caldo clarificado é concentrado em Evaporadores Múltiplo Efeito (EME) até atingir uma concentração final de açúcares de 22% Brix no mosto antes da esterilização. O sistema de concentração tem dois tipos de configurações, de tipo co-corrente, onde o vapor e o caldo fluem na mesma direção sendo a configuração mais usada nas usinas brasileiras, e contracorrente, onde o vapor e o caldo fluem em direções contrárias (CGEE, 2009).

A configuração convencional do sistema de evaporação tem uma unidade de pré-evaporação e 4 efeitos de evaporação que operam a pressões diferentes. O aquecimento inicial do caldo a 115°C utiliza vapor vivo a 2,5 bar. A unidade de pré-evaporação opera a 1,69 bar e junto ao primeiro efeito é purgada uma parte do vapor, conhecido como vapor “vegetal”, utilizado para aquecimento do caldo fosfatado no processo de tratamento do caldo (Figura 7). Cada unidade de evaporação expande o caldo concentrado, na saída no fundo do tanque separador. Em seguida o caldo é aquecido num trocador de calor fechado, utilizado como sistema de regeneração, para depois conduzir o caldo à seguinte unidade que opera a menor pressão. Os efeitos 3 e 4 operam à pressão de vácuo (entre 0,54 e 0,2 bar) para continuar o processo de evaporação da água a menores temperaturas (CAMARGO et al., 1990).

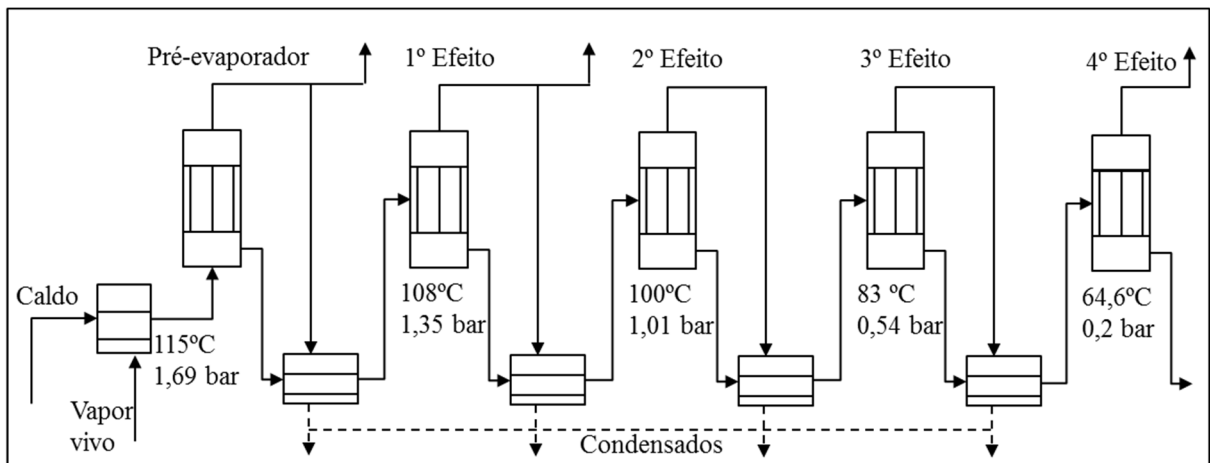


Figura 7 – Esquema evaporação múltiplo efeito.

Fonte: (CAMARGO et al. 1990).

A otimização deste processo visa a redução do consumo específico de “vapor vivo” utilizado para o aquecimento do caldo como mecanismo de evaporação da água contida no caldo. Uma das alternativas analisadas para a diminuição no consumo de vapor no processo de evaporação é o aumento do número de efeitos que aumentam a área de transferência de calor, o que permite uma redução do consumo de vapor. Neste sentido, é necessário o aumento no investimento de novas unidades de evaporação e operação em pressões a vácuo. Outra alternativa usada nas usinas é a utilização de termo-compressores diante do pré-evaporador retornando uma parte do vapor produzido neste equipamento, como mecanismo para reduzir o consumo de “vapor vivo” (Figura 8a) (PAIVA e CHERN, 1987).

O sistema de evaporação mostra um aumento no consumo de vapor no aquecimento do caldo nos trocadores de calor de condensados. As perdas sofridas na sangria do vapor por vazamento nos purgadores podem reduzir até 5% no consumo de vapor do sistema. As reduções das perdas tem maior influência nos trocadores de calor de temperaturas mais altas próximos ao pré-evaporador. Outra medida para reduzir o consumo global de vapor no sistema, é a utilização de uma parte do vapor de primeiro efeito para pré-aquecer o caldo até 105°C anterior ao aquecimento com vapor vivo a 115°C (Figura 8b) (CAMARGO et al., 1990). Conforme Hugot (1976) o aproveitamento dos condensados propicia uma redução do consumo de “vapor vivo” entre 0,4 – 1,2% com a instalação de tanques de ré-evaporação de condensados interligados entre os efeitos de evaporação (Figura 8c).

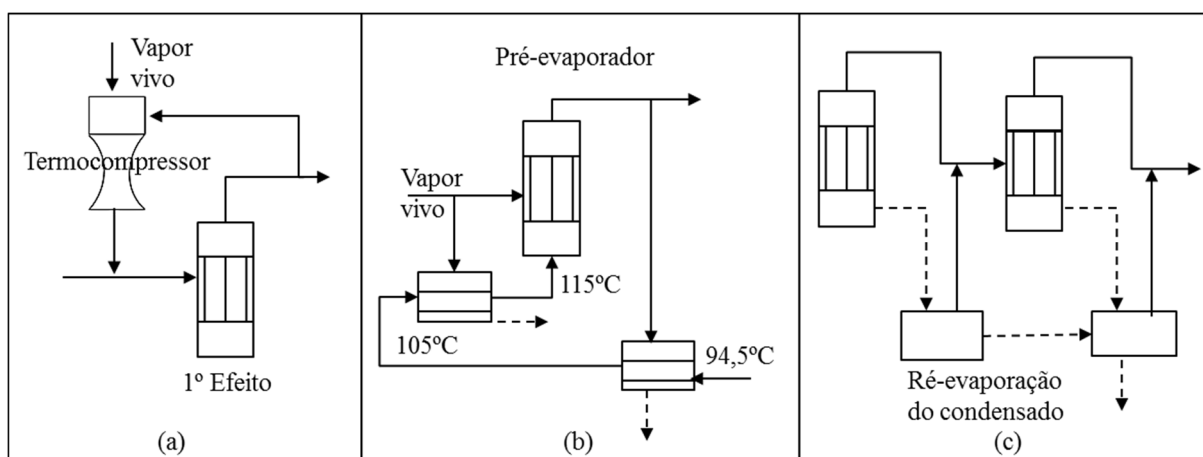


Figura 8 – Esquema dos sistemas de otimização na evaporação.

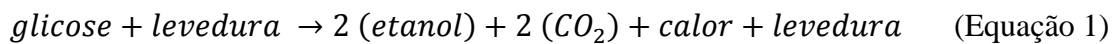
Fonte: (CAMARGO et al. 1990).

### 1.5.6. Esterilização

O caldo concentrado após o processo de evaporação é misturado com a parte de caldo sem concentração ajustando a concentração final de açúcares em cerca de 22% Brix. A esterilização é um processo pouco convencional nas usinas brasileiras, caracterizado pelo tratamento do tipo HTST (do inglês *High Temperature Short Time*) antes de conduzir o caldo ao processo de fermentação. No processo de esterilização o mosto é aquecido a 130°C permanecendo nesta temperatura por 30 minutos antes de sofrer um rápido resfriamento a temperatura de fermentação, da ordem de 32°C (ROSSELL, 2006)

### 1.5.7. Fermentação

A fermentação alcoólica consiste na conversão de glicose em etanol pela ação dos microrganismos. A transformação da glicose acontece com a complexa sequência de reações, que começam com a glicólise para a obtenção de piruvato, que depois vai ser reduzido principalmente em etanol e outros compostos (Figura 9). A fermentação é um processo biológico em ausência de oxigênio ou anaeróbico por atividade metabólica das leveduras, que são as mais utilizadas nos processos fermentativos pois produzem uma quantidade inferior de toxinas, são mais resistentes a mudanças de pH e propiciam uma separação mais fácil depois da fermentação (JAY, 2000). A estequiometria global pode ser expressada pela seguinte reação química, mas na prática o rendimento real é menor que o valor teórico já que a levedura utiliza entre 5 e 10% da glicose para a produção de novas células e produção de outros produtos da metabolização.



As leveduras são usadas para metabolizar o açúcar em ambiente anaeróbico e gerar energia em forma do composto Adenosina Trifosfato – ATP usado nos processos fisiológicos e processos de biossíntese. Dentro dos produtos resultantes da excreção etanol e CO<sub>2</sub> não tem nenhuma utilidade metabólica para a célula anaeróbica, entretanto, o glicerol e ácidos orgânicos podem ser oxidados metabolicamente para produzir ATP em condições de aerobiose (PORTO, 2005).

A sequência de reações enzimáticas na produção de energia (ATP) intrínsecas a rota metabólica para formação de etanol e CO<sub>2</sub>, tem rotas alternativas para propiciar a formação de materiais necessários para a célula, (polissacarídeos, lipídeos, proteínas, ácidos nucleicos, entre outros). O metabolismo permite a formação de outros produtos de excreção como o glicerol, ácidos succínico, ácido acético, ácido pirúvico, alcoóis superiores, acetaldeído, acetoína, butilenoglicol, além de outros compostos (Figura 9). A formação de glicerol, composto orgânico secundário de maior formação, está associada à manutenção do equilíbrio redox celular o qual é alterado através de formação de ácidos orgânicos, células e pela presença de sulfitos no mosto. A formação de glicerol também está relacionada ao estresse osmótico em concentrações elevadas de açúcares ou de sais (MOURA et al., 2012).

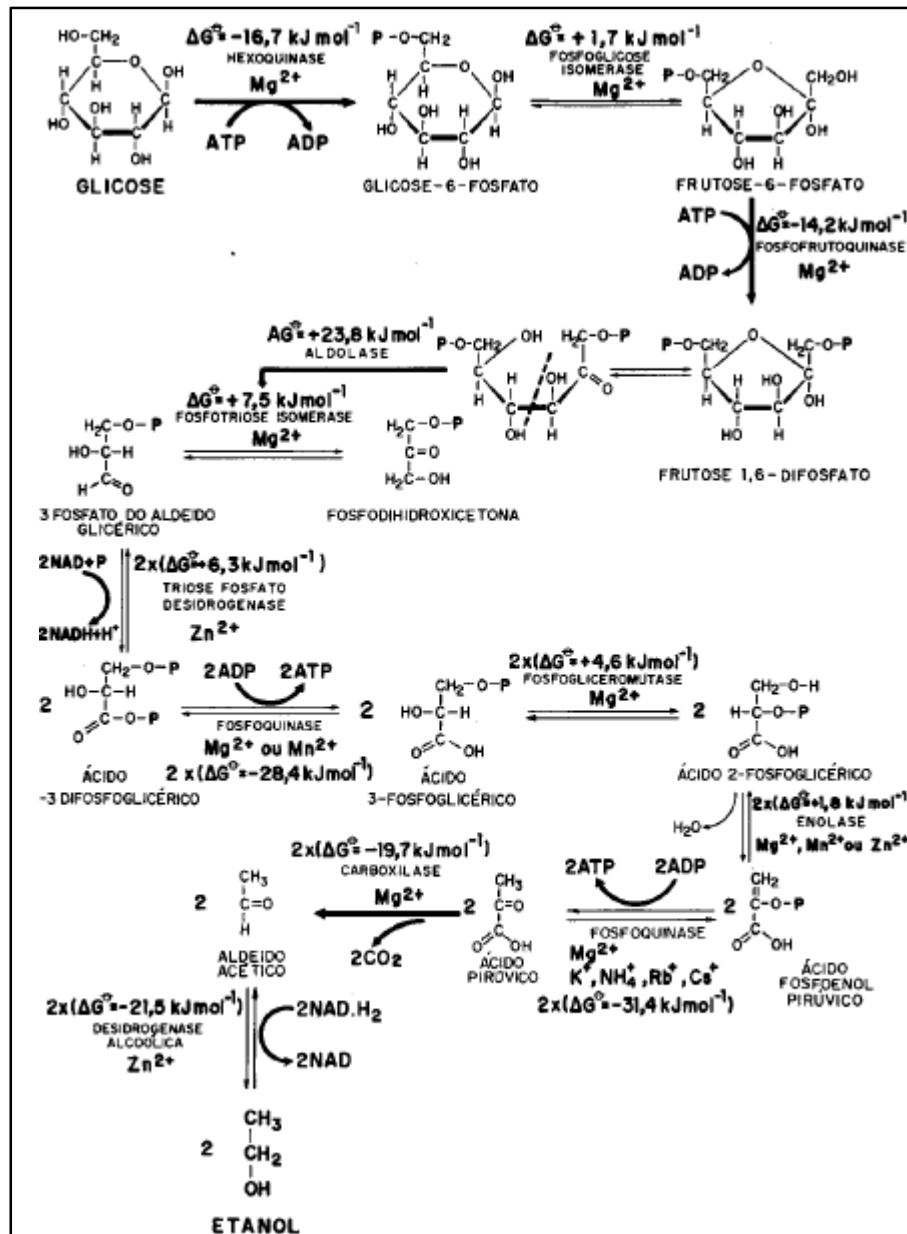


Figura 9 - Metabolismo anaeróbico da *Saccharomyces cerevisiae*.

Fonte: (VOLPE, 1997).

O rendimento da fermentação não depende unicamente dos equipamentos e sim da parte microbiológica do processo. A possível contaminação da matéria-prima no campo ou no processamento contribui para a contaminação bacteriana do mosto. Estes fatores devem ser prevenidos no processo de fermentação com a estabilidade na qualidade da matéria prima e melhoras no pré-tratamento do caldo. Os controles nutricionais prévios à fermentação garantem cepas com boa produtividade, estabilidade e resistência às variações de temperatura. O fornecimento de uma pequena quantidade de oxigênio na fermentação estimula nas células a

produção de ácidos graxos insaturados e esteroides essenciais para melhorar o funcionamento da membrana celular para aumentar a tolerância ao etanol (CAMARGO et al., 1990).

### ***FATORES QUE AFETAM A FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA***

As leveduras executam uma fermentação eficiente numa temperatura entre 28 e 35°C, temperaturas superiores afetam seu comportamento reduzindo o teor alcoólico do vinho o que representa o aumento no consumo de energia na destilação. Apesar da taxa inicial de formação de etanol ser maior à uma temperatura de 40°C, a produtividade geral diminui devido a inibição pelo produto. A temperatura do processo da fermentação representa uma etapa crítica de controle, usualmente nas usinas o vinho produzido chega a um teor alcoólico de 8,5°GL, podendo obter até 13°GL a uma temperatura de 28°C, através de sistemas de resfriamento. Esta consideração afeta drasticamente a produção de vinhaça na destilação (DIAS, 2008).

O etanol tem efeito inibitório na taxa de crescimento celular da levedura em concentrações acima de 0,15 g/L. Além do produto, o substrato também tem efeito inibidor na levedura em concentrações maiores a 150 g/L. Outros fatores que afetam o comportamento da levedura são, a qualidade da matéria prima, pH do processo aditivo químico e íons Ca e P, que promovem a formação de outros compostos inibidores (PORTO, 2005).

### ***PROCESSO DE FERMENTAÇÃO POR BATELADA***

Fermentação por batelada é um processo descontínuo caracterizado pela inoculação e incubação de microrganismos em uma dorna de fermentação, de tal forma, permitindo que a fermentação ocorra em condições ótimas. O microrganismo é inoculado num meio com nutrientes, neste caso o mosto no fermentador, e no decorrer do processo fermentativo quando seja necessário, é adicionado antiespumante para a dispersão da espuma gerada. Ao fim da fermentação a dorna é descarregada e o meio fermentado segue para tratamentos finais. Na etapa final do processo a dorna é lavada e carregada com fermento e mosto dando início a outro ciclo de fermentação (CARVALHO, SATO, 2001).

## PROCESSO “MELLE BOINOT”

O processo “Melle Boinot” é uma das rotas de fermentação por batelada caracterizada pela adição conjunta de uma fonte de carbono (caldo de cana) e o cultivo de levedura para a obtenção do etanol. Posteriormente as leveduras são recuperadas e tratadas com ácido sulfúrico para regenerar sua atividade biológica para ser reutilizada como cultivo em um novo ciclo de fermentação (Figura 10). Deste modo o consumo reduzido de substrato incrementa os rendimentos de etanol e permite uma redução na inoculação (kg levedura/kg substrato) otimizando o tempo de fermentação (14-18 horas) (LIMA et al., 2001).

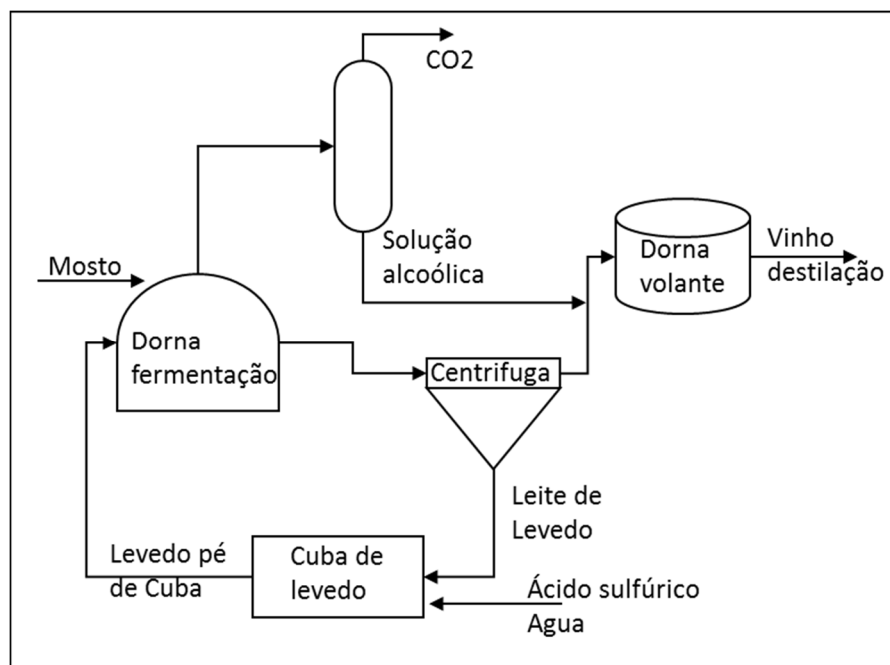


Figura 10. Esquema sistema de fermentação por batelada.

Fonte: (DOS SANTOS, 2008).

Depois de concluída a fermentação o vinho levedurado (leveduras em suspensão) é enviado às centrífugas que separam o vinho em duas frações: a primeira, o vinho de leveduras com teor reduzido de leveduras é enviado a uma dorna volante que alimenta a destilaria, e a segunda corresponde a uma suspensão concentrada de leveduras (Figura 10). A suspensão de leveduras é conhecida como leite de levedo que corresponde de 10 a 20% do volume da dorna e enviado a pré-tratamento durante 4 horas onde é diluído com água e pH controlado de 2,2-3,2 com ácido sulfúrico (LIMA et al., 2001).

A coleta dos gases de fermentação é feita para reduzir as perdas de etanol por evaporação o que podem atingir 1,5% da produção total do álcool. Os gases coletados são introduzidos numa torre de absorção para ser lavados em contracorrente com água. A água atua como agente de arraste do etanol separando-lhe do CO<sub>2</sub>, conduzindo a solução alcoólica a dorna volante (DIAS, 2008).

### ***PROCESSO DE FERMENTAÇÃO CONTÍNUO***

A fermentação contínua alimenta uma dorna com fluxo contínuo de substrato em concentração adequada de microrganismos como agente, retirando em forma contínua a mesma vazão de vinho fermentado. O vinho produzido tem uma composição uniforme o que facilita o projeto de operações de recuperação de produto (Figura 11). Este processo trabalha em condições ótimas de operação em estado estacionário, aumenta a produtividade do processo e reduz o tempo não produtivo de carga, descarga e limpeza das dornas. A fermentação contínua possibilita a associação do processo com outras operações contínuas na linha de produção e representa maior facilidade no emprego de controles avançados e automatização (FACCIOTTI, 2001).

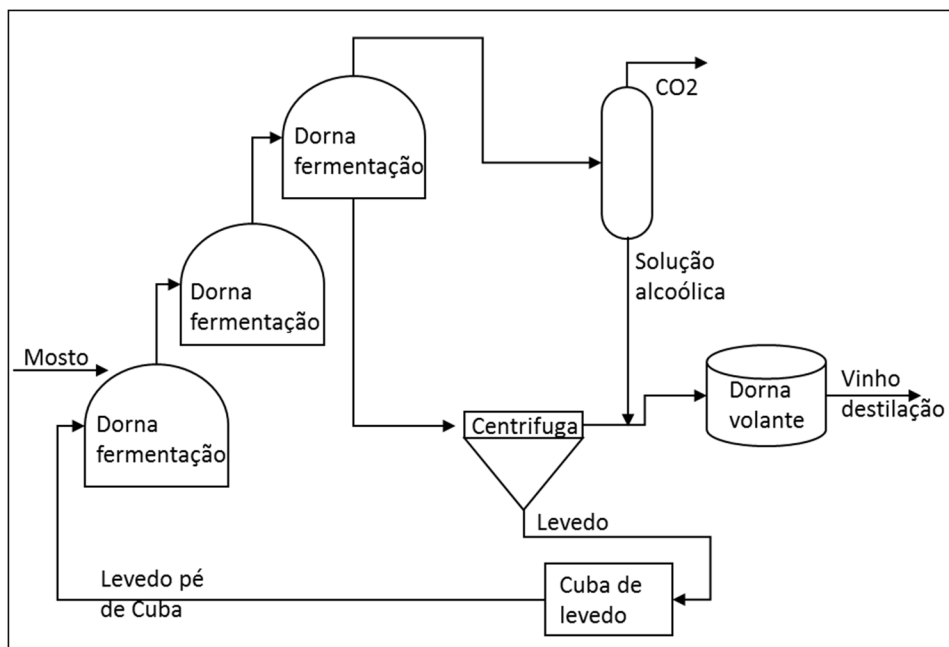


Figura 11 - Esquema sistema de fermentação contínua.

Fonte: (DOS SANTOS, 2008).

As desvantagens do processo contínuo essencialmente aberto, destaca a maior ocorrência de contaminações dificultando o tratamento de infecções, necessitando manutenção em condições

de assepsia no sistema de alimentação e retirada de meio. A utilização de microrganismos menos produtivos pode limitar o emprego deste sistema devido a possibilidade de ocorrência de mutações genéticas espontâneas (FACCIOTTI, 2001).

No processo de fermentação contínua para fermentação alcoólica é mais vantajoso trabalhar com reatores em série do que um único reator, pois a velocidade de desenvolvimento dos microrganismos é uma função da concentração do substrato e do tempo de reação. Os reatores em série permitem fermentação em meios de baixo teor de etanol, apresentando inibição por produto somente nos últimos estágios da fermentação, esgotamento total do mosto e obtenção de elevados teores alcoólicos sem intoxicação do levedo (ANDRIETTA, 1994).

### **1.5.8. Destilação**

A destilação é uma operação unitária de separação baseada na diferença de volatilidade e concentração dos componentes de uma mistura líquida. Portanto o processo de destilação depende das características da mistura dos líquidos. No interior da coluna de destilação é criado um gradiente de temperatura devido a adição de calor no fundo mediante um refeedor. A fonte mais comum de energia usada nas destilarias para aquecimento indireto no refeedor é o vapor vegetal. No topo da coluna são resfriadas as correntes, aproveitando que cada substância química evapora a diferente temperatura para separar as mais voláteis na parte superior. O sistema de resfriamento utiliza um fluido de condensação para condensar estes vapores e obter uma recuperação de energia com duplo efeito simultâneo: condensação e pré-aquecimento. Os vapores de destilação são condensados de forma parcial ou total, extraídos como produto de topo ou retornados na coluna (MOURA, MEDEIROS, 2007).

O processo de destilação demanda grandes quantidades de energia, sendo assim necessário um controle no processo de fermentação para um adequado projeto das colunas visando a otimização energética deste processo. O vinho em fase líquida obtido na fermentação é composto basicamente por álcool (10°GL), água entre 89 e 93% e outros compostos em quantidades menores (acetal, acetona, alcoóis superiores, acetaldeído, entre outros) que devem ser removidos para garantir a qualidade do álcool com fins carburantes (MOURA et al., 2012).

## ***CARACTERÍSTICAS COLUNA DE DESTILAÇÃO***

O estado e composição do substrato alimentado na coluna com interesse de separação tem influência direta na operação da coluna. Estes causam modificações no número de pratos e na localização da bandeja de alimentação (THAM, 1997). A medida que a fase de alimentação é movida ao fundo da coluna a composição no topo terá menor quantidade de componentes voláteis aumentando a concentração destes no fundo. No entanto, as alterações na composição de topo devido a alimentação nos primeiros pratos não serão tão marcantes como no fundo. Segundo a posição de alimentação da coluna, esta pode-se dividir em duas zonas principais: zona de despojamento ou de esgotamento, onde procura-se extrair o componente mais volátil da substância a destilar para evitar perdas na corrente que se retira na parte inferior da coluna; e zona enriquecimento ou retificação (LEE, 1997).

O vapor da parte superior da coluna é condensado e dividido geralmente em duas correntes, conhecidas como refluxo e destilado. O refluxo tem dois efeitos no projeto da coluna de destilação: no primeiro se a taxa do refluxo aumenta, a coluna requer um número menor de estágios de separação provocando redução na altura da coluna; o segundo efeito se a taxa do refluxo diminui, provoca uma mudança no fluxo de vapor e líquido dentro da coluna sendo necessário uma alteração do diâmetro da coluna (LEE, 1997).

Em determinados processos, com o propósito de melhorar a qualidade do composto de interesse, é necessária a realização de extrações laterais em etapas intermediárias, que são conhecidas pelo nome de “saídas laterais”. Estas extrações são determinadas com base no perfil de composição e/ou temperatura da coluna para purgar impurezas ou obter componentes com determinada concentração.

A destilação em cascata representa uma adaptação da evaporação de múltiplo efeito. Nesta configuração o vapor do topo é usado para aquecer o fundo da próxima coluna. Na teoria a redução do consumo de vapor é próximo ao inverso do número de colunas. A destilação em cascata tem duas variações que dependem da alimentação sendo feita em paralelo. O vapor do topo aquece a corrente no refeedor de fundo da segunda coluna com menor pressão; a alimentação é interligada em série nas colunas (CAMARGO et al. 1990).

## CARACTERÍSTICAS DE SISTEMAS DE DESTILAÇÃO DE ÁLCOOL

A mistura não ideal etanol – água forma um sistema binário que nas condições ambientais (1 atm.) concebem um azeótropo com fração molar 89% (ou 95,6% em massa) com a mesma concentração na fase líquida e vapor no equilíbrio (VASCONCELOS, 1999). Considerações dos dados experimentais expõem a dificuldade da separação dos componentes por destilação convencional que promove concentrar a mistura até pontos próximos do azeótropo permitindo produção de álcool nas especificações para ser usado como álcool hidratado (Figura 12).

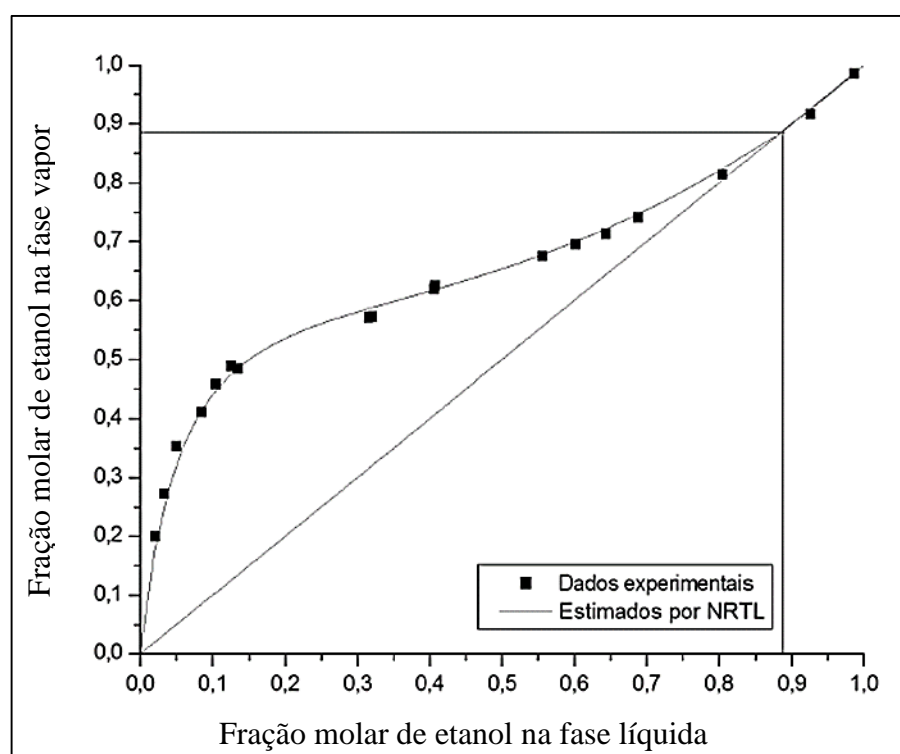


Figura 12 - Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água pressão ambiental (DIAS, 2008).

## SUBPRODUTOS DE DESTILAÇÃO

Um dos subprodutos da destilação do vinho é a vinhaça com teor de álcool inferior a 0,02% e seu alto poder poluidor representa um problema na indústria, em relação aos impactos provocados no médio ambiente na sua disposição. A composição da vinhaça varia com a composição da matéria-prima, do preparo do mosto, do tipo de fermentação adotada e com o tipo de microrganismo utilizado. A matéria orgânica é o principal componente, na forma de ácidos orgânicos e menor quantidade de cátions como K, Ca, e Mg (DA SILVA et al., 2007).

Em meados do século anterior a vinhaça era descartada nos rios ocasionando morte de peixes devido ao pH ácido, uma das características que junto a elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) pela degradação natural, representa um potencial poluidor (ELIA, NAKAHODO, 1995). Nos plantios de cana a vinhaça começou a ser usada nos sulcos do cultivo inundando as áreas no início dos anos 70 por fertirrigação (MAGRO, 2007). Grandes quantidades de vinhaça ocasionam acumulação de sais, mas com o controle adequado e uma boa atividade microbiana da matéria orgânica, aumentam a retenção da água e melhoram na estrutura do solo (MATIAZZO, GLORIA, 1985). Não sendo a vinhaça um fertilizante completo e balanceado, requer adição e mistura com adubo nitrogenado composto importante na produtividade da cana de açúcar (PENATTI, FORTE, 1997).

Com a intenção de reduzir a elevada produção de vinhaça (7 A 14 L/L etanol) devido à alta diluição na fermentação, projetos de pesquisa visam desenvolver alternativas para a redução do volume de vinhaça (até 5,5 L/L etanol) com aumento do teor do álcool no vinho em até 18% (AMORIM, 2005). Para aumentar os teores alcoólicos acima de 11%, é necessário reduzir a temperatura de fermentação para menos de 35°C afim de reduzir a resistência do levedo ao efeito tóxico do etanol, demandando o uso de maiores sistemas de refrigeração (AMORIM, 2005). Nesta área já foi feita a pesquisa da extração contínua por vácuo com uma solução de teor alcoólico de 50°GL mantendo a fermentação com concentração de álcool em torno a 5% em volume; este mecanismo de fermentação possibilita a conversão com alto conteúdo de açúcares (ATALA, 2004).

Uma das alternativas no mercado é o processo *Biostill* que recicla a vinhaça do processo de fermentação para diluição do melaço, causando aumento da concentração de sólidos entre 5% e 15%. Este processo demanda a utilização de substratos de melhor qualidade e melhores cuidados microbiológicos. Os resultados desta tecnologia não foram bem sucedidos por altas condições de toxidade causando uma inibição no ciclo de vida da levedura (ATALA, 2004; BARBOSA et al. 2010).

Nos processos menos convencionais para a disposição da vinhaça encontra-se a biodigestão e combustão. O processo de biodigestão é uma alternativa viável com vantagens no processo, como menor consumo de energia, menor produção de lodo, uso do efluente como fertilizante e produção de biogás combustível. Sem nenhum projeto em operação no Brasil, alguns fechados

anos atrás por fatores econômicos, a biodigestão continua sendo uma alternativa que valoriza a disposição da vinhaça nos melhores cenários competitivos para a indústria (PINTO, 1999; BARBOSA et al. 2010). A combustão da vinhaça foi realizada no Brasil em meados dos anos 80, com um processo similar ao usado na indústria do papel com a combustão do licor negro decorrendo da necessidade da concentração da vinhaça acima 60% suficiente para a queima ou mistura com óleo combustível (CORTEZ, BROSSARD, 1997; BARBOSA et al. 2010).

### ***DESTILAÇÃO ALCOÓLICA NAS USINAS BRASILEIRAS***

A configuração mais frequente nos processos de destilação nas usinas brasileiras tem um esquema composto por 5 colunas com duas seções de destilação (A – A1 - D) e retificação (B – B1). A coluna A conhecida como coluna de “esgotamento do vinho”, coluna A1 como de “depuração do vinho” e coluna D de “concentração do álcool de segunda”; a segunda seção de retificação está composta por a coluna B conhecida como de enriquecimento e retificação e coluna B1 de esgotamento, onde obtém o Álcool Etílico Hidratado carburante (AEHC) com concentração de 93% (Figura 13) (DIAS, 2008).

***Destilação:*** O vinho de fermentação é aquecido até 90°C na entrada do processo de destilação, com a vinhaça produzida no fundo da coluna A. O vinho aquecido é alimentado na parte superior da coluna A1 que tem a finalidade de remoção das substâncias de maior volatilidade e dos gases contaminantes, além do aquecimento complementar (DIAS, 2008).

A coluna D concentra os produtos de cabeça mais voláteis extraídos da coluna A1 e facilita a extração de compostos secundários. O fluxo de condensados forma a flegma líquida extraída para ser conduzida à coluna de retificação. Os vapores são condensados e reciclados no topo da coluna, e uma parte é extraída como álcool de segunda geração.

A Coluna A encarregada do esgotamento do vinho deve garantir perdas muito baixas de etanol na corrente de fundo (vinhaça), a qual deve conter um teor máximo de 0,02% em massa de etanol. A flegma obtida no topo da coluna A contém um teor alcoólico em massa aproximado de 40%, enviada para a coluna B.

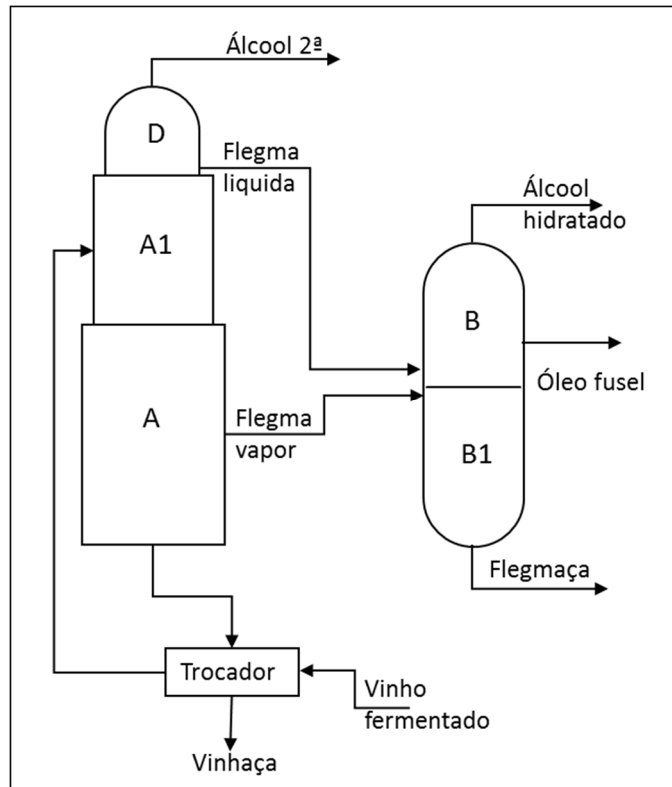


Figura 13 – Esquema colunas de destilação e retificação utilizadas nas usinas brasileiras (CAMARGO et al., 1990).

**Retificação:** este processo está composto pelas colunas B e B1. A coluna B tem como finalidade concentrar a flegma alcoólica gerada pela coluna A para produzir álcool hidratado que é retirado do topo da coluna. Normalmente esta coluna inclui também retiradas de óleo fúsel em bandejas localizadas na parte inferior.

A corrente líquida que chega à base da coluna B contendo álcool é direcionada internamente para a coluna B1, já que as duas colunas estão localizadas uma acima da outra. A coluna B1 tem como função esgotar o álcool contido na flegma que vem da coluna B, retirando desta os compostos mais voláteis. No fundo da mesma é obtida a flegmaça, a qual deve conter também um teor alcoólico em massa de 0,02%.

### **PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO**

A especificação da mistura do etanol com a gasolina requer teor alcoólico superior a 99,3%. A desidratação do etanol não pode ser feita via destilação convencional pela presença do

azeótropo etanol/água com concentração superior a 95,6%. Os métodos de desidratação do álcool utilizados na indústria brasileira são descritos a continuação:

**Destilação azeotrópica heterogênea** com intervenção de um terceiro componente de arraste para formar um novo azeótropo heterogêneo com um dos componentes iniciais para ser retirado numa segunda coluna. Este processo é caracterizado pelo alto consumo específico de vapor (1,6 kg vapor/L álcool). Comumente usados o benzeno como azeótropo ternário foi proibido seu uso no ano 1997 por ser um composto potencialmente cancerígeno sendo substituído por o cicloexano, que depois de entrar em contato forma um azeótropo ternário com água e etanol sendo arrastado até um decantador de separação (BRITO, 1997).

**Destilação extrativa com agentes de separação de líquidos** que envolve o uso de duas colunas, de extração e recuperação e um componente ternário destacam-se a glicerina e o Mono-etileno-glicol (MEG) com ponto de ebulição superior aos componentes da mistura. O solvente arrasta a água até a coluna de recuperação enquanto o etanol sai no topo da coluna extrativa, com consumos na faixa de 0,6 a 0,7 kg vapor/L álcool (ITO, 2002) (Figura 14).

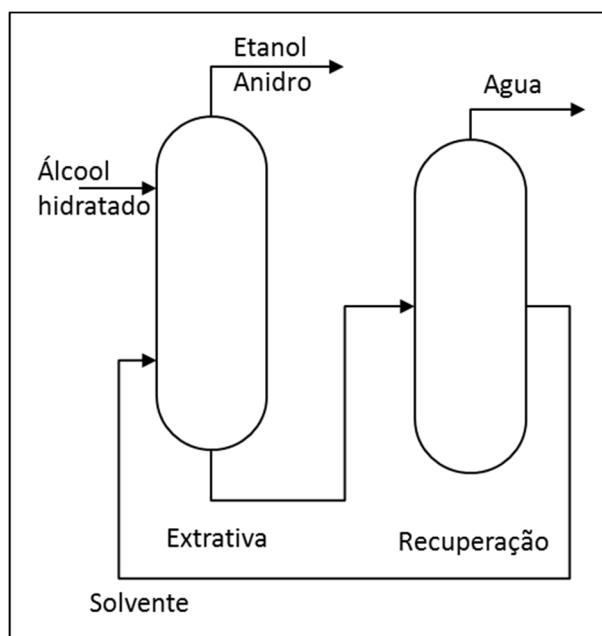


Figura 14 – Esquema de destilação extrativa (DIAS, 2008).

**Destilação com mudança de pressão** para desaparecer o efeito do azeótropo que no caso da mistura etanol/água ocorre a pressões inferiores a 11,5 kPa, sendo um processo pouco prático

já que a configuração e condições da coluna o consumo do vapor seria muito alto (BLACK, 1980).

*Adsorção com peneiras moleculares* composto por leito de zeólitos para absorver a água da mistura, com estrutura tridimensional de alumínio e silício com elevado grau de ordenação com diâmetro nominal dos zeólitos de 3Å que promovem adsorção de moléculas de água de ordem de 2,8 Å, separando as moléculas de etanol com diâmetro maior, para depois ser regenerado a vácuo com baixo consumo de vapor na faixa de 0,55 a 0,6 kg de vapor/L álcool (HUANG et al., 2008).

## **1.6. ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL**

Nesta seção do trabalho é feita uma descrição dos processos e alternativas tecnológicas utilizadas para a produção de biobutanol de segunda geração. Serão abordadas as tecnologias em desenvolvimento, utilizadas no pré-tratamento de biomassa, no processo de hidrólise da celulose, a fermentação anaeróbia dos açúcares hidrolisados e os processos para a separação dos produtos.

### **1.6.1. Composição do material lignocelulósico**

A cana de açúcar pertence à família das gramíneas (Poaceae) espécie do gênero *S. Saccharum* L. que tem uma parede celular típica que as distingue das outras espécies vegetais. A parede celular das gramíneas, neste caso a cana-de-açúcar, além de estar composta por proteína, a cana tem compostos fenólicos e sais, que formam polissacarídeos na forma de microfibrilas com 36 cadeias de celulose recobertas por cadeias de hemicelulose (polissacarídeo heterogêneo classificado por sua composição em monossacáridos) e pectina (açúcar ramificado que determina a porosidade da parede celular) (Figura 15) (SAAVEDRA et al., 1988; BUCKERIDGE et al., 2010).

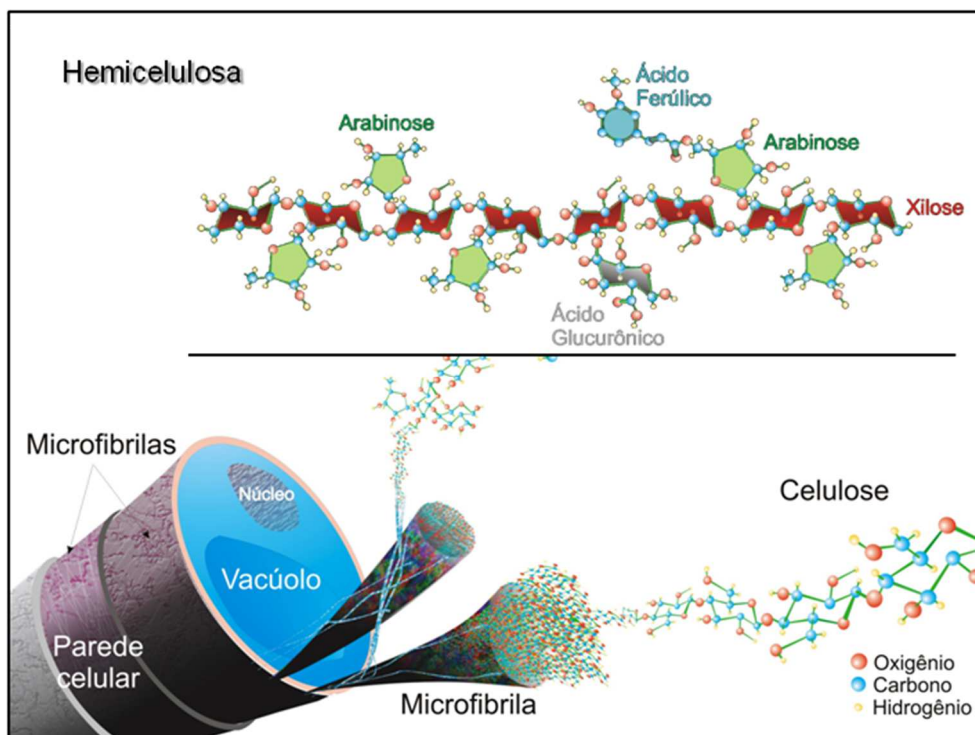


Figura 15 – Esquema de composição da parede celular.

Fonte: (BUCKERIDGE et al., 2010).

Os principais compostos da biomassa são celulose, hemicelulose e lignina, em menor proporção se encontram pectina, proteínas, extrativos e cinza. A composição de lignocelulose depende da espécie da planta, idade e as condições do crescimento. Na Tabela 4 são mostradas algumas das principais fontes de lignocelulose e a composição química em termos de celulose (composto de maior proporção em todas as plantas), hemicelulose e lignina. A composição do bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico com 50% de umidade com potencial de produção de açúcares entre 65% e 75% (JORGENSEN et al., 2007).

Tabela 4 - Composição química de diferentes fontes de material lignocelulósico (%).

Fonte	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Palha de cevada	40-45	28-30	20-22
Madeira	44-50	20-26	17-30
Bagaço	45-50	20-30	25-30
Forragem de milho	36	23	17
Palha de trigo	33	25	23
Palha de arroz	34	25	23

Fonte: (JORGENSEN et al., 2007).

## ***CELULOSE***

Na cadeia linear de macromoléculas da celulose destacam-se os dois grupos terminais da cadeia (amorfos) diferentes às moléculas de glicose (parte cristalina da cadeia), um grupo hemiacetal redutor e um hidroxilo secundário não redutor. Estes compostos determinam o peso molecular da celulose. A estrutura física das fibras de celulose contém uma parede primária composta por substâncias não celulósicas similares às ceras, a segunda contém 95% em massa da celulose das fibras e o canal central de lúmen bastante estreito composto por proteínas (Figura 16). Outra característica importante da celulose é o grau de polimerização que depende da degradação hidrolítica ou o comprimento da cadeia. A degradação de celulose por cristalinidade tem 4 estados definidos: a) celulose I em estado natural, b) celulose II celulose hidratada, c) celulose III estrutura combinada de celulose I e II e d) celulose IV uma configuração diferente da celulose III. A variação de cristalinidade do estado nativo I de 70% pode ir até 40% no estado II hidrolisado (SIDDHARTHA, 1998).

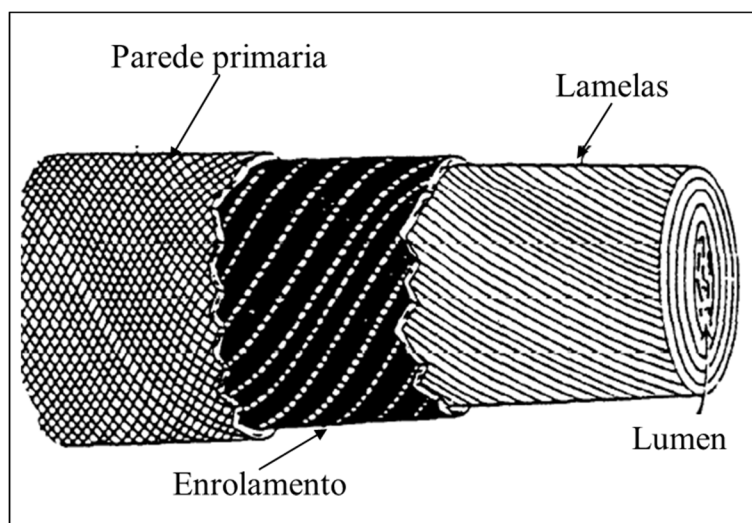


Figura 16 – Ilustração macroscópica de uma fibra de celulose.

Fonte: (SIDDHARTHA, 1998).

## ***HEMICELULOSE***

A hemicelulose da cana tem uma estrutura química formada por glucoronoarabinosilano (GAXs), conformado por cadeias de moléculas de xilose (monossacárido com grupo funcional aldeído e pertence as aldopentoses) ligadas a moléculas de arabinose (aldopentose) esterificadas

a moléculas de ácido ferúlico que provoca autofluorescência da parede celular e confere resistência a raios UV e as enzimas patogênicas hidrolíticas (Figura 15) (SAAVEDRA et al., 1988; BUCKERIDGE et al., 2010).

## **LIGNINA**

Lignina é o nome genérico para o grupo de polímeros aromáticos da síntese do fenilpropanóide. A lignina se encontra depositada na parede das células tornando-lhes rígidas e impermeáveis. A lignina protege os polissacarídeos da parede celular da degradação microbiana, oferecendo resistência à decomposição. Além da biossíntese natural da lignina, a produção também pode ser induzida em condições de estresse biótico e abiótico, devido a ferimentos, infecção por patógenos, estresse metabólico e perturbações na estrutura da parede celular. A estrutura da lignina é amorfa e de alta massa molecular, composta por cadeias aromáticas, associadas a celulose e hemicelulose através de ligações éter e carbono. (BOERJAN et al., 2003; VANHOLME, 2010).

Os compostos do material lignocelulósico descritos acima representam a maior composição predominante da biomassa. Os teores de celulose, hemicelulose e lignina mudam de uma planta para outra, porém o rendimento da produção de biocombustíveis depende do substrato utilizado.

Com o objetivo de alcançar a maior disponibilidade de açúcares fermentáveis no material lignocelulósico, para ser convertidos em alcoóis estão previstas nesta análise as seguintes etapas (Figura 17): i) processo de pré-tratamento, ii) processo de hidrólise, iii) processo de fermentação do hidrolisado e iv) destilação do vinho.

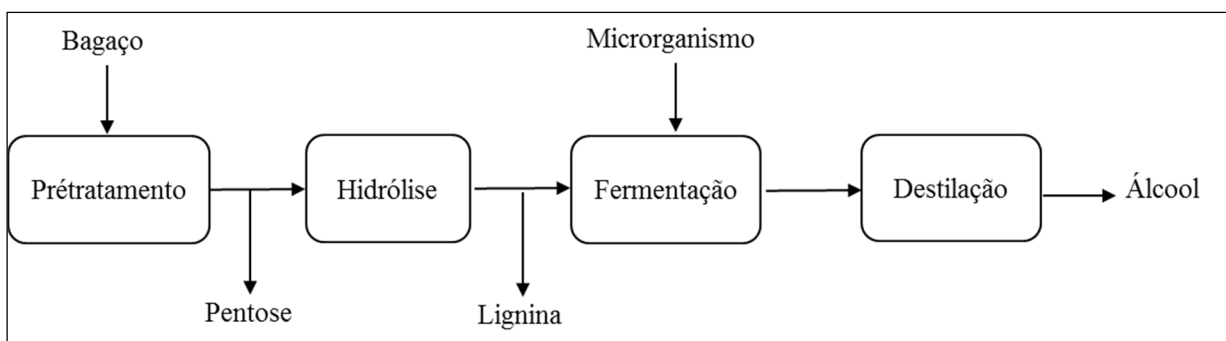


Figura 17 - Esquema de produção de alcoóis com material lignocelulósico.

Fonte: (CARDONA et al., 2010).

### **1.6.2. Pré-tratamento**

O objetivo do pré-tratamento é abrir as fibras do material lignocelulósico e aumentar a área superficial das fibras de celulose, separando-lhes das fibras de hemicelulose e lignina. Além disso, o pré-tratamento permite reduzir os graus de polimerização e decristalização do material lignocelulósico combinando pré-tratamentos físicos e químicos. O pré-tratamento é um processo indispensável na separação das fibras, permitindo acessibilidade a celulose no processo de hidrólise (HAGHIGHI MOOD et al., 2013).

Com o propósito de atingir as condições de separação da hemicelulose de celulose foram tomados diferentes processos físico-químicos e biológicos (Figura 18) pelo tratamento do material lignocelulósico. O propósito desta revisão dos pré-tratamentos visa a escolha do processo com as melhores condições de conversão do substrato e menor produção de inibidores. Os pré-tratamentos físicos correspondem à redução do tamanho das partículas da biomassa, os pré-tratamentos químicos correspondem a utilização de ácidos ou bases na separação dos compostos da biomassa e os pré-tratamentos biológicos correspondem utilização de microrganismos pela decomposição da biomassa. A escolha das condições de pré-tratamento dependerá de uma avaliação do processo, das condições da matéria prima, do rendimento e da manutenção da integridade do insumo (GALBE, ZACHI, 2012).

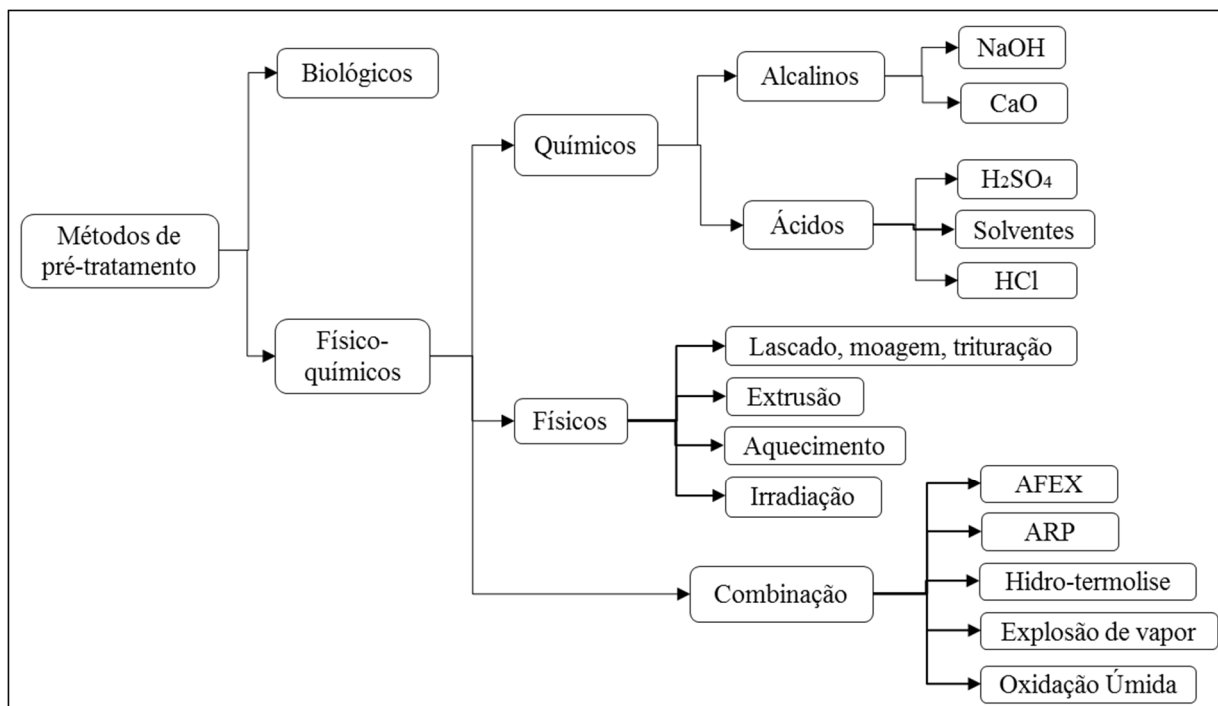


Figura 18 - Métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.

Fonte: (KUMAR et al. 2009).

### ***CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA***

Uma das finalidades do pré-tratamento é atingir o aumento da porosidade do material e a separação completa da hemicelulose das cadeias de celulose e lignina. Como consequência desta separação, é provocada uma ruptura das cadeias de hemicelulose em moléculas de menor tamanho, que são diluídas e separadas da matéria sólida (Figura 19). Esta separação prévia vai permitir na fase seguinte (Sacarificação ou Hidrólise) o contato uniforme da celulose com o agente hidrolisador para atingir na fase posterior o rompimento da cadeia em monossacarídeos de glicose facilmente fermentáveis (OLSSON, 2007).

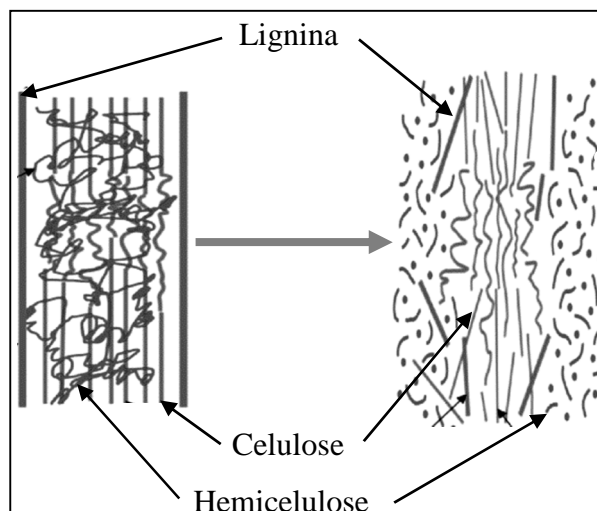


Figura 19 – Esquema do rompimento das fibras no pré-tratamento de material lignocelulósico.

Fonte: (adaptada de KUMAR et al. 2009).

A avaliação da efetividade do pré-tratamento do material lignocelulósico depende da quantidade de açúcares fermentáveis obtidos, o que constitui o método mais fácil para julgar o resultado. Desta maneira a comparação dos pré-tratamentos da biomassa é feita pelo *Índice de Severidade* para estimativas aproximadas. A correlação é descrita em função do tempo e temperatura de exposição do material em relação a temperatura de referência de 100°C como mostrado a seguir (OLSSON, 2007):

$$\text{Log}(R_o) = \log \left[ t \left( \frac{(T - T_{ref})}{14,7} \right) \right] \quad (\text{Equação 2})$$

t = tempo, T = temperatura do pré-tratamento, T<sub>ref</sub> = 100°C

Quando o pré-tratamento é feito em condições ácidas, o efeito do pH pode ser levado em consideração combinado ao *Índice de Severidade*:

$$\text{Índice de Severidade combinada (CS)} = \log(R_o) - pH \quad (\text{Equação 3})$$

O índice de severidade permite avaliar o quão severo é o pré-tratamento utilizado para separar as fibras de biomassa em relação a temperatura e tempo de exposição do substrato. Pré-tratamentos com índice de severidade entre 0-3 são considerados brandos e pré-tratamentos com índice entre 4-6 são considerados severos (HEITZ et al., 1991). Poderia ser considerado um maior tempo de exposição da biomassa no pré-tratamento para liberar a maior quantidade

de celulose, não obstante, não é requerida em todos os casos uma alta exposição no pré-tratamento para alcançar a completa digestibilidade da celulose no processo de hidrólise. Altos índices de severidade no pré-tratamento permitem atingir a degradação da hemicelulose, sendo apenas necessária a redução da hemicelulose em moléculas de açúcares monossacarídeos para depois separar as moléculas de polissacarídeos (OLSSON, 2007).

### ***FATORES QUE AFETAM O PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO***

Do trabalho feito por Alvira et al. (2010) foram adaptados os principais fatores recopilados que afetam o pré-tratamento da biomassa:

1. Altos rendimentos no pré-tratamento para utilização de diferentes culturas como substrato. Alguns pré-tratamentos prévios demonstraram ser mais adequados com matérias-primas específicas. Por exemplo, os métodos de pré-tratamento em base alcalina, com cal ou amônia, podem efetivamente reduzir o teor de lignina dos resíduos agrícolas, mas são menos efetivos para os substrato da madeira (CHANDRA et al., 2007).
2. O hidrolisado sólido como produto do pré-tratamento tem que ser altamente digerível na hidrólise enzimática. O hidrolisado deve alcançar digestibilidade superior a 90% em menos de 3 dias, com carga enzimática mínima de 10 FPU/g celulose (YANG, WYMAN, 2008).
3. Ocorre uma degradação pouco significativa dos açúcares no pré-tratamento, recuperando-se 100% dos açúcares da hemicelulose e da celulose (ALVIRA et al., 2010).
4. Produção reduzida de inibidores ou compostos tóxicos para a fermentação. O hidrolisado do pré-tratamento deve ser fermentado com alto rendimento e menor custo. Os produtos da degradação dos açúcares devido a pré-tratamentos severos são tóxicos para a fermentação. Os produtos inibidores de fermentação da degradação de hemicelulose se dividem em três grupos: i) ácidos carboxílicos derivados de furanos, tais como furfural e hidroxilo-metil-furfural (HMF) da degradação de pentose e hexose;

- ii) ácidos fracos, como ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico; iii) compostos fenólicos que incluem álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos (OLIVA et al., 2003).
5. O pré-tratamento não exige uma redução da granulometria das partículas da biomassa, já que a moenda e trituração da matéria-prima demandam alto consumo de energia e alto custo da tecnologia (ALVIRA et al., 2010).
  6. Os produtos químicos formados durante o pré-tratamento não devem apresentar desafios de processamento na disposição ou eliminação (ALVIRA et al., 2010).
  7. Alta efetividade de conversão da matéria-prima com baixo conteúdo de umidade, já que o material seco reduz o consumo de energia durante o pré-tratamento (ALVIRA et al., 2010).
  8. Altas concentrações de açúcares acima de 10%, nos processos de pré-tratamento e hidrólise enzimática para assegurar adequada concentração de álcool na fermentação (ALVIRA et al., 2010).
  9. Recuperação do hidrolisado de pré-tratamento com alto conteúdo de pentoses (xilose e arabinose) para ser aproveitado e fermentado com os microrganismos adequados para aumentar a produção de alcoóis (ALVIRA et al., 2010).
  10. Maximizar a recuperação de lignina e outros compostos para reduzir o consumo de energia no processo de separação e destilação. A recuperação destes compostos de maior valor agregado no pré-tratamento representa facilidade nas etapas de purificação (YANG, WIMAN, 2008).

#### **A. MÉTODO DE PRÉ-TRATAMENTO BIOLÓGICO**

São métodos que envolvem a utilização de microrganismos na natureza que degradam os materiais lignocelulósicos. Um exemplo destes microrganismos são os fungos marrom ou brancos de apodrecimento suave que degradam a lignina de materiais descartados através de enzimas como a peroxidase e lacase que tem um alto conteúdo de carbono e nitrogênio (KUMAR et al. 2009; YANG, WYMAN, 2007). Este método tem como principais vantagens

um baixo consumo de energia e condições de processo moderadas. No entanto este tipo de processo pode ter custos elevados, baixos rendimentos de produção (15 a 30%) e envenenamento dos microrganismos pelos derivados da lignina (OLSSON, 2007).

## ***B. MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICOS***

Alguns tipos de biomassa que requerem manuseio inicial para conseguir menores dimensões de material e maior contato das células utilizam pré-tratamentos físicos para obter melhores resultados na digestão do produto na hidrólise. Os pré-tratamentos físicos incluem lascas, moer trituração e até aquecer a matéria, no entanto, existem outros métodos como extrusão e irradiação que melhoram as condições da biomassa mas com pouco interesse industrial, já que incorrem em altos custos operacionais e idealmente tem que integrar-se com o processo.

Da Silva et al. (2010) mostram os resultados obtidos com dois métodos distintos para manuseio do bagaço, moagem com bolas e disco molhado, sendo refletidas suas ações no processo subsequente de hidrólise, 79% e 49% de conversão do bagaço em glicose, apresentando as virtudes que cada um traz para o processo (DA SILVA et al., 2010).

### ***B.1. MÉTODOS ALCALINOS***

Esta técnica de ação química utiliza a solução de agentes alcalinos com ação em ambiente de pH básico. Os compostos alcalinos utilizados neste pré-tratamento são hidróxido de sódio, de potássio ou de cálcio (NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>). Estes compostos são utilizados como agentes que rompem as ligações das cadeias entre a lignina e os carboidratos aumentando área superficial e porosidade. O álcali causa inchamento da biomassa de modo que a cristalinidade e polimerização da celulose decrescem. O processo de remoção de lignina pelo método alcalino é recomendável para resíduos agrícolas com pouca quantidade de lignina (HOLTZAPPLE, KAAR, 2000).

O composto de maior uso e menor custo nos pré-tratamentos alcalinos é a cal hidratada. Este composto de ação lenta atua em condições moderadas de temperatura e pressão. O principal efeito no pré-tratamento alcalino consiste na remoção de lignina da biomassa promovendo maior reatividade da fibra com menor degradação dos açúcares. Este pré-tratamento é efetivo na recuperação posterior do agente alcalino. A recuperação do agente no hidrolisado líquido

(hemicelulose + lignina + solução de cal) é feita com a saturação de carbono adicionando CO<sub>2</sub> diretamente o hidrolisado obtendo o precipitado de carbonato de cálcio para logo ser regenerado (MOSIER et al., 2005; YANG, WYMAN, 2007).

Kim e Holtzaple (1998) usaram a técnica de pré-tratamento alcalino com palha de milho utilizando excesso de agente para a remoção de lignina com armazenamento em pilha e areação durante 4 semanas. O agente usado nos testes é leite de cal (hidróxido de cálcio + água) a uma concentração de 0,5 g Ca(OH)<sub>2</sub>/g biomassa e um ambiente de 55°C, emprega apenas 15% do agente alcalino na remoção total da lignina, permitindo separação de 91,3% de xilose e 51,8% da glicose (KIM, HOLTZAPPLE, 2005).

Playne (1984) obteve uma remoção de lignina em torno de 72% após 192 horas de pré-tratamento alcalino a condições ambientais. Chang et al. (1998) obteve a mesma remoção com tratamento alcalino durante 1 hora a 120°C. Os dois autores destacaram a influência do aumento da temperatura e do ar/oxigênio na dinâmica da conversão (PLAYNE, 1984; CHANG et al., 1998).

## ***B.2. MÉTODOS ÁCIDOS***

A produção industrial de furfural por tratamento ácido conseguiu controlar as condições operativas sendo o processo desenvolvido com maior maturidade tecnológica. Dada a qualidade deste tratamento na separação dos carboidratos da lignina é uma opção tecnológica potencial para o pré-tratamento da biomassa. No processo, o ácido sulfúrico hidrolisa a matéria-prima que é separada da fração líquida por destilação. Algumas limitações a ser consideradas são o maior custo nos materiais dos reatores para evitar a corrosão, compostos adicionais para neutralizar o hidrolisado depois da separação e outros processos adicionais para remover produtos degradados e inibidores do processo de fermentação (MOSIER, 2005).

Geralmente este pré-tratamento utiliza ácido sulfúrico como agente hidrolítico, embora ácidos nítricos, clorídrico e fosfórico possam ser utilizados. Neste processo o ácido é misturado junto com a biomassa dentro do reator, sendo aquecido indiretamente ou por injeção de vapor, apresentando neste sentido relativa semelhança ao sistema de explosão de vapor. O ácido é adicionado ao material tratado percolado através do leito fixo de biomassa sendo misturado por agitação mecânica (MOSIER, 2005).

Nos pré-tratamentos ácidos é comum utilizar dois tipos de pré-tratamento com ácido diluído, o primeiro com baixas concentrações de substrato (4% a 10%) e altas temperaturas ( $T > 160^{\circ}\text{C}$ ) e o segundo como concentrações maiores de substrato (10% a 40%) a temperaturas inferiores ( $T < 160^{\circ}\text{C}$ ). Nos testes feitos por Canilha et al. (2011) com ácido sulfúrico diluído com remoção de 61,8% de hemicelulose concluiu-se que a temperatura é o fator de maior influência nas variáveis da conversão ter outros como a concentração do ácido e tempo de residência (CANILHA et al., 2011).

Mosier (2002) mostrou que os ácidos carboxílicos removem efetivamente a hemicelulose da biomassa (até 42%) tornando as cadeias compridas de polissacarídeos em cadeias curtas de monossacarídeos. A ação do pré-tratamento ácido além da separação, favorece até 25% da degradação dos açúcares, convertendo-lhes em furfural e HMF por efeito do tempo de residência e a temperatura da reação (MOSIER, 2002).

Testes feitos para a remoção de hemicelulose do bagaço de cana atingiram valores de remoção na faixa de 60 - 74% com ácido diluído em concentração 10% em massa, utilizando reatores com controle de temperatura entre  $140^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , com tempo de residência de 20 minutos (PESSOA et al., 1997; SILVA et al., 2005).

### ***B.3. MÉTODO AFEX (do inglês Ammonia Fiber/Freeze Explosion)***

Esta técnica de pré-tratamento utiliza uma solução de amônia para atingir ótimas taxas de hidrolisado nos limites muito próximos aos teóricos e reduz a carga de enzimas na hidrólise. Este processo também é conhecido como Amônia Percolada e Reciclada (do inglês *Ammonia Recycled Percolation - ARP*). Neste tipo de tratamento é utilizada uma concentração de amônia na faixa de 5% a 15% numa coluna de reação até uma temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$ . A solução de amônia escoar entre a biomassa e permanece em contato até 15 minutos, permitindo a separação das fibras (principalmente da lignina). A solução de amônia causa despolimerização e clivagem das fibras, ao mesmo tempo que se reduz o conteúdo de hemicelulose e de cristais de celulose (MOSIER, 2005).

O pré-tratamento AFEX melhora a digestibilidade da celulose na hidrólise em 90% para biomassas com baixo conteúdo de lignina (> 15%) e conteúdo de matéria seca em torno de 60% (JORGENSEN et al., 2007, KUMAR et al., 2009).

#### ***B.4. MÉTODO ORGANOSOLV***

Esta técnica de pré-tratamento envolve a utilização de solventes (etanol, metanol, acetona, etileno, entre outros) em concentrações na faixa de 40% a 60%, altas temperaturas entre 160°C e 200°C e baixas concentrações de substrato 7% a 10% (w/v). Frequentemente são usados ácidos inorgânicos ou hidróxidos como catalisadores de conversão, que contribuem ao rompimento das ligações entre hemicelulose e celulose (JORGENSEN et al., 2007). A lignina de alta qualidade é recuperada do licor precipitado (pH < 3,8) com a redução da pressão para separar a lignina da diluição que arrasta pentose e furfural da degradação de hemicelulose (KUMAR et al., 2009).

O pré-tratamento de biomassa por meio do método *organosolv*, principalmente, feito em biomassa da espécie das gramíneas tem bons resultados na remoção de lignina e hemicelulose. As gramíneas são plantas que se caracterizam por ter microfibrilas na parede celular formado por cadeias de celulose, hemicelulose e baixo conteúdo de lignina. Esta característica permite ao pré-tratamento com solução de etanol em concentração de 60% em massa, e sob condições de 160°C e 10 bar de pressão, a obtenção de um hidrolisado com remoção de 36% de lignina e 38% de hemicelulose. A polpa produto deste tratamento submetida a um processo de lavagem pode aumentar a remoção de 56% de lignina e 52% de hemicelulose (GONZALEZ et al., 2010).

O pré-tratamento da biomassa com *organosolv* tem a vantagem sobre os outros pré-tratamentos na recuperação de lignina em condições razoáveis de pureza (ZHAO et al., 2009). A utilização de solventes no pré-tratamento da biomassa permite uma recuperação e reciclagem de 75% do solvente no hidrolisado (GONZALEZ et al., 2010). A recuperação do solvente é feita por meio da técnica de evaporação com posterior condensação. Enquanto a reciclagem do solvente permite reduzir os custos operacionais além de ser um inibidor no processo de fermentação (SUN, CHENG, 2002).

### ***B.5. MÉTODO OXIDAÇÃO ÚMIDA***

Este tipo de pré-tratamento consiste num tratamento térmico de curta duração numa faixa de temperatura de 160°C a 200°C com adição de um agente de oxidação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Peróxido de hidrogênio), oxigênio a alta pressão ou ozônio (O<sub>3</sub>). O agente de oxidação num ambiente alcalino (pH > 5) está em contato com a matéria seca em concentrações na faixa de 5% a 20% em massa. Durante o processo de oxidação, uma parte da lignina e da hemicelulose é parcialmente oxidada a ácidos carboxílicos, CO<sub>2</sub> e água (JORGENSEN et al., 2007).

Os resultados de Azzam (1989) mostrados por Kumar (2009) expõem o efeito oxidativo do peróxido de hidrogênio na solubilização de 50% da lignina e 50% da hemicelulose no pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar. As provas para este substrato foram feitas com solução de 2% de peróxido em baixa temperatura (30°C) durante 8 horas em contato direto com a matéria. O resultado do pré-tratamento teve um impacto direto positivo, na posterior sacarificação de celulose atingindo 85% de conversão a glicose (AZZAM, 1989; KUMAR et al., 2009).

### ***B.6. MÉTODO EXPLOSÃO A VAPOR***

Nesta técnica de pré-tratamento o material lignocelulósico é tratado com vapor saturado à alta pressão (geralmente até 4,8 MPa) e temperatura na faixa de 160 - 260°C. A mistura biomassa/vapor é colocada em contato direto e mantida pressurizada por um período de tempo para promover a hidrólise da hemicelulose, para depois ser finalizada com uma súbita descompressão do equipamento até a pressão ambiente (KUMAR et al., 2009).

O pré-tratamento com vapor saturado atua quimicamente e fisicamente na transformação do material lignocelulósico, num período de tempo que poderia alcançar os 15 minutos de exposição até sofrer a descompressão do material num tanque de expansão. Durante o processo de explosão a hemicelulose é auto-hidrolisada caracterizando o processo como auto-catalítico, liberando carboidratos e ácidos carboxílicos. Os carboidratos liberados do rompimento da hemicelulose podem sofrer degradação térmica, podendo ocorrer fragmentação parcial da lignina e arraste da mesma para o hidrolisado. Os compostos de degradação produzidos podem exercer efeito inibitório nas operações subsequentes (SENDELIUS, 2005; DOGARIS et al. 2009; CARRASCO et al. 2010).

Uma ótima solubilização da hemicelulose com explosão de vapor é conduzida através de duas condições independentes, temperatura do vapor e tempo de exposição. A solubilização do substrato pode ser atingida a alta temperatura em curto tempo de exposição, ou temperatura menor com um tempo razoável. Adicionalmente, este pré-tratamento é caracterizado por baixa remoção de lignina (SENDELIUS, 2005; CARRASCO et al. 2010).

Na explosão a vapor a hemicelulose é hidrolisada a pentose com uma conversão na faixa de 60% a 80% e pode atingir degradação de pentose em ácido acético até 3,5 g/g MS (matéria seca) e furfural até 0,7 g/g MS. Na lignina, o vapor ocasiona uma remoção limitada deste composto sendo redistribuído na superfície das fibras do substrato, permitindo polimerização e fusão parcial. Como consequência de uma efetiva remoção de hemicelulose no pré-tratamento o resultado é refletido na melhora de conversão de celulose a glicose na hidrólise (Figura 20) (SENDELIUS, 2005; DOGARIS et al. 2009; DA SILVA et al., 2010; CARRASCO et al. 2010).

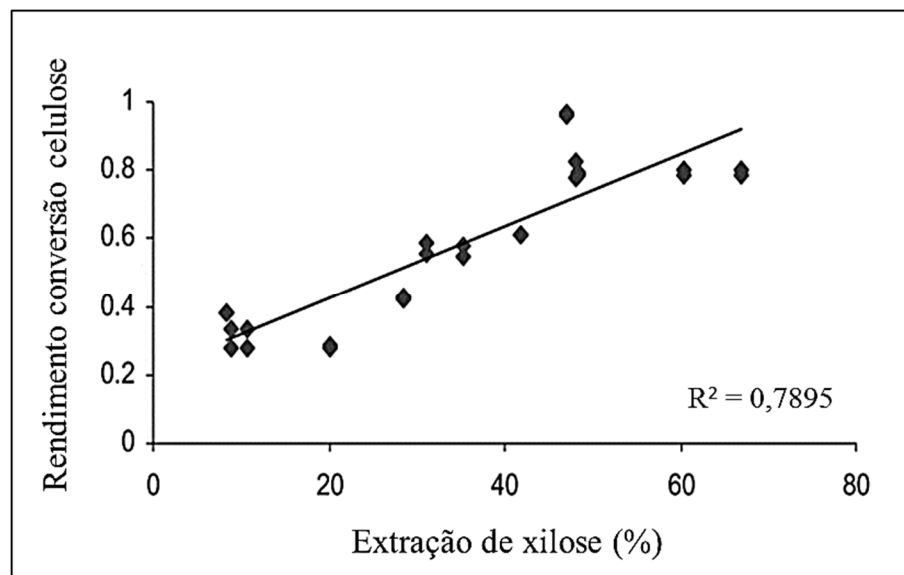


Figura 20 – Efeito da extração de hemicelulose (convertida em xilose) durante o pré-tratamento com o rendimento de conversão de celulose em glicose na hidrólise.

Fonte: (SENDELIUS, 2005).

Catalisadores ácidos ( $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácidos de Lewis ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{ZnCl}_2$ ) podem ser utilizados junto com a explosão a vapor para aumentar a recuperação de açúcares da hemicelulose. Além de facilitar a hidrólise de polpa de celulose em etapas posteriores, permite eliminação antecipada de lignina. O pré-tratamento físico-químico de explosão de vapor em presença de

catalisador é uma tecnologia promissória a curto, médio e longo prazo, tanto para processos separados de hidrólise e fermentação, quanto para o processo simultâneo (do inglês *Simultaneous Saccharification and Fermentation - SSF*) (KUMAR et al., 2009). Esta técnica de pré-tratamento tem sido um processo com amplo uso na indústria para a produção de polpa de papel e painéis de madeira. A remoção de lignina na madeira é intensificada com ajuda de catalisadores (KOKTA, AHMED, 1998).

Uma das alterações para melhorar a efetividade da explosão a vapor é a adição de um catalisador  $H_2SO_4$  ou  $SO_2$  em baixas concentrações (de 0,3 até 3% em massa) para diminuir o tempo, a temperatura no processo, e ainda diminuir os inibidores pela completa remoção da hemicelulose. Este fato é mostrado na Figura 21, onde o pré-tratamento com explosão de vapor em presença de catalisador (2% em massa) tem melhores rendimentos na conversão de hemicelulose, e menor produção de inibidores em temperaturas menores (180°C a 190°C) e ainda menores tempos de exposição (5 minutos). A presença do catalisador ácido promove a degradação do hidrolisado em produtos inibidores de fermentação (ácido acético, furfural e HMF) (MOSIER, 2005; KUMAR et al., 2009).

Este método de pré-tratamento da biomassa requer uma abordagem especial para a remoção dos inibidores, já que a pentose é degradada em furfural, sendo necessária a utilização de um sistemas de lavagem de sólidos após pré-tratamento antes de enviar o material ao processo de hidrólise (MOSIER, 2005; KUMAR et al., 2009).

O pré-tratamento com explosão a vapor utilizando o bagaço de cana-de-açúcar tem sido testado para a produção de biocombustíveis obtendo-se bons resultados. Kaar et al. (1998) realizaram testes sem adição de um catalisador na faixa de temperaturas de 190°C até 240°C e variação nos tempos de residência do bagaço até 40 minutos, sendo estas duas as variáveis de maior impacto na conversão do material. Utilizando a equação 2 o índice de severidade ( $\text{Log } R_o$ ) destes ensaios foi de 3,7 e 4,3 (severo) com os seguintes efeitos no pré-tratamento:

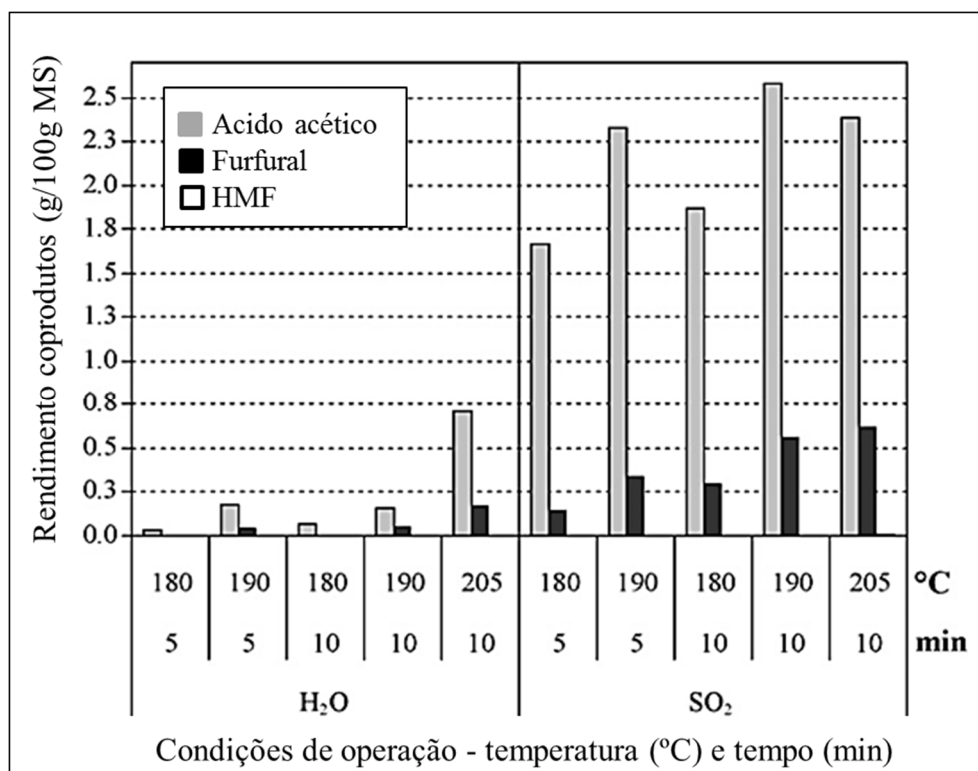


Figura 21 – Produção de inibidores de fermentação por degradação de hemicelulose no pré-tratamento com explosão de vapor e catalisador SO<sub>2</sub> em concentração 2% em massa.

Fonte: (CARRASCO et al. 2010).

- Um aumento na temperatura e aumento no índice de severidade (Log Ro), do pré-tratamento, estimula recuperações de substrato acima de 90%, embora estas condições favoreçam perdas de até 28% da água contida na solução (KAAR et al. 1998). As condições de pré-tratamento do substrato devem ser controladas para evitar a formação de inibidores de fermentação por degradação de hemicelulose. Os testes feitos em biomassa recomendam controle na severidade do pré-tratamento em torno de 3,6, como é mostrado na Figura 22.

Dogaris et al., (2009) ressaltam os benefícios que traz o ácido acético pela fermentação de etanol, embora seja produzido no pré-tratamento, favorece o processo de metabolização dos açúcares na fermentação, nas adequadas proporções. Apesar dos benefícios na fermentação, o ácido acético em altas concentrações tem efeitos inibitórios quanto o furfural.

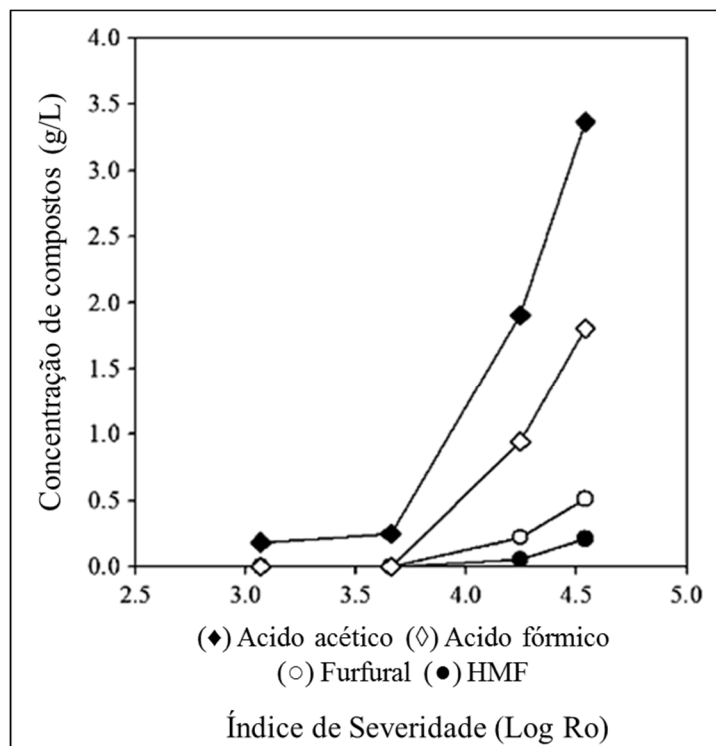


Figura 22 – Produção de inibidores de fermentação em dependência do índice de severidade do pré-tratamento.

Fonte: (DOGARIS et al. 2009).

- Uma diminuição no índice de severidade - Log Ro - ou um aumento na temperatura produz um aumento no pH acima de 3,5.
- Um índice de severidade - Log Ro - na faixa de 3,8 a 4 propicia um ambiente adequado para a melhor conversão de hemicelulose em xilose entre 60% e 80%.
- Para um pré-tratamento com controle na temperatura na faixa de 190 e 220°C, é produzido um aumento no índice de severidade (Log Ro) com o tempo de exposição do substrato. De um lado, o tempo de exposição é a variável que provoca o aumento na produção de inibidores, tais como o furfural (de 4 a 6 g/L). De outro lado, o tempo de exposição do material também implica benefícios posteriores na conversão de glicose acima de 60% na hidrólise, com consequente aumento na produção de álcool na fermentação (KAAR et al. 1998). Zhang (2011) conseguiu melhorar a conversão de celulose em até 70% com explosão a vapor após 60 horas na experimentação com bagaço de sorgo sacarino.

## COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO

Na Tabela 5 são mostradas as vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos analisados nesta seção:

Tabela 5 – Resumo das vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de pré-tratamento de material lignocelulósico.

<b>Métodos de pré-tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Biológicos	Degradação de lignina e hemicelulose. Baixo consumo de energia	Baixa taxa de hidrólise na etapa posterior.
Físico	Reduz a cristalinidade da celulose.	Alto consumo de energia.
Alcalinos	Eficiente remoção de lignina. Operação em condições ambientais. Baixa formação de inibidores.	Método pouco efetivo para substratos com alto conteúdo de lignina. Necessidade de recuperação do agente alcalino.
Ácidos	Alto rendimento na hidrólise da glicose. Operação a temperaturas baixas.	Alto custo do ácido e necessidade de recuperação. Problemas de corrosão no reator. Formação de inibidores.
AFEX	Aumenta área superficial do substrato. Baixa formação de inibidores.	Método pouco efetivo para substratos com alto conteúdo de lignina. Alto custo da amônia consumida.
Organosolv	Produz hidrólise de lignina e hemicelulose.	Método de alto custo. Necessidade de recuperação e reciclagem do solvente usado.
Oxidação Úmida	Eficiente remoção de lignina. Baixa formação de inibidores. Redução no consumo de energia, reação exotérmica.	Alto custo do oxigênio e nos compostos catalisadores.
Explosão de vapor	Causa transformação na lignina e solubilização de hemicelulose. Boa relação custo-benefício. Altos rendimentos de hidrólise de glicose.	Degradação parcial de hemicelulose produzindo compostos inibidores.

Fonte: (ALVIRA et al. 2010).

### **1.6.3. Hidrólise de celulose**

Depois do pré-tratamento do substrato, as cadeias de carboidratos são separadas da lignina. A hemicelulose é convertida em pentose diluída e separada da matéria sólida (celulose e lignina). Esta matéria é conduzida ao processo de hidrólise, processo responsável pelo rompimento das moléculas de celulose compostas por cadeias de glicose. Os processo de hidrólise de celulose podem-se dividir em três principais grupos: i) processo de hidrólise ácida diluída, ii) processo de hidrólise ácida concentrada, iii) processo de hidrólise enzimática.

#### ***HIDRÓLISE ÁCIDA DILUÍDA***

O processo de hidrólise com a utilização de ácido diluído é realizado em condições de baixa concentração de ácido, entre 2% a 5% e alta temperatura na faixa de 120°C a 160°C. Esta hidrólise habitualmente é realizada por bateladas em concentrações até 40% em massa do substrato. O processo de hidrólise contínua é realizado em menores concentrações (até 10% em massa de substrato). Uma vez que as moléculas de celulose são hidrolisadas a glicose, as condições favorecem a degradação da glicose para a formação de furfural e outros produtos inibidores de fermentação (GARCIA et al., 2011).

#### ***HIDRÓLISE ÁCIDA CONCENTRADA***

O processo de hidrólise com utilização de ácido concentrado é realizado em condições de baixa temperatura em concentrações de ácido superiores a 30%. A operação deste método requer um processo de secagem prévia do substrato até a obtenção de um teor de umidade abaixo de 10% para evitar a diluição do ácido na hidrólise. A adição do ácido é realizada diretamente na camada de biomassa com aquecimento externo ou com injeção de vapor direto na camada. Esta hidrólise exige a recuperação do ácido altamente corrosivo e neutralização subsequente do material hidrolisado. Este processo é efetivo para a obtenção de açúcares fermentáveis e causa alta degradação dos sacarídeos (GARCIA et al., 2011).

## ***HIDRÓLISE ENZIMÁTICA***

Na natureza os materiais lignocelulósicos são degradados por fungos ou bactérias celulolíticas, que possuem enzimas tais como laccase, hemicelulase e celulase, utilizadas na degradação da lignina, hemicelulose e celulose. Os microrganismos usam dois tipos de degradação: i) utilizando as enzimas livres extracelulares mediante processos aeróbios, ii) através de um complexo enzimático na parede celular, chamado *celulossoma* com maior efetividade na degradação anaeróbia. A hidrólise aeróbia é realizada por bactérias do tipo *Actinomycetales* (Phylum *Actinobacteria*) encontradas nos resíduos agrícolas. A hidrólise anaeróbia é realizada por bactérias *Clostridiales* (Phylum *Firmicutes*) encontradas no rúmen dos animais ruminantes, nas térmitas e nas traças (RANSOM-JONES et al., 2012; QUIROZ, FOLCH, 2013).

A utilização de enzimas como catalisador da hidrólise elimina a utilização de solventes, necessidade de altos pH ou altas temperaturas, reage no lugar específico onde é necessário e são diminuídos os impactos sobre o meio ambiente. Enzimas produzidas a partir de fontes renováveis com componentes biodegradáveis outorgam vantagens ambientais sobre os catalisadores químicos. Noventa por cento das enzimas são produzidas hoje por recombinação (modificação genética) visando a maximização da pureza dos produtos e a diminuição dos custos de produção (CHERRY, FIDANTSEF, 2004).

A hidrólise enzimática de material celulósico envolve a ação sinérgica de no mínimo três diferentes enzimas: *exoglucanase* (ou *celobiohidrolase*), quatro tipos de *endoglucanases* e um tipo  *$\beta$ -glicosidase*. As enzimas *endoglucanases* e *exoglucanases* atuam sobre a celulose produzindo *celobiose* como produto final. A principal função  *$\beta$ -glicosidase* é a hidrólise da *celobiose* e outras *celodextrinas* reduzindo o efeito inibidor sobre as enzimas *endoglucanases* e *exoglucanase*. Por prevenir o acúmulo do dissacarídeo, a  *$\beta$ -glicosidase* é responsável pelo controle de velocidade global da reação de hidrólise celulósica, desempenhando assim um efeito crucial na degradação enzimática da celulose (QUIROZ, FOLCH, 2013).

O desempenho das enzimas vem sendo controlado por três parâmetros principais, a temperatura, o pH e a concentração de celulase (coquetel *exoglucanase*, *endoglucanases* e  *$\beta$ -glicosidase*). A conversão da celulose em moléculas de glicose depende do controle direto desses parâmetros. As principais empresas fornecedoras de coquetéis de enzimas garantem conversões de glicose acima de 80% após 40 horas de contato entre a celulase e a biomassa em condições levemente

ácidas (pH entre 4 e 5) e temperaturas na faixa de 45°C a 55°C (ZHAO et al., 2002; SUN, CHENG, 2002). A empresa *Novozymes* recomenda uma dosagem de 0,05 g coquetel/g celulose para uma conversão de 80% de celulose em moléculas de glicose num período de 7 dias para a palha de milho pré-tratada com ácido diluído sem lavagem prévia (NOVOZYMES, 2010). Entretanto em provas com enzimas da empresa *Genencor* utilizando bagaço de cana obtendo 80% de conversão em 5 dias com 0,1 a 0,5 ml/g de celulose de bagaço com o mesmo pré-tratamento (GENENCOR, 2009).

As enzimas comerciais são capazes de depolimerizar hemicelulose e celulose modificando levemente a lignina. Os inibidores formados no pré-tratamento da indesejável degradação dos produtos afetam a efetividade das enzimas requerendo uma lavagem prévia para incrementar a produção dos açúcares na produção média de 70% até 94% (SOARES et al. 2011).

Os processo de hidrólise e fermentação podem ser levados a cabo de maneira simultânea (SSF) ou separada (SHF) estes tipos de configurações são descritas a continuação.

- a. ***Hidrólise e fermentação separada (SHF)***: Este processo tem etapas distintas para a produção das enzimas, para a hidrólise de celulose e para a fermentação de glicose. A vantagem da operação separada das etapas mencionadas é que podem ser realizadas no seu ponto ótimo de operação. Porém, as enzimas operam em condições de temperatura maior em torno de 50°C e são inibidas pela acumulação de açúcares, o que impede de atingir concentrações razoáveis de bioetanol e altas taxas de produção, mesmo usando grandes quantidades de enzimas (WYMAN et al., 1993).
- b. ***Hidrólise e fermentação simultânea (SSF)***: Neste processo a glicose produzida é convertida simultaneamente em álcool. A presença dos microrganismos de fermentação juntamente com as enzimas minimiza a acumulação de açúcares e reduz a invasão de outros microrganismos. Neste processo são possíveis maiores taxas de produção e maiores concentrações de produto da fermentação. A utilização de enzimas junto a microrganismos de fermentação demandam condições de operação dos processos que garantam a atividade simultânea.

Nos testes com este processo simultâneo Da Silveira et al., (2010) conseguiram obter uma maior quantidade de produto fermentado da hidrólise de glicose (60 g/L) em

presença de 25 FPU/g de enzimas, depois de um pré-tratamento rigoroso ácido/alcalino (DA SILVEIRA et al., 2010). Zhao et al., (2011) atingiu os melhores resultados para o processo SSF com menor consumo de enzima 10 FPU/g (ZHAO et al., 2011).

Como foi discutido acima os pré-tratamentos ácidos produzem maior quantidade de inibidores que afetam diretamente enzimas reduzindo o trabalho de conversão das enzimas. Alguns ácidos no caso do ácido maleico melhoram a seletividade causando menor degradação da glicose e xilose (MOSIER et al., 2002). Segundo Qureshi et al., (2008) os inibidores reduzem a conversão dos açúcares e a posterior obtenção de alcoóis na fermentação, portanto é recomendável utilizar técnicas de remoção dos inibidores para atingir melhores resultados na hidrólise (QURESHI et al., 2008; SOARES et al., 2011).

Com bons resultados no controle da severidade na explosão a vapor (tempo de residência, temperatura e catalisador) pode obter-se monossacarídeos com maior efetividade no processo de hidrólise enzimática (CONVERSE, GRETHLEIN, 1987; KAAR et al., 1998; SHEN et al., 2011) (Figura 23). Nos testes feitos por Palmqvist et al., (2011) em substrato de celulose, foi utilizado coquetel de enzimas em concentrações de 20 FPU/g, atingindo conversões de 70% durante 96 horas (PALMQVIST et al., 2011).

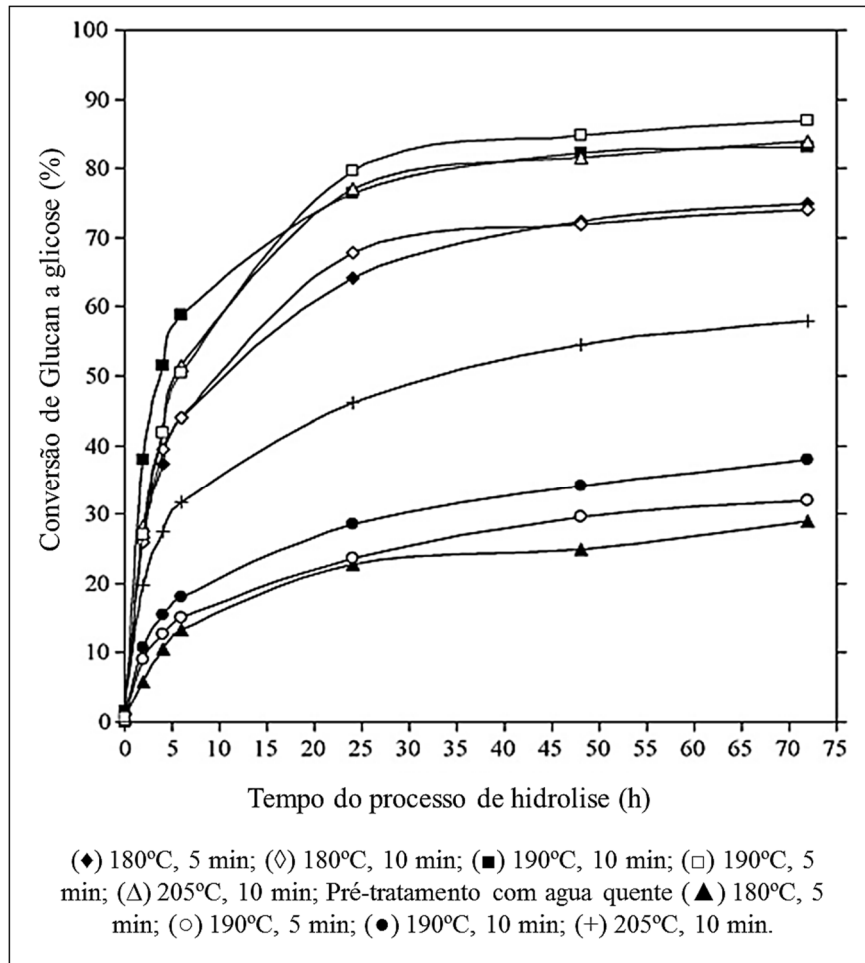


Figura 23 – Função de conversão dos açúcares versus o tempo de hidrólise durante o pré-tratamento com explosão a vapor.

Fonte: (CARRASCO et al. 2010).

Último aspecto a tratar na hidrólise enzimática é relativo a concentração de substrato na hidrólise. Alguns resultados mostram altas conversões de açúcares, utilizando baixas concentrações do substrato. Nos testes feitos com hidrólise enzimática pelos pesquisadores Lu et al., (2002) e Carrasco et al., (2010), para fibras de bagaço pré-tratadas com explosão a vapor, mostram alta conversão em solução de 2% WIS (Figura 24). Além disso, a remoção de inibidores com a lavagem hidrólise m do substrato traz algumas vantagens na digestibilidade do substrato, permitindo a completa atividade das enzimas. Para concentrações superiores a 5% WIS do substrato, a efetividade de conversão é levemente reduzida, mas representa menor consumo de água na solução, menor volume de reatores e menor consumo de energia na separação dos produtos de fermentação (LU et al., 2002; CARRASCO et al., 2010).

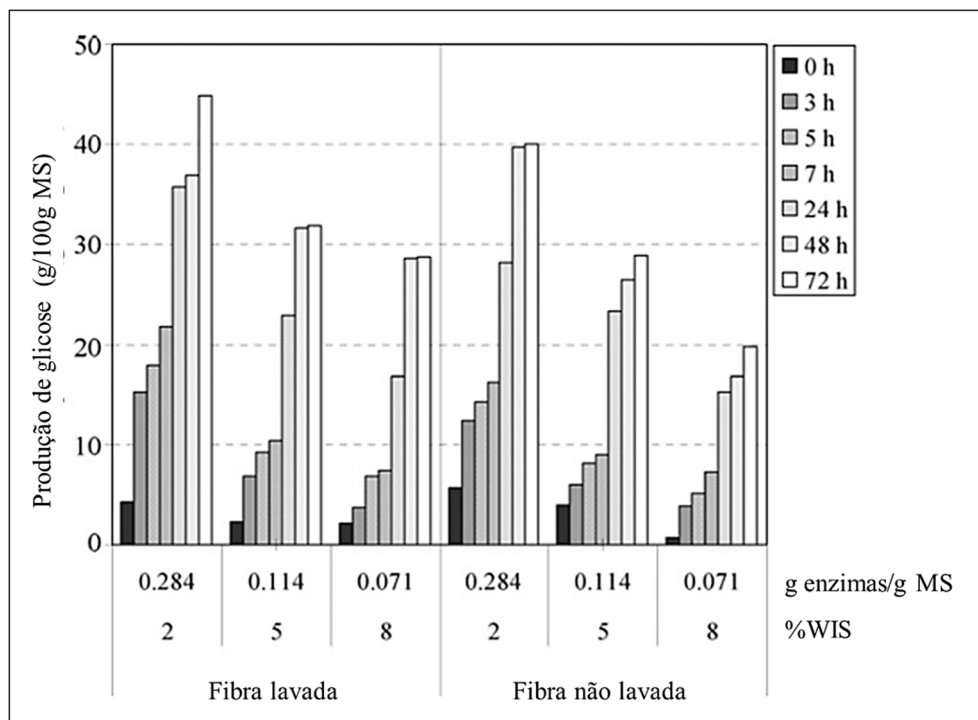


Figura 24 – Hidrólise enzimática para diferente carga de coquetel e concentração de substrato.

Fonte: (CARRASCO et al. 2010).

### ***FATORES QUE LIMITAM A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA***

A hidrólise enzimática é influenciada por diversos fatores nas etapas precedentes que afetam a digestibilidade do substrato. Os principais fatores que limitam o desempenho das enzimas estão divididos em dois grupos recopilados por Alvira et al. (2010): os fatores relacionados as enzimas e os fatores relacionados às condições do substrato.

- a. Grau de polimerização e cristalinidade da celulose são considerados fatores importantes que determinam a taxa de hidrólise. A celulose amorfa, assim como partículas de menor tamanho, são facilmente convertíveis a glicose.
- b. A redução do tamanho das partículas aumenta a área da superfície disponível que entra em contato com as enzimas.
- c. A presença de lignina e hemicelulose dificulta o acesso das enzimas a celulose, diminuindo a porosidade, causando baixa taxa de hidrólise.

## COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE

Na seguinte Tabela vai ser mostrada a recompilação dos processos de hidrólise analisados acima nesta seção, com a intenção de fazer a comparação das vantagens e desvantagens de cada hidrolisado de celulose:

Tabela 6 – Resumo das vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de hidrólise.

Métodos de Hidrólise	Vantagens	Desvantagens
Ácido diluído (2-5% em massa)	Baixo consumo de ácido. Curtos tempos de processamento. Pode não ser necessária a recuperação do ácido.	Alta pressão (1 MPa) e temperatura de operação do reator de hidrolisado. Método pouco efetivo para hidrólise de celulose. Formação de coprodutos indesejáveis. Corrosão dos equipamentos.
Ácido concentrado (10-30% em massa)	Baixas temperaturas no reator de hidrolisado. Alta conversão de celulose em açúcares.	Elevado consumo de ácido. Tempos de reação mais longos (2 a 6h), comparados com o método de ácido diluído. Consumo extra de energia por recuperação do ácido. Formação de coprodutos indesejáveis. Corrosão dos equipamentos.
Enzimática	Condições brandas de operação (40-50°C, pH 4-5). Alta conversão de celulose em açúcares. Sem formação de inibidores.	Custo das enzimas. Baixa concentração do substrato. Longos tempos de hidrólise (alguns dias). Requer Pré-tratamento do substrato.

Fonte: (GARCIA et al. 2011).

### 1.6.4. Fermentação ABE

O Biobutanol é obtido através do processo de fermentação ABE (Acetona, butanol e etanol). Estudos recentes da fermentação ABE são focalizados nos princípios fisiológicos do solvente e na engenharia metabólica. A produção biológica de biobutanol com a espécie *Clostridium* é capaz de metabolizar diversas fontes de carbono, tais como glicose, galactose, celobiose, manose, xilose e arabinose. Entretanto, a presença de solventes é tóxica para os microrganismos, limitando a concentração no meio e levando a baixos rendimentos. O

*Clostridium* reduz a taxa de metabolismo dos açúcares em concentrações superiores a 13 g/L de solvente (EZEJI et al., 2007).

O microrganismo encarregado da metabolização dos açúcares é o *Clostridium* da família *Clostridiaceae*, uma bateria de Phylum dos *firmicutes* (ou *bacilos*) caracterizados por corpo de forma alongada, da classe dos anaeróbios incorporados na ordem dos *Clostridiales* (Figura 25) (WHITMAN, 2009).

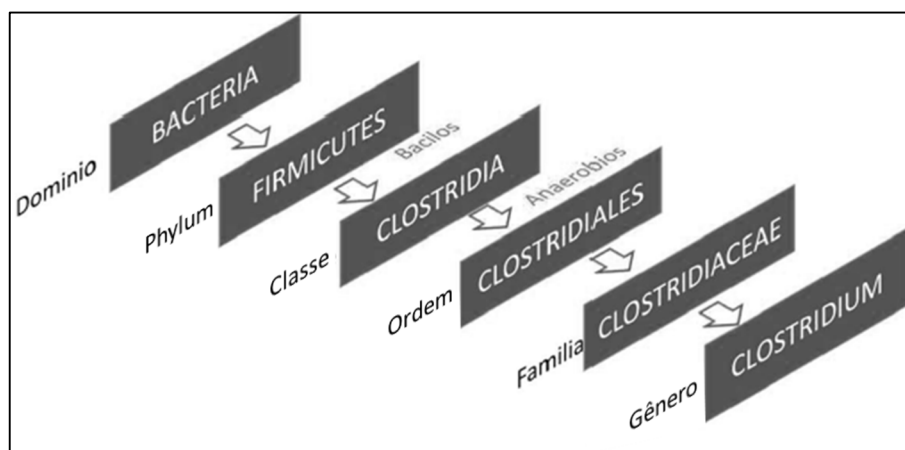


Figura 25 – Caracterização taxonômica do gênero *Clostridium*.

Fonte: (WHITMAN, 2009).

### **METABOLISMO DO CLOSTRIDIUM**

*Clostridium* tem a habilidade de metabolizar 2 tipos de açúcares hexoses por glicólises (com maior velocidade) e pentoses pela rota não oxidativa dos fosfatos. Destaca-se a presença do sistema fosfotransferase dos açúcares fermentáveis na metabolização, que na sua ausência favoreceriam a solventogênese (Figura 26). Na fase acidogênica da metabolização (pH 4,5 a 5) a *Clostridium* cresce (esporulação de 80%) consumindo de 24 a 40% dos açúcares para a produção de ácido acético, ácido butírico, CO<sub>2</sub> e hidrogênio. Este último produzido como elétrons residuais usados na solventogênese. O *Clostridium* começa a metabolização do Piruvato na produção de duas moléculas de Acetyl-CoA e uma de Butyryl-CoA, usando as enzimas PTA e PTB na rota acidogênica para a produção de ácido butírico e ácido acético. A etapa seguinte de metabolização, chamada de resposta adaptativa, induz a cepa a biossínteses na fase solventogênica onde intervêm as desidrogenases e descarboxilase para a produção de

acetona, etanol e biobutanol (DURRE, 2011; RANJAN, MOHOLKAR, 2012; GARCIA et al., 2011; JANG et al., 2012).

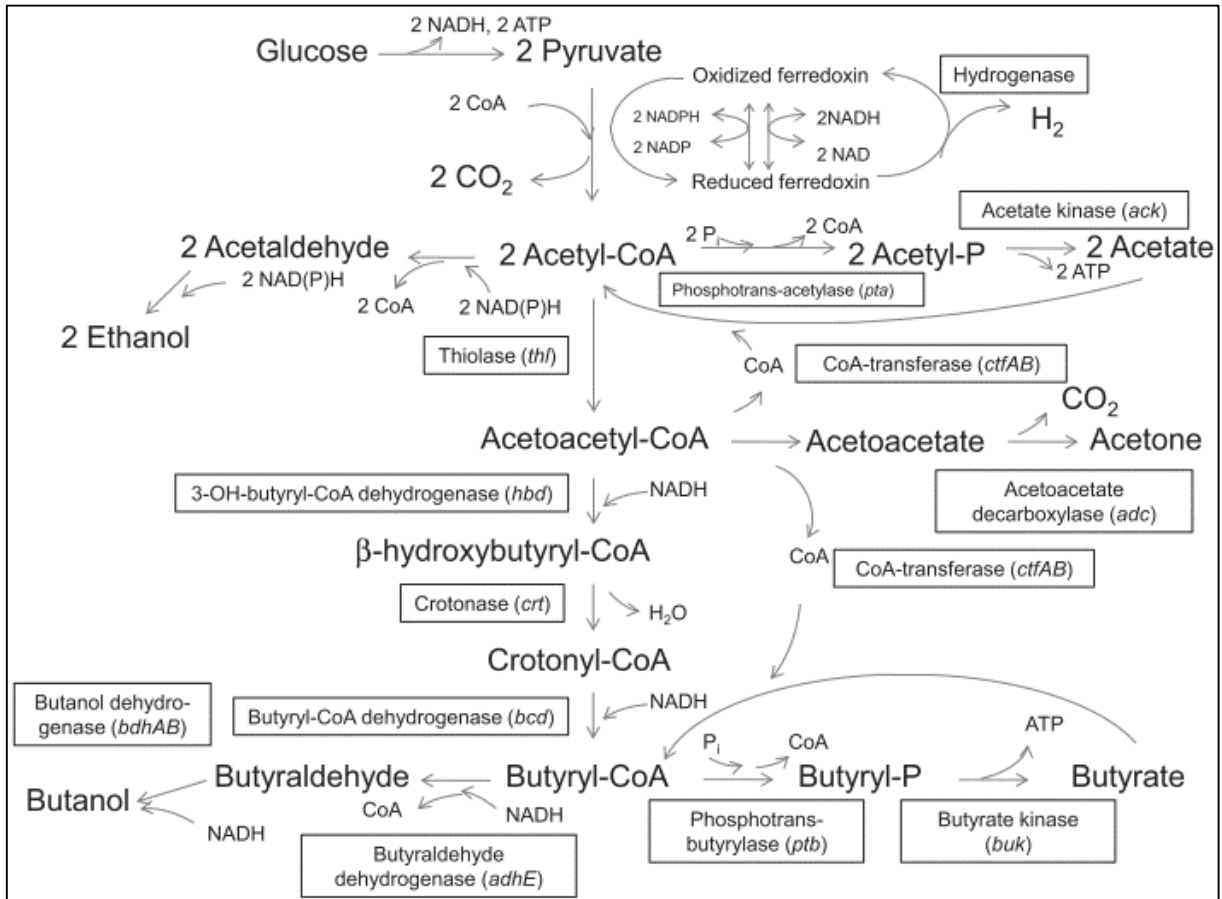


Figura 26 - Metabolismo da *Clostridium*, pela rota ácida e rota dos solventes (nos quadros aparecem as enzimas envolvidas em cada reação).

Fonte: (GARCIA et al. 2011).

### **CEPAS DE CLOSTRIDIUM**

A engenharia genética tem estudado dois tipos de cepas para a produção de butanol *Clostridium Acetobutylicum* e *Clostridium Beijerinckii*. Os testes feitos nestas duas espécies foram responsáveis pela eliminação e adição de genes, superdimensionados os microrganismos para atingir o aumento da produção e pureza do solvente (LÜTKE-EVERSLOH, BAHL, 2011).

As metas destas “cepas mutantes” visam atingir tolerância a oxigênio, crescimento celular muito mais denso e prolongação da viabilidade das células, permitindo a produção asporogênica, cepas estáveis pouco degenerativas, com maior tolerância à inibição do solvente

e alta seletividade do biobutanol (HEAP et al., 2010; GARCIA et al., 2011). Algumas cepas testadas de *C. acetobutylicum* revelam produção de 22 a 24 g/L de solventes ABE e cepas de *C. beijerinckii* com rendimento de 17 a 21 g/L destacando a efetividade de conversão entre diferentes classes (Tabela 7). Uma medida importante a considerar é a influência do substrato nos resultados obtidos, como foi mostrado por Shaheen et al., (2000) através de Ranjan e Moholkar (2012) (SHAHEEN et al., 2000; RANJAN, MOHOLKAR, 2012).

Tabela 7 - Comparação das cepas de fermentação de *Clostridium* com melaço como substrato.

Cepas	Concentração solventes ABE (g/L)	Eficiência (%)
<i>C. Aceobutylicum</i>		
PCSIR-10	19,2	34,0
PCSIR-5	15,2	30,0
ATCC 4259	9,5	15,8
ATCC 824	20,6	42,0
<i>C. Beijerinckii</i>		
NRRL B592	11,1	18,5
NRRL B593	11,5	19,2
NCP P260	21,9	33,4
	18,9	31,5
<i>C. saccharobutylicum</i>		
NCP P108	18,6	28,6
NCP P258	18,3	30,5
NCP P262	17,9	29,8
BAS/B3/SW/336	19,6	30,0

Fonte: (SHAHEEN et al., 2000; EZEJI et al., 2007)

Os substratos açucarados frequentemente usados na fermentação com *Clostridium* tem origem de material lignocelulósico de milho, melaço de cana, trigo e centeio. A utilização de caldos de substratos açucarados com 97% de glicose e 100% de manose permite obter melhores resultados produtivos com as cepas nomeadas acima. A mistura destes açúcares constitui um caldo com maior velocidade de metabolização em presença do *Clostridium*. Nesse sentido, a glicose é o açúcar com maior velocidade digestão. No caso de incluir a xilose no caldo de fermentação, o crescimento celular do microrganismo vai ser limitado, com mudanças na velocidade de metabolização dos açúcares e acumulação de ácidos, tornando lenta a mudança da fase solventogênica do metabolismo (EZEJI et al., 2007; RANJAN, MOHOLKAR, 2012).

## **FATORES QUE AFETAM A FERMENTAÇÃO DA CLOSTRIDIUM**

A baixa tolerância da *Clostridium* aos solventes na fermentação é um dos aspectos importantes da economia deste processo. A baixa concentração de biobutanol no licor fermentado causa aumento nos custos na recuperação do produto. A toxicidade para o *Clostridium* no meio com solventes a concentrações superiores a 3% em massa causa um aumento da fluidez na parede celular, devido à natureza hidrofóbica. Estas mudanças no comportamento celular afetam o controle entre a barreira interior e exterior da célula. As espécies mutantes mostram maior tolerância ao estresse do solvente em concentrações entre 13 e 19 g/L. Em outros casos, para cepas de *Pseudomona putida* e *Bacillus subtilis* a tolerância ao biobutanol aumenta para concentrações de 6% (v/v) (GARCIA et al., 2011).

As condições de operação da fermentação por batelada (do inglês *batch*) podem-se tornar uma longa fase com baixa produtividade em temperaturas 30°C e 38°C. A cepas utilizadas neste tipo de fermentação são capazes de produzir entre 18 e 33 g/L nas primeiras 72 horas, alcançando uma produtividade em torno de 0,25 a 0,46 g/L/h, com substratos de glicose ou amido (QURESHI et al., 2000).

A produção de inibidores nos processos precedentes torna-se um gargalo no processo de fermentação com *Clostridium*. Estes produtos tóxicos para a fermentação, são produto da degradação da biomassa nos pré-tratamentos mais severos. Os inibidores têm efeitos negativos na taxa de crescimento dos microrganismos de fermentação (GURRAM et al., 2011). Os produtos inibidores são compostos derivados da degradação de hemicelulose e celulose. Da degradação de hemicelulose – compostos da família das pentoses – são produzidos ácidos carboxílicos como o furfural e ácidos fracos, como ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico. Da degradação da celulose – compostos da família das hexoses – é produzido o hidroxilo-metil-furfural (HMF) (OLIVA et al., 2003).

Outro motivo de baixa produtividade na fermentação é a baixa concentração das células nas cepas de fermentação, com concentrações inferiores a 3g/L em processos por batelada. Para a solução deste problema são utilizados meios de células fixas que podem alcançar rendimentos superiores a 15,8 g/L/h, ou seja, uma fermentação até 60 vezes mais produtiva (QURESHI et al., 2000). Outra das alternativas é a utilização de membranas de recuperação que atingem uma produtividade menor de 6,5 g/L/h (EZEIJ et al. 2004).

### **1.6.5. Técnicas de recuperação dos solventes**

A recuperação dos produtos de fermentação é um dos principais desafios enfrentados na produção comercial de biobutanol, devido principalmente à baixa concentração dos produtos na saída do processo. Isto pode levar a um alto consumo energético durante esta etapa de separação e purificação dos produtos. A separação é também um processo complexo devido a formação da mistura azeotrópica bioetanol/água e ao azeótropo biobutanol/água. A seguir serão apresentadas as tecnologias disponíveis para a separação dos solventes e purificação de biobutanol

#### ***SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO***

A separação líquido-líquido é uma técnica importante que pode ser usada no processo de fermentação semi-contínua e contínua para a separação de solventes ABE. Neste método de separação é utilizado um líquido extrator seletivo não miscível com a água em contato permanente com o licor fermentado. Frequentemente é usada uma coluna de discos de contato onde o licor fermentado é misturado com o líquido extrator em contracorrente arrastando os solventes até uma coluna de separação, reciclando o licor em baixa concentração de solventes até a coluna (Figura 27). Os solventes recuperados junto ao líquido extrator são submetidos a outro processo de extração dos solventes ou encaminhados à separação através de um processo de destilação convencional; o líquido extrator é reciclado à coluna de discos para continuar com a extração de solventes (JIN et al., 2011; RANJAN, MOHOLKAR, 2012).

A escolha do líquido extrator é uma qualidade importante para que não seja um agente tóxico aos microrganismos e com alta seletividade para os solventes ABE. O líquido extrator tem algumas características adicionais: uma alta tensão interfacial com a água para uma fácil separação com desprezível solubilidade, baixa viscosidade, alta estabilidade térmica, fácil regeneração, biodegradabilidade e alta densidade. A literatura mostra testes feitos com alguns solventes tóxicos (*hexanol, octanol, decanol*) e não tóxicos misturados (*álcool oleico, hexadecano, querosene, óleo de mamona e milho*) para controlar a toxicidade em limites permitidos nos microrganismos, melhorar a viscosidade com redução na energia de transporte e efetividade da extração dos solventes (JIN et al., 2011; RANJAN, MOHOLKAR, 2012). A técnica de extração mais promissora foi realizada com o álcool oleico, sendo efetiva na

integração com fermentação contínua de células imobilizadas e recuperação de 90% do butanol produzido (QURESHI, MADDOX, 1995).

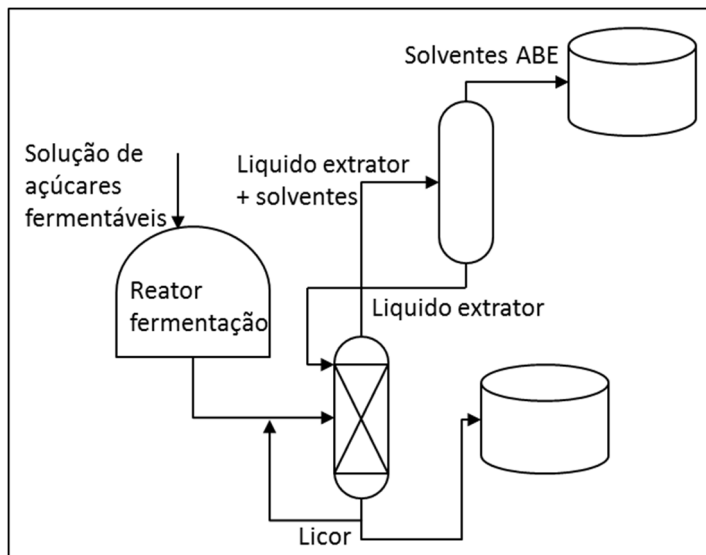


Figura 27 - Sistema de recuperação de solventes por extração líquido-líquido.

Fonte: (JIN et al., 2011).

A extração com líquidos iônicos é uma das alternativas exploradas com seletividade de 75% nos testes feitos a 50°C por Ho et al. (2010). Destaca-se a eficiência da extração devido a hidrofobia e polaridade do líquido iônico. Algumas estruturas catiônicas ou aniônicas mostradas por este autor são alyl-metilimidazolium, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate (HO et al., 2010).

O processo de extração de solventes ABE aumenta com o aumento da temperatura, mas a máxima temperatura de operação é de 35°C devido ao metabolismo dos microrganismos (CHICHELCHEM, CHUTMANOP, 2000).

### ***SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR PERSTRAÇÃO***

Esta técnica utiliza uma membrana permeável seletiva de solventes que oferece a difusão preferível dos solventes através da membrana, enquanto os outros componentes são retidos formando uma solução. As duas fases são separadas sem formação de uma camada de emulsão, evitando a toxicidade dos solventes nos microrganismos. A formação de uma emulsão no licor de fermentação pode dificultar o processo de separação. A membrana usada nesta técnica de

extração representa uma barreira física que pode limitar a taxa de extração, o que aponta à utilização de uma área maior para alcançar alta produtividade (RANJAN, MOHOLKAR, 2012).

### **SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR PERVAPORAÇÃO**

Esta técnica usa uma membrana permeável seletiva de solventes que no contato com o licor de fermentação solubiliza os solventes, seguido da difusão através da membrana e evaporação do outro lado da membrana em baixa pressão para indução do transporte, com processo posterior de condensação (Figura 28). O licor é aquecido constantemente para evaporar os solventes, o aumento da temperatura aumenta o fluxo através da membrana (MANCERA, 2004).

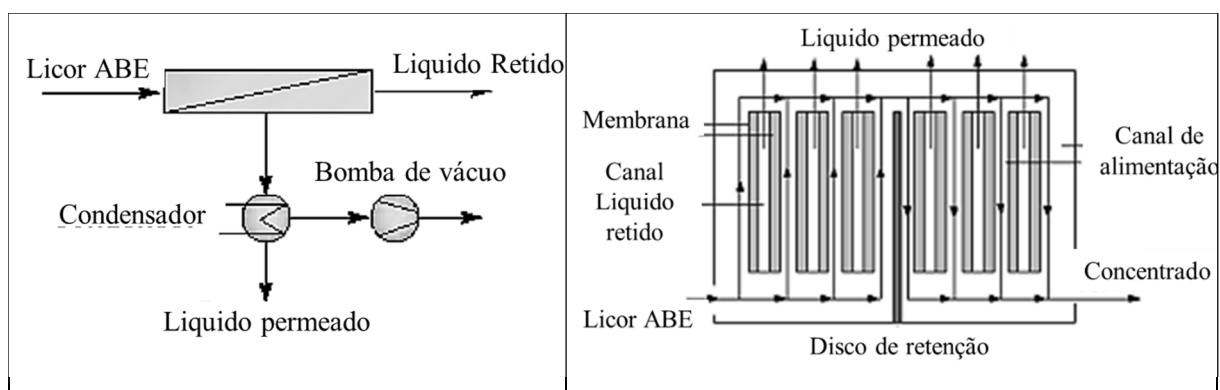


Figura 28 – Representação esquemática do sistema de pervaporação.

Fonte: (MANCERA, 2004).

A membrana tem duas características importantes: seletividade e razão de fluxo dos solventes. Destaca-se no mercado membranas polidimetil siloxane com razão de fluxo permeado de 457,4 g/(m<sup>2</sup>h) (GONGPING et al., 2011), polimetoxi siloxane, politetrafluoroetileno, e silicone que misturados com líquidos iônicos obtém uma razão de 560 g/(m<sup>2</sup>h) (HEITMANN et al., 2012). Ranjan e Moholkar (2012) destacam que a composição das membranas que usam silicalite/silicone melhoram a seletividade do butanol demonstrado por Qureshi et al. (2001) sem afetar o crescimento da cepa. (QURESHI et al., 2001; RANJAN, MOHOLKAR, 2012).

Segundo Vane (2004) os seguintes aspectos destacam a viabilidade econômica e o atrativo energético da extração por sistema de pervaporação:

- Aumento na eficiência energética, por aumento no fator de separação água-etanol e água-butanol e alta possibilidade de integração energética.

- Redução no custo de investimento para o sistema de pervaporação, já que o custo unitário de membrana/módulo é menor por unidade de área.
- Estabilidade dos módulos em contato com o licor de fermentação para a redução das incrustações.
- Integração otimizada entre a fermentação e o sistema de pervaporação, que separa e aumenta a densidade das cepas recuperadas e permite maiores temperatura de recuperação de solventes.

### ***SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR ADSORÇÃO***

Esta é uma técnica viável usada *in situ* para remoção de solventes, através da alta afinidade dos compostos utilizados com os alcoóis produzidos. Os compostos sólidos utilizados por alta afinidade adsorvente são: carvão ativado, silicalite, poliestireno, zeólitos e peneiras moleculares. Estes adsorventes tem característica não tóxica, facilidade de regeneração e reutilização. O licor fermentado em contato com o adsorvente forma um *biofilm* na superfície retendo uma solução de biobutanol nas colunas de adsorção/dessorção. Os produtos intermediários da fermentação, também separados, podem se tornar um problema no rendimento de separação e problemas adicionais na concentração e purificação dos produtos ABE (QURESHI et al., 2005).

A separação dos solventes tem um consumo de 8,15 MJ/kg butanol com atraente separação de álcool entre 790 a 810 g/L, sendo um dos mais baixo consumo de energia obtidos (QURESHI et al., 2005). Tem sido registrado que os adsorventes além de reter o butanol também separam ácido acético e ácido butírico (RANJAN, MOHOLKAR, 2012). Um sistema integrado de adsorção na fermentação pode alcançar aumento na produção d produto final de 54% e produtividade de 130% (YANG et al., 1994).

### ***SISTEMA DE EXTRAÇÃO GÁS “STRIPPING”***

É uma técnica simples de separação dos solventes produzidos, que formam uma solução no licor fermentado. Esta técnica permite separar os solventes do licor fermentado através dos gases presentes na fermentação. Os dois tipos de gases presentes no processo de fermentação são: i) Os gases livres no ambiente de fermentação, o nitrogênio (N<sub>2</sub>) e o oxigênio (O<sub>2</sub>) e ii) os gases produzidos na fermentação, óxido carbônico (CO<sub>2</sub>) e o hidrogênio (H<sub>2</sub>). Esta técnica de

separação aproveita a extração dos gases do reator de fermentação que arrastam os solventes produzidos. A separação dos gases e solventes será feita num processo posterior fora do reator, utilizando uma coluna de condensação (EZEJI et al., 2004; RANJAN, MOHOLKAR, 2012).

Os gases separados do condensado, são reciclados ao reator para entrar em contato com o licor de fermentação ABE para capturar mais solventes, sem remover ácidos orgânicos e células. O processo continua até a cepa consumir todo o açúcar fermentável ou na queda da produtividade (Figura 29). Este processo é caracterizado por baixa obstrução do sistema por entupimento e também alto consumo de antiespumante devido a recirculação dos gases (EZEJI et al., 2004).

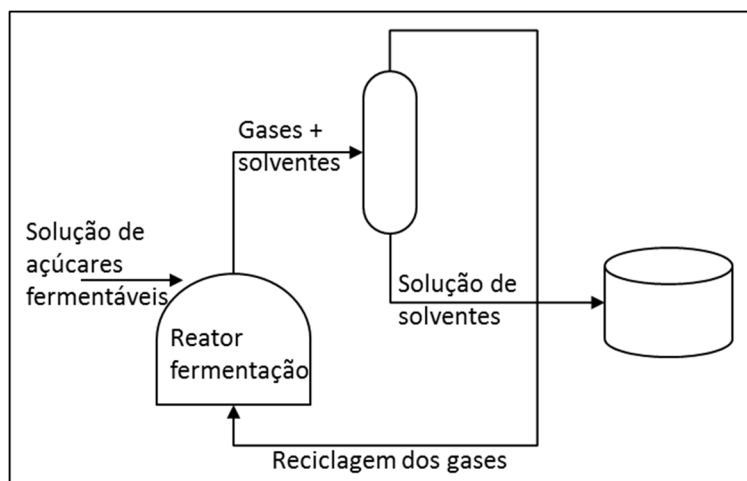


Figura 29 - Sistema de recuperação de solventes por extração do gás *stripping*.

Fonte: (EZEJI et al., 2004b).

Num processo integrado de fermentação e remoção de gases por *stripping* a produção é em torno de 75 g/L de solventes para uma concentração inicial de 161 g/L de açúcares no reator um rendimento de 0,48 g/g (JIN et al., 2011). O sistema gás *stripping* tem um intensivo consumo de energia, em torno de 21,84 MJ/kg pela recirculação dos gases de arraste (RANJAN, MOHOLKAR, 2012).

### **COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS DE EXTRAÇÃO DOS SOLVENTES ABE**

Na seguinte Tabela observa-se uma importante recopilção dos processos de extração dos solventes ABE analisados acima nesta seção, com a intenção de fazer a comparação das vantagens e desvantagens de cada processo no tratamento do licor de fermentação e recuperação dos produtos:

Tabela 8 – Comparação das técnicas de extração dos solventes de licor de fermentação.

<b>Métodos de Extração</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Extração líquido-líquido	Alta capacidade Alta seletividade Baixo incrustação e entupimento	Possível formação de emulsões Processo com execução de alto custo
Perstração	Membrana com Alta seletividade Operação simples	Requer uma grande área de membrana Apresenta possíveis incrustações e entupimento
Pervaporação	Membrana com Alta seletividade Operação simples	Baixo fluxo através da membrana Apresenta possíveis incrustações e entupimento
Adsorção	Menor consumo de energia em comparação com os outros métodos	Alto preço dos materiais Baixa capacidade Baixa seletividade Apresenta possível entupimento
Gás <i>Stripping</i>	Operação simples Baixo incrustação e entupimento	Remoção incompleta de solventes Baixa seletividade Maior consumo de energia

Fonte: (DURRE, 1998).

### **SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR DESTILAÇÃO**

A destilação convencional é uma técnica de *gás stripping* que utiliza o vapor como gás de arraste dos solventes que são destilados em colunas separadas para obter os produtos. A destilação é a técnica tradicionalmente usada na indústria com consumo médio de 24,22 MJ/kg biobutanol purificado. O licor produzido na fermentação é uma solução de açúcares, ácidos e solventes com 97% de água. Os solventes envolvidos são acetona, etanol e biobutanol, os últimos conhecidos por formar azeótropos etanol/água e biobutanol/água. O sistema recomendado por Liu et al., (2004) contempla uma separação previa de 90% da água e sólidos suspensos numa coluna de vinhaça, destilando os produtos desejáveis aos solventes mais leves no topo (acetona, etanol e biobutanol) onde o biobutanol aumenta a concentração entre 25% a 35%. As combinações e número de colunas para separar água e solventes são descritas por Liu et al. (2004) destacando a utilização de 2-etil-hexanol como gás extrator com menor custo operacional do sistema (LIU et al., 2004). Convencionalmente são usadas colunas atmosféricas para extração de acetona e etanol em concentrações de 99,5% e 85% para depois utilizar o sistema de destilação descrito por Luyben e Chien (2010) pela separação do azeótropo biobutanol/água (MARIANO et al., 2011; LUYBEN, CHIEN, 2010).

O azeótropo etanol/água foi analisado acima na destilação da fermentação de primeira geração. Entretanto, o azeótropo heterogêneo biobutanol/água a pressão de 0,5 bar e 364,6 K de temperatura tem uma composição de 76,1% mol de água (Figura 30a). Luyben e Chien (2010) coleta as sugestões de Doherty e Malone (2001) e usa duas colunas de destilação e um *decantador* com dois modelos diferentes em conformidade com a concentração de biobutanol na solução, solução de biobutanol inferior a 3% entra ao sistema na coluna de separação de água e em concentrações superiores à 10% entra no *decantador* (Figura 30b) (DOHERTY, MALONE, 2001; LUYBEN, CHIEN, 2010).

As duas colunas do sistema utilizam 10 pratos como uma prática razoável para minimizar o tamanho da coluna e obter 99% mol de água e butanol em cada coluna. A operação do sistema a 0,5 bar consome 2 kW/kmol de água e 16,7 kW/kmol de biobutanol no refeedor de cada coluna, e 12 kW/kmol de solução na condensação no decantador. Uma variação no sistema para operar a pressão ambiente aumenta o consumo nos refeedores até 10% como foi mostrado na simulação feita por Luyben e Chien (2010) (LUYBEN, CHIEN, 2010).

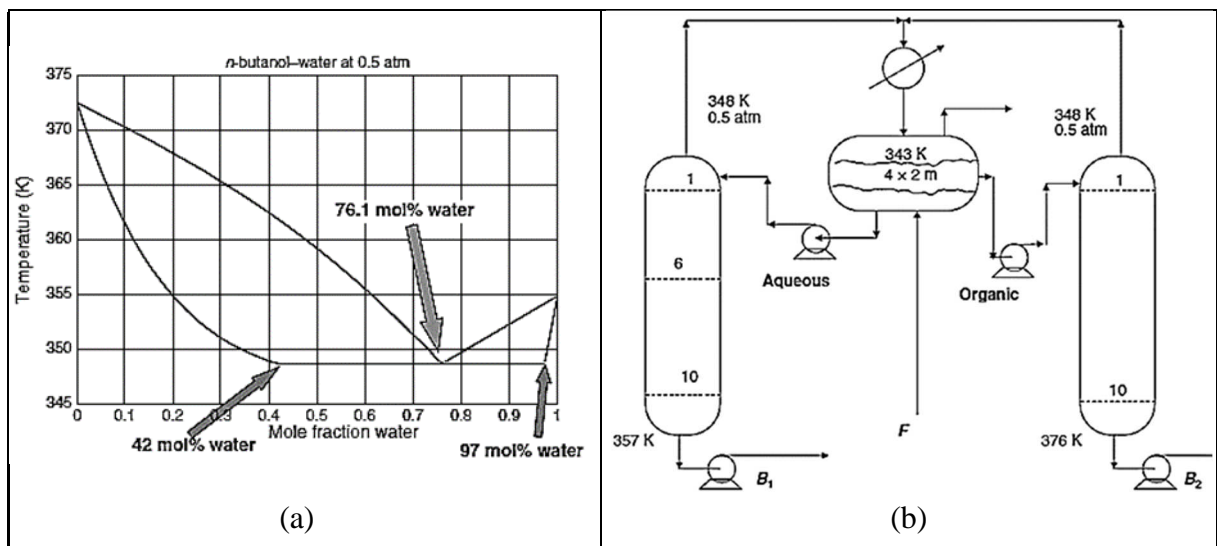


Figura 30 – (a) Diagrama do comportamento do azeótropo com as mudanças de temperatura. (b) Diagrama modelo de destilação azeotrópica biobutanol/água.

Fonte: (LUYBEN, CHIEN, 2010).

## 2. PROCEDIMENTO DE SIMULAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Neste capítulo serão descritos o modelo termodinâmico selecionado e cada etapa da simulação dos diferentes processos de produção de bioetanol numa destilaria autônoma a partir das informações apresentadas no capítulo 1 pela fermentação dos açúcares contidos no caldo. A simulação do processo foi realizada no software *Hysys v.6.0*. As etapas consideradas foram: preparo e limpeza de cana-de-açúcar, moenda, tratamento e concentração do caldo, fermentação, destilação do vinho e desidratação com MEG (Mono-etileno-glicol).

A simulação considera dados operacionais de uma destilaria autônoma a partir de dados fornecidos no trabalho Dias, (2008) com uma capacidade de moagem de 2 milhões de toneladas de cana por safra para a produção de etanol anidro, isto corresponde a 500 toneladas de cana-de-açúcar por hora.

A partir das informações obtidas na simulação foi determinada a demanda térmica de cada uma das diferentes etapas do processo de obtenção de álcool anidro.

### 2.1. PROCESSO DE SIMULAÇÃO

A modelagem termodinâmica do sistema de produção de bioetanol requer a análise do comportamento de interação binária das soluções aquosas dos açúcares. Perozin (2003) correlacionou os dados experimentais dos sistemas binários água/açúcares com os parâmetros da equação de estado da metodologia *Peng Robinson* a pressão atmosférica.

Posteriormente Dias (2008) fez a verificação da caracterização termodinâmica dos modelos termodinâmicos *Peng Robinson*, o modelo da *Nationally Recognized Testing Laboratories - NRTL* e o *Universal QuasiChemical – UNIQUAC*, para as temperaturas de ebulição das soluções aquosas dos açúcares. O modelo que apresenta melhor comportamento em prever os

aumentos das temperaturas da solução em concentrações menores a 40% foi o NRTL. No caso de processos com concentrações de açúcares maiores que 60% nas soluções foi utilizado o modelo UNIQUAC que calcula as elevações de temperatura, mesmo assim com algumas variações dos valores diferentes da literatura. Consequentemente o modelo NRTL será utilizado como a metodologia na simulação dos processos de limpeza, tratamento de caldo, concentração e esterilização. Similarmente o modelo NRTL descreve bem os dados experimentais para processos que envolvem a mistura etanol/água, sendo adotado para calcular o coeficiente de atividade da fase líquida nas etapas de fermentação e destilação. No entanto, para a desidratação de etanol considerou-se o modelo UNIQUAC para o cálculo dos coeficientes de atividade na fase líquida da mistura etanol/água e o componente de arraste.

### **2.1.1. Breve descrição do software Hysys**

O software *Hysys* está baseado em 5 princípios que permitem ao usuário conservar o conceito de um único e rigoroso modelo desde o início, a reutilização dos dados de simulação, reconhecido pela facilidade de uso e ambiente aberto personalizável. A interface do *Hysys* orienta a criação de modelos em blocos onde os usuários usam os modelos dos processos com materiais e parâmetros pré-definidos. O *Hysys* é executado em estado estacionário com as ferramentas necessárias para a inicialização dinâmica e dimensionamento de equipamentos. Além disso, os processos são executados em condições algébricas, equações diferenciais ordinárias por unidades agrupadas ou equações parciais para unidades distribuídas, resolvidas por meio da metodologia implícita de Euler.

Este trabalho será modelado em estado estacionário, com a definição dos compostos de entrada definidos na base de dados interna ou como hipotéticos com características físico-químicas completas, seguido da distribuição dos equipamentos que serão definidos como objetos predefinidos no software para emular a operação dos equipamentos.

## 2.2. COMPONENTES DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL

A composição da cana-de-açúcar é o ponto de partida para conhecer os componentes necessários para ser usados na simulação no processo de obtenção de etanol (Tabela 9) (COPERSUCAR, 1987). Da composição da cana-de-açúcar apenas a sacarose, os açúcares redutores e a água são os compostos incluídos na base de dados do simulador, Os demais componentes deverão ser incluídos como componentes hipotéticos já que não estão relacionados na base de dados do simulador.

Tabela 9 - Composição média da cana-de-açúcar.

<b>COMPONENTE</b>	<b>TEOR (% em massa)</b>
Sacarose	13,4
Fibras (base seca)	12,0
Açúcares redutores	0,6
Minerais	0,2
Impurezas	1,8
Terra	0,6
Água	71,4

Fonte: (COPERSUCAR, 1987).

As impurezas do caldo segundo Mantelatto (2005) são compostos sólidos solúveis, em grande maioria, sais, ácidos inorgânicos e carboxílicos. Na simulação, o sal cloreto de potássio (KCl) vai ser o composto representativo do conjunto de sais. Quanto aos ácidos orgânicos, o ácido aconítico – de maior presença no caldo- ( $C_6H_6O_6$ ) e o composto que representa este grupo (MANTELATTO, 2005).

Os minerais em concentração de 0,2% serão representados pelo óxido de potássio ( $K_2O$ ) na simulação. O composto terra em concentração de 0,6%, será representado pelo óxido de silício ( $SiO_2$ ).

As fibras da cana-de-açúcar são compostas pelos polissacarídeos - celulose e hemicelulose - e pela lignina. A celulose em concentração de 45% é um polímero linear rígido composto por celobiose (molécula de glicose-glicose). Enquanto a hemicelulose em concentração de 33% é composta por cadeias de aldopentoses de característica mais frágeis, manose, arabinose e galactose. A lignina em concentração de 22% é um composto de polímeros aromáticos complexos que fornece resistência as células de lignocelulose (ABRIL et al. 2012).

As propriedades termodinâmicas do bagaço foram obtidas do relatório técnico desenvolvido pelo *National Renewable Energy Laboratory* - NREL nos estados Unidos, para componentes da biomassa usados no simulador Aspen Plus (WOOLEY, PUTSCHE, 1996). Igualmente, os microrganismos envolvidos no processo de fermentação são um componente biológico não incluso na base de dados do simulador e foram considerados como um composto hipotético com base a sua composição elementar (DIAS, 2008). Os componentes da cana-de-açúcar e compostos adicionados ao processo que não estão incluídos na base de dados do software, que serão tomados como hipotéticos, estão relacionados na Tabela 10, entre os quais estão as fibras, os minerais, as impurezas, as sais, a terra, a levedura e insumos orgânicos.

Tabela 10 - Grupo de componentes hipotéticos utilizados na simulação.

GRUPO	COMPONEN.	FORMULA MOLEC.	PE* (°C)	MM* (g/mol)	$\rho^*$ (kg/m <sup>3</sup> )	Tc* (°C)	Pc* (kPa)	Vc* (m <sup>3</sup> /kmol)	$\omega^*$
Bagaço	Celulose	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-	162,1	1530	-	-	-	-
	Hemicelulose	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	-	132,1	1530	-	-	-	-
	Lignina	C <sub>7,3</sub> H <sub>13,9</sub> O <sub>1,3</sub>	-	122,5	1500	-	-	-	-
Terra	Óxido de Silício	SiO <sub>2</sub>	-	60,0	2300	-	-	-	-
Sais Inorgânicas	Cloreto de potássio	KCl	1550	116	2250	2069	911	4,53	1,02
Minerais	Óxido de potássio	K <sub>2</sub> O	350	94,2	2320	1044	9469	0,36	-0,18
Impurezas	Ácido Aconítico	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	192	174,1	1130	326	4627	0,42	1,46
Insumos Inorgânicos	Cal	Ca(OH) <sub>2</sub>	580	74,1	2211	1252	6303	0,59	-0,01
	Ácido Fosfórico	Sol. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	580	74,1	1834	703	9332	0,27	-0,13
Levedura		CH <sub>1,8</sub> O <sub>0,9</sub> N <sub>0,14</sub>	-	30,23	1000	-	-	-	-
Produto reação	Fosfato de cálcio	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	310,1	2820	-	-	-	-

\* PE = Ponto ebulição, MM = massa molecular,  $\rho$  = peso específico, Tc = temperatura crítica, Pc = Pressão crítica, Vc = volume crítico,  $\omega$  = fato-acêntrico.

Fonte: (PERRY, GREEN 1999, DIAS, 2008).

Os demais compostos necessários na simulação do processo de obtenção de bioetanol, e que estão na base de dados do simulador são listados na Tabela 11. Entre eles se encontram os compostos envolvidos na matéria-prima, –água, sacarose e glicose-, os compostos produzidos na fermentação dos açúcares –etanol, ácidos, CO<sub>2</sub>, hidrogênio, glicerol- e os reagentes adicionados ao processo – ácido sulfúrico, amônia, entre outros-.

Tabela 11 – Grupo de componentes utilizados na simulação que se encontram na base de dados usados do software.

COMPONENTE	F.M.(*)	Nome no simulador	COMPONENTE	F.M. (*)	Nome no simulador
Glicose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Dextrose	Hidrogênio	H <sub>2</sub>	Hydrogen
Sacarose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Sucrose	Ácido succínico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	SuccinicAcid
Água	H <sub>2</sub> O	Water	Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	AceticAcid
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol	Amônia	NH <sub>3</sub>	Ammonia
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	Ácido isso-amílico	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	3-M-C4ol
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Glycerol	Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SulfuricAcid
Mono-etileno-glicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ethylene glycol			

\*F.M. = formula molecular

## 2.3. OPERAÇÕES UNITÁRIAS

### 2.3.1. Limpeza, preparação e moenda da cana-de-açúcar.

A cana de açúcar coletada no campo tem em sua composição um teor em massa de terra de aproximadamente 0,6% em massa que é conduzida junto com a cana até a planta (DIAS, 2008). O teor de terra é maior no caso da cana colhida mecanicamente do que na colheita manual. Para a remoção da terra que acompanha a cana-de-açúcar foi considerado um processo de limpeza úmida. Este processo utiliza 2,2 kg água/ kg cana, nas condições ambientais para remover 90% da terra que entra ao sistema (NETO et al. 2009). A simulação do sistema de limpeza foi

realizada através da utilização de um *Splitter* já que não existe no software, outro equipamento que permita representar adequadamente esta etapa. A partir dessa consideração foi realizado o balanço de massa correspondente a esta operação.

É considerada uma eficiência de 70% na remoção da terra que entra com a cana à planta a qual é retirada pela parte inferior deste processo. Também foi considerada uma perda de 0,5% de açúcares neste processo. A partir destas considerações, a cana limpa que sai do processo de limpeza tem em sua composição 99,5% dos demais componentes e 30% de terra.

O sistema de preparação e moenda da cana foi modelado através de um conjunto *Expansor-Splitter*. O *Expansor* representa as turbinas de acionamento mecânico que fornecem a energia mecânica necessária para a extração do caldo nos tandem de moenda. Já que não existe a operação unitária para a moenda no simulador, esta é representada por um *Splitter* (Figura 31). Para melhorar o processo de extração dos açúcares é adicionada uma quantidade de água de embebição de 250 kg/tc (NETO et al. 2009) a uma temperatura de 70°C (CAMARGO, 1990). Na extração a água de embebição é misturada com os açúcares formando uma solução, chamada caldo misto que é enviada ao processo de tratamento físico-químico, enquanto o bagaço produzido na parte inferior do processo é enviado às caldeiras.

A eficiência do sistema de extração dos açúcares foi definida como 97,5%. O bagaço na saída do sistema tem uma umidade de 50% enquanto que o caldo misto tem um teor de sólidos suspensos no caldo de 14,24% (CAMARGO, 1990; CHEN, 1993).

O caldo misto procedente da moenda arrasta impurezas grosseiras do bagaço, palha, areia e terra, sendo necessária a remoção destes componentes para evitar entupimentos e incrustações nos equipamentos através de tratamentos físico-químicos. O caldo pode atingir impurezas na faixa de 0,5 a 1%. No processo físico é utilizado um conjunto de peneiras e hidrociclones. Este sistema foi modelado através do balanço de massa desta operação e através de um *Splitter* já que o software não conta com uma operação unitária que execute esta função. Considerou-se uma remoção das partes grosseiras – fibras e terra – de 82% no equipamentos peneiras e hidrociclones (CAMARGO, 1990; CHEN, 1993).

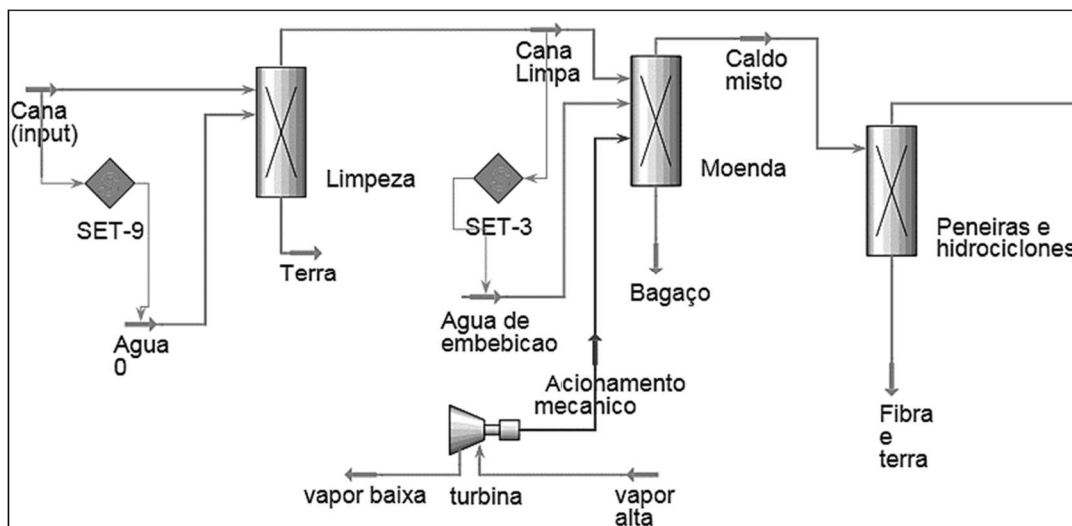


Figura 31 – Fluxograma das operações de limpeza, moenda, peneiramento e hidrociclones no Hysys.

A Tabela 12 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação das etapas de limpeza e moenda de cana-de-açúcar, além do separado de fibras e terra no peneiramento e hidrociclones.

Tabela 12 – Condições operativas da limpeza, e preparação de cana-de-açúcar.

	t/tc(*)	t/h(*)	Referencia
<b>500 toneladas de cana-de-açúcar/hora</b>			
<i>LIMPEZA</i>			
Fluxo mássico de água na lavagem	2,200	1100	(NETO et al. 2009)
Remoção de 90% de terra	0,003	1,7	-
0,5% de perdas de açúcares na lavagem	0,005	2,5	-
<i>MOENDA</i>			
25% em massa de água de embebição	0,250	125,0	(NETO et al. 2009)
Água de embebição a 70°C de temperatura			(CAMARGO, 1990)
Consumo de 16 kWh/tc no acionamento mecânico			
55% de eficiência isentrópica do acionamento mecânico			(DIAS et al., 2013)
Quantidade de fibras removidas	0,280	149,0	(COPERSUCAR, 1987)
<i>PENEIRAS E HIDROCIKLONES</i>			
Remoção de 82% de fibras e terra			(DIAS, 2008)

\* t/tc = tonelada insumo/tonelada de cana; t/h = tonelada/hora

### 2.3.2. Tratamento do caldo

O caldo misto com menos de 2% de impurezas sólidas é enviado ao tratamento químico necessário para atingir a clarificação do caldo. O processo de clarificação visa a obtenção de um caldo claro, através da coagulação e floculação das impurezas dissolvidas, formando precipitados. Estes processos foram representados como *tanques de mistura* no simulador, para acumulação do caldo e adição simultânea dos químicos.

No primeiro tanque ocorre o processo de fosfatação. Este processo é realizado com o reagente ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) em concentração de 85%, e é adicionado numa proporção de 0,03% em massa do caldo. O caldo fosfatado obtido neste processo é aquecido até  $70^\circ C$  no trocador E-113 com o vapor vegetal obtido nos primeiros efeitos da evaporação, antes do processo de calagem.

No segundo tanque ocorre o processo de calagem. O processo de calagem considera a adição de leite de cal ( $Ca(OH)_2$ ) que garante a inocuidade do caldo e integridade dos equipamentos. Este composto reage com o ácido fosfórico diluído no caldo e forma o precipitado com fosfatos. Um dos principais fosfatos é o fosfato de cálcio ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) que arrasta as partículas grosseiras em suspensão (Equação 4). A adição de leite de cal está definida pela média de reagente adicionado nas usinas que é igual a 0,9 kg leite/tc (Tabela 13).



Após o tratamento físico-químico o caldo calado é misturado com o reciclo do filtro de lodo e pressurizado até 2,5 bar. Em seguida o caldo é aquecido até uma temperatura de  $105^\circ C$  no trocador de calor E-100 (Figura 32) na entrada do separador flash atmosférico, usado para desarear o caldo. O tanque desareador é modelado pelo equipamento *Separator* que permite a separação de água em fase vapor pela queda de pressão até a pressão atmosférica.

Além da adição de produtos químicos para o tratamento do caldo, o processo de clarificação também inclui a remoção do precipitado. Os processos encarregados desta remoção são a decantação e filtração da torta. A decantação é o processo que recebe o caldo desareado do tanque desareador e separa o material sólido – *lodo*- do caldo clarificado. Este processo é

simulado por um *Splitter*, que permite realizar um balance de massa desta unidade e envia o caldo clarificado na parte superior ao processo de evaporação.

O lodo decantado como produto de fundo é enviado ao processo de lavagem e filtragem para a recuperação dos açúcares arrastados. O processo de lavagem utiliza uma quantidade de água de 30 kg/tc para a diluição dos açúcares (NETO et al. 2009). O lodo lavado é enviado à unidade usada para a filtragem simulada por um *Splitter* que permite o balance de massa envolvido na separação da diluição dos açúcares e retenção dos sólidos no filtro. O filtro utiliza uma fração de bagaço para melhorar a retenção e remoção de 100% de terra e sólidos formando uma torta de filtro com produção de 4% em massa por cada tonelada de cana. O caldo filtrado é reciclado e misturado ao caldo tratado (DIAS, 2008) (Figura 32).

A Tabela 13 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação da etapa do tratamento do caldo.

Tabela 13 – Condições operativas do tratamento do caldo.

	t/tc(*)	t/h(*)	Referencia
<b>TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO</b>			
Adição de 0,03% de ácido fosfórico	0,3000	150	(MANTELATTO, 2005)
Aquecimento do caldo até 70°C			(DIAS, 2008)
Adição de 0,9 kg/tc de leite de cal	0,0009	0,45	(COPERSUCAR, 1989)
<b>CLARIFICAÇÃO</b>			
Aquecimento do caldo tratado até 105°C			(DIAS, 2008)
Aumento da pressão do caldo tratado até 2,5 bar			(DIAS, 2008)
Vazão de caldo clarificado para o processo EME	1,02	512,0	-
Adição de água de lavagem acionamento no lodo	0,03	15,0	(NETO et al. 2009)
Adição de bagaço no filtro	0,02	19,6	(DIAS, 2008)
Quantidade de torta removida no filtro	0,04	20,0	(DIAS, 2008)

\* t/tc = tonelada insumo/tonelada de cana; t/h = tonelada/hora

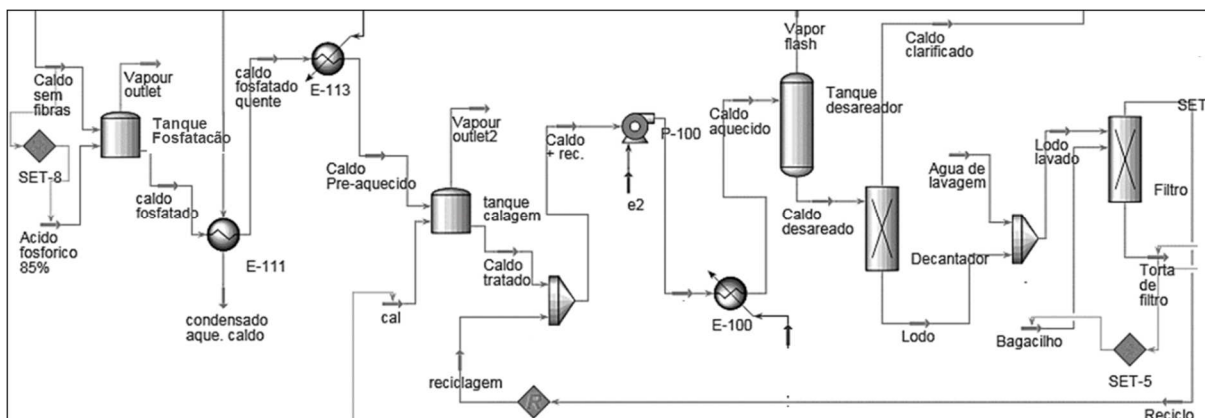


Figura 32 – Fluxograma do tratamento químico do caldo: calagem, aquecimento e filtragem do caldo no Hysys.

### 2.3.3. Concentração e esterilização

O caldo do processo de clarificação com concentração aproximada de 15°Brix tem que ser ajustado até 22°Brix antes de ser enviado ao processo de fermentação. Para isto foi considerado que nesta etapa o caldo é dividido em duas partes, uma delas para concentrar o caldo no processo de evaporação até 65% em massa de sacarose; este caldo concentrado é misturado com a outra parte do caldo não concentrado a 15°Brix para conseguir uma elevação da concentração de sacarose até 22% em massa na alimentação da fermentação (DIAS, 2008).

A concentração do caldo é realizada num evaporador múltiplo efeito (EME), composto por um pré-evaporador e 4 efeitos de evaporação. Na simulação foi montado cada efeito como um sistema independente composto por um tanque separador, uma válvula e um trocador de calor. Na entrada do pré-evaporador o caldo é aquecido com vapor vivo até 115°C e pressurizado a 1,69 bar. A evaporação de múltiplo efeito opera com um reator de pré-evaporação e mais 4 efeitos em reatores separados nas pressões de 1,35 bar – 1,01 bar – 0,52 bar – 0,2 bar, (como é apresentado na Tabela 14); o vapor vegetal produzido nos dois primeiros efeitos é encaminhado como vapor de aquecimento para outras etapas do processo. Em todos os efeitos o vapor é utilizado para aquecer o caldo concentrado no fundo do tanque, nos correspondentes trocadores de calor em cada efeito (trocadores E-101, E-104, E-103 na Figura 33) (CAMARGO, 1990; DIAS, 2008).

O caldo condensado em cada estágio da evaporação é concentrado até obter um xarope com maior concentração para ser misturado com o caldo clarificado restante. Após a mistura o mosto

é esterilizado em dois trocadores de calor, no primeiro trocador E-102 por um curto período de tempo até 105°C e no segundo trocador E-105 ocorre o resfriamento do mosto até uma temperatura próxima da necessária para fermentação 35°C. Isto permite a esterilização do caldo, o que elimina a presença de microrganismos e compostos inibidores da fermentação (CGEE, 2009).

A Tabela 14 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação do processo de evaporação e esterilização.

Tabela 14 - Condições de operação dos processos de evaporação e esterilização.

CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS	Condições	Referencia		
<i>EVAPORAÇÃO MÚLTIPLO EFEITO</i>				
Características operação EME	Pré-evaporador	1,693 bar	115,5 °C	
	Efeito 1	1,354 bar	108,8 °C	
	Efeito 2	1,010 bar	100,4 °C	(CAMARGO, 1990) (DIAS, 2008)
	Efeito 3	0,529 bar	83,2 °C	
	Efeito 4	0,200 bar	60,8 °C	
<i>ESTERILIZAÇÃO</i>				
Temperatura	Aquecimento	105 °C	(CAMARGO, 1990)	
	Resfriamento	35 °C		

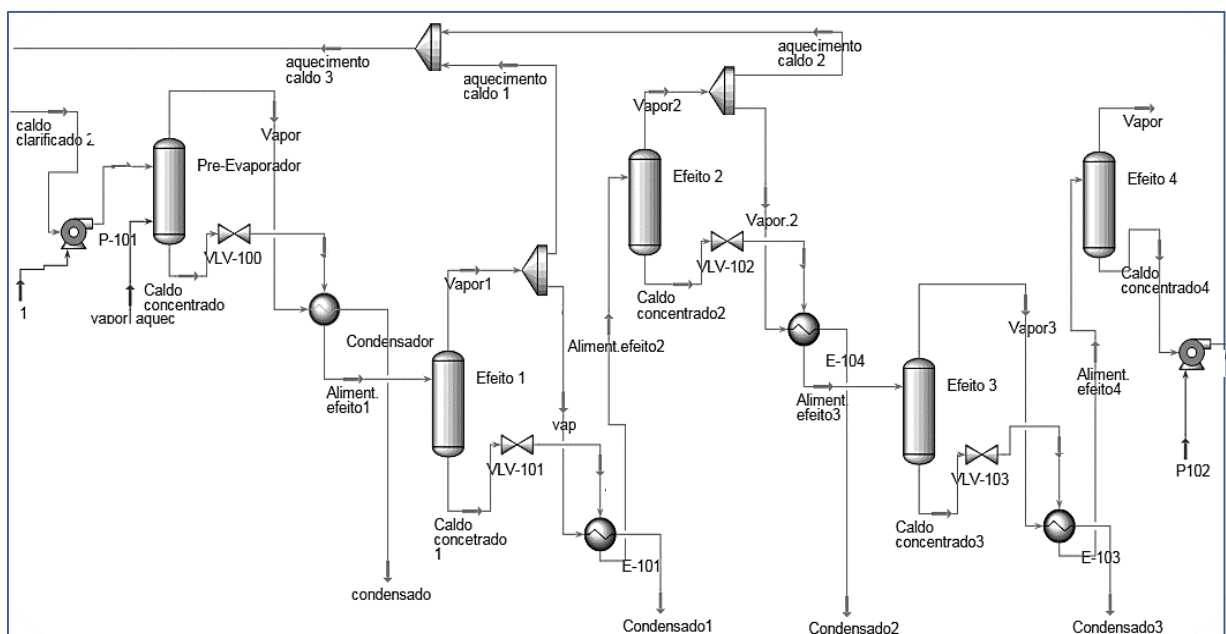


Figura 33 – Esquema do sistema evaporação e esterilização no Hysys.

### 2.3.4. Fermentação

O processo de fermentação alcoólica pode ser representado por uma série de reações químicas catalisadas pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* em condições anaeróbias, como meio de provisão de energia para as atividades vitais e crescimento do levedo, consequência da fermentação da glicose para a obtenção de etanol. A principal via metabólica dos açúcares na fermentação é a glicólise que metaboliza uma molécula de glicose em duas de piruvato em condições anaeróbias. O rendimento estequiométrico da reação leva a produção de 0,511 g etanol/g glicose e 0,489 g CO<sub>2</sub>/g glicose, no entanto são formados subprodutos normais da metabolização dos açúcares (BAI et al. 2008). Inicialmente a fermentação alcoólica do mosto começa com a inversão da sacarose em glicose e frutose para depois produzir etanol e glicerol, ácido succínico, ácido acético e ácido isoamílico em conformidade com as equações estequiométricas da Tabela 15. Além disso, a levedura também consome açúcares destinados ao crescimento celular o que é levado em consideração na conversão no reator de fermentação.

Tabela 15 - Reações que ocorrem no fermentador do mosto (DIAS, 2008).

	Reação química	Conversão (%)
Inversão da sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$	100,0
Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$	90,5
Glicerol	$C_6H_{12}O_6 + 4H^+ \rightarrow 2C_3H_8O_3$	2,6
Ácido succínico	$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 10H^+ + 10e^-$	0,3
Ácido acético	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$	1,2
Ácido isoamílico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 0,79C_5H_{12}O + 2CO_2 + 1,15H_2O + 0,15H^+ + 0,15e^-$	$3,1 \times 10^{-4}$
Metabolismo da levedura	$0,148C_6H_{12}O_6 + 0,14NH_4 + CO_2 \rightarrow CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,14} + 0,208H_2O + 0,145H^+$	1,4

O processo de fermentação é simulado num tanque reator onde é misturado o mosto esterilizado a uma temperatura em torno de 28°C com o pé de cuba em concentração de 25% em volume. O produto no fundo do reator é o vinho levedurado que vai ser separado das leveduras remanescentes. O Processo de separação das leveduras é modelado com dois separadores de sólidos em série que usam a mesma proporção em massa de água/células (kg/kg) de levedura,

chamados de centrífugas 1 e 2. Para ajustar a vazão de água de lavagem que deve ser igual a vazão de levedo no segundo separador foi utilizada a ferramenta *set* (DIAS, 2008). O vinho delevedurado recuperado nos dois separadores e misturado para ser conduzido ao processo de destilação. A levedura recuperada no segundo separador com concentração de 70% em volume é conduzida ao tratamento do fermento onde foi considerada a adição de amônia e ácido sulfúrico como meio de crescimento dos microrganismos para atingir uma concentração de 28% em volume de células. A cuba de tratamento é simulada com um tanque de mistura da levedura com os reagentes (Figura 34).

A separação dos gases produzidos na fermentação é simulada com um absorvedor de 10 pratos que utiliza água para lavar os gases e arrastar o álcool produzido no fundo da coluna. A solução de alcoóis no fundo da coluna é misturada com o vinho delevedurado dos separadores e o CO<sub>2</sub> é produzido com concentração de 95% em massa no topo da coluna (Figura 34).

Na Figura 34 no esquema da fermentação o produto no fundo do tanque de tratamento chamado de *pé de cuba* é a mesma matéria prima do fermentador chamada de *Levedura* que para facilidade na simulação não foi feita a conexão dos processos.

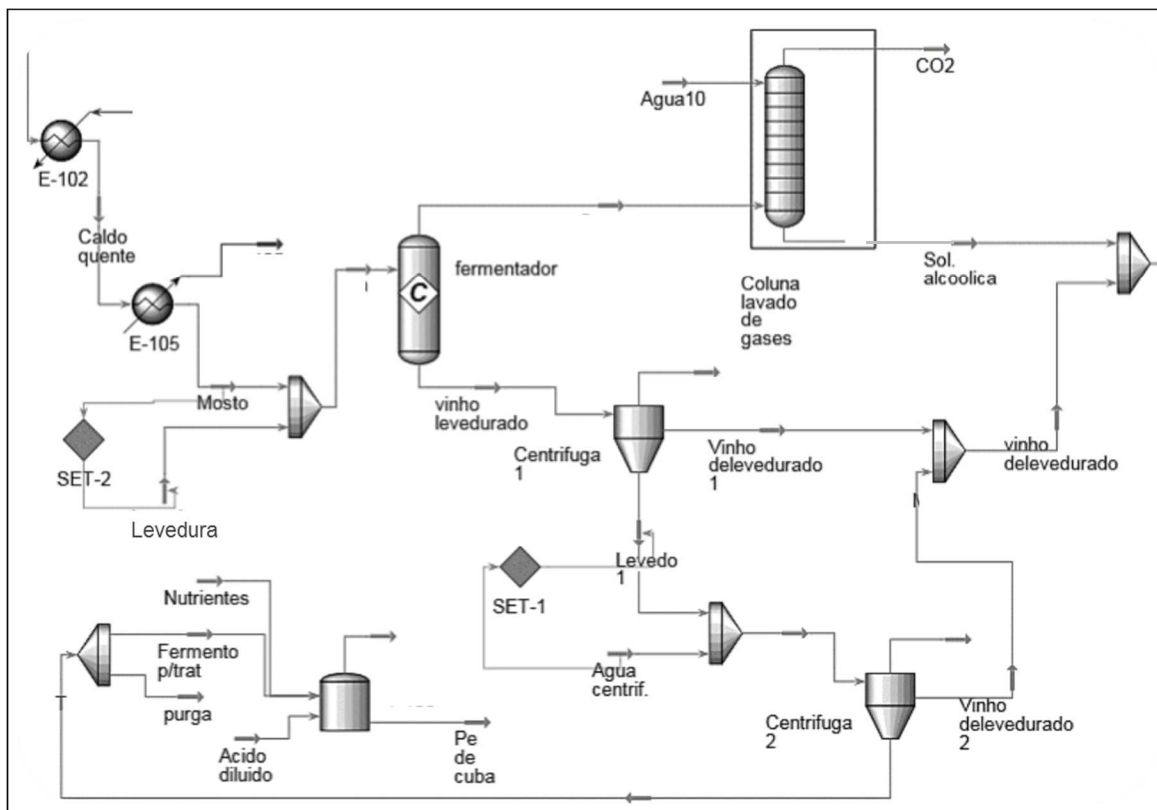


Figura 34 – Esquema do sistema de fermentação no *Hysys*.

### 2.3.5. Destilação

Para a modelagem da separação do bioetanol, a primeira coluna de destilação conhecida como coluna de esgotamento do vinho é subdividida em três partes, coluna A, coluna A1 e coluna D. Esta coluna se destaca pelos dois produtos básicos da coluna, a flegma e a vinhaça. A coluna recebe o vinho aquecido até 93°C no trocador E-108 no topo da coluna A1 que opera com 8 pratos e nas pressões de 1,36 no topo da coluna e 1,39 bar no fundo da coluna (Tabela 16). O produto no fundo da coluna A1 é alimentado no topo da coluna A que opera com 18 pratos e pressão no fundo de 1,52 bar. A vinhaça é retirada no fundo da coluna A e é utilizada para o aquecimento do vinho na entrada da coluna A1. Outro dos produtos simulado na coluna A é o vapor e flegma que é extraído na posição do prato 17 o qual contém a maior quantidade de etanol e que vai para o processo de retificação na coluna B. O vapor da coluna A é alimentado no fundo da coluna A1 (Figura 35).

O produto no topo da coluna A1 é simulado como o vapor mais leve a pressão 1,36 bar, que passa para a coluna D de 8 pratos para separar a flegma líquida como produto de fundo da coluna. O vapor no topo da coluna D é parcialmente condensado no resfriador E-112 para separar o CO<sub>2</sub> dissolvido e retirar a mistura de alcoóis produzidos na fermentação e conhecidos como “álcool de segunda” (1% em massa). O resto do condensado é reciclado no topo da coluna D (Figura 35).

A flegma líquida e o vapor de flegma são misturados e alimentados à coluna de retificação B-B1. As colunas B e B1 consideram-se como uma só, já que possuem diâmetros iguais e estão localizadas uma sobre a outra. Na simulação a coluna B equivale a soma das duas colunas, com um número de pratos de 45. Esta coluna recebe a flegma das colunas A e A1 a fim de separar o álcool da água misturada com os demais compostos arrastados. A pressão no topo desta coluna é de 1,16 bar e no fundo de 1,35 bar, sendo a flegmaça retirada no fundo da coluna.

No topo da coluna são produzidos vapores de AEHC em concentração de 93,5% em massa, que são conduzidos diretamente ao processo de desidratação. Uma parte destes vapores de álcool hidratado são resfriados no trocador E-107 e reciclados no topo na coluna B, para aumentar a concentração de etanol no topo antes de ser conduzido a desidratação.

Outros subprodutos obtidos na Coluna B-B1 são chamados de óleo fúsel, compostos por uma mistura de alcoóis líquidos e são obtidos como extrações nos pratos 26 e 4.

A Tabela 16 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação das colunas nas etapa de destilação e retificação.

Tabela 16 - Condições de operação dos processos de destilação.

<b>CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS</b>		<b>Condições</b>	<b>Referencia</b>
<i>DESTILAÇÃO</i>			
Fluxo mássico	Vinho 379,47 t	93°C	
<b>Coluna A</b>	Número de pratos/prato de entrada	18/topo	(DIAS, 2008)
	Pressão no topo	1,36 bar	
	Pressão no fundo	1,52 bar	
	Posição de retirada vapor flegma	17	
	Fração mássica de etanol na vinhaça	0,02% massa	
<b>Coluna A1</b>	Número de pratos/ prato de entrada	8/topo	(DIAS, 2008)
	Pressão no topo	1,36 bar	
	Pressão no fundo	1,39 bar	
<b>Coluna D</b>	Número de pratos/ prato de entrada	6/fundo	(DIAS, 2008)
	Pressão no topo	1,33 bar	
	Pressão no fundo	1,36 bar	
	Fração de álcool de segunda reciclado	99% massa	
<b>Coluna B - B1</b>	Número de pratos	45	(DIAS, 2008)
	Posição de alimentação flegma	23	
	Pressão no topo	1,16 bar	
	Pressão no fundo	1,35 bar	
	Fração mássica de etanol no AEHC	93,50%	
	Vazão de óleo fusel B - prato 26	88 kg/h	
	Vazão de óleo fusel B1- prato 4	30 kg/h	

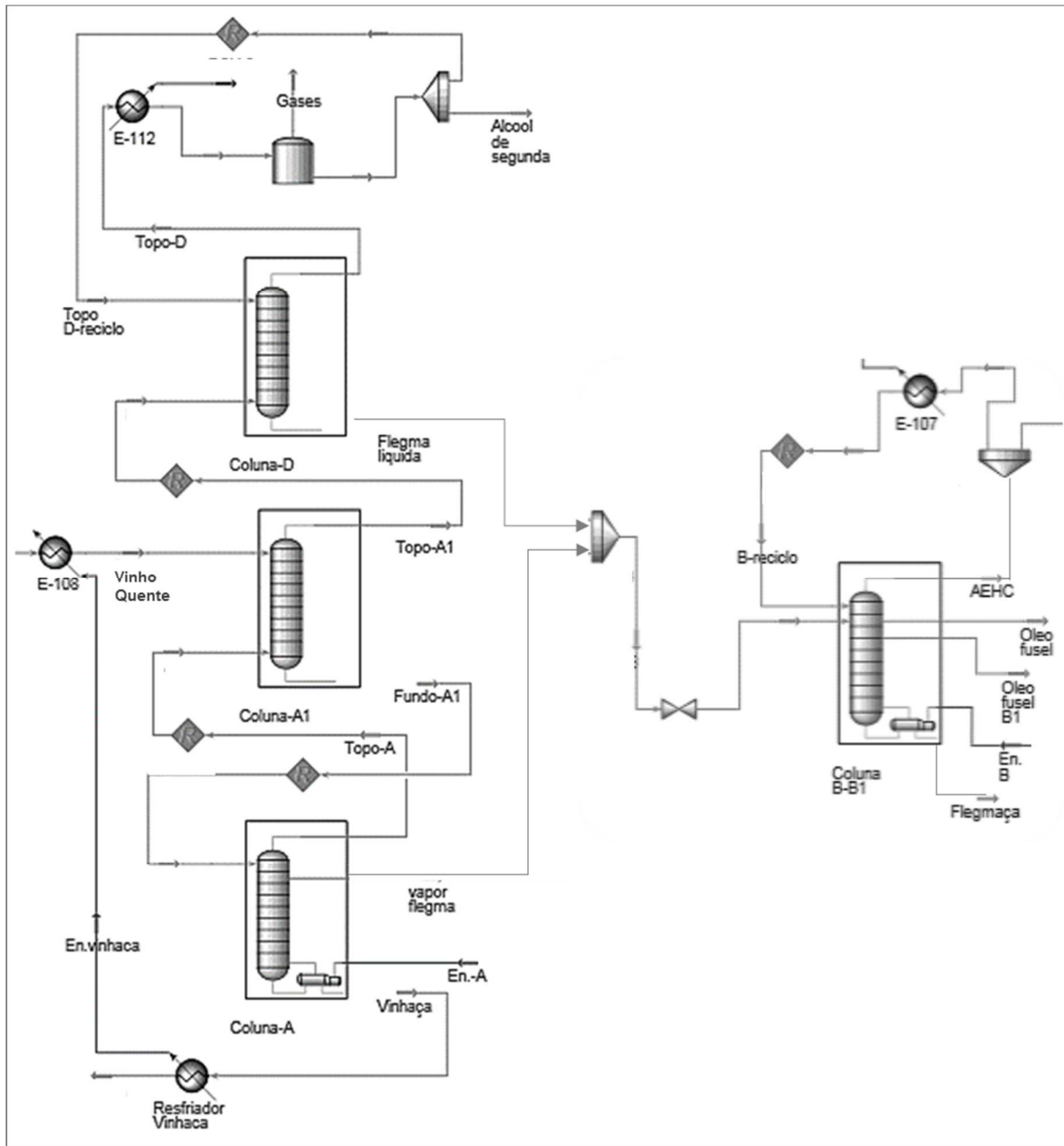


Figura 35 - Esquema do sistema de destilação, colunas A, A1, D, B e B1, no Hysys.

### 2.3.6. Desidratação

O processo de desidratação é utilizado para atingir a concentração desejada no álcool anidro. O sistema de desidratação considerado foi de destilação extrativa com Mono-etileno-glicol (MEG). O MEG é utilizado como reagente de arraste da água em solução com o etanol. Este composto é misturado em proporção de 55% em massa, com o álcool hidratado (AEHC) para formar a solução com água a pressão de 1,32 bar e temperatura de 136°C.

A simulação da desidratação foi feita utilizando duas colunas de separação, a primeira coluna chamada de coluna extrativa é utilizada para obtenção de etanol anidro e a segunda coluna chamada de recuperação para a separação e recuperação do MEG. A coluna extrativa opera com 35 pratos a uma pressão de 1,36 bar e recebe a alimentação do etanol AEHC no prato 33 na fase de vapor e o composto extrativo MEG perto do topo no prato 11 para misturar-se em contracorrente. O etanol anidro carburante (AEAC) é produzido no topo da coluna com concentração de 99,32% em massa. No fundo da coluna extrativa é retirada a solução de MEG e água e é conduzida para a seguinte coluna de recuperação de solvente. Esta coluna opera com 10 pratos e uma pressão de 0,2 bar e temperatura de 150,3°C.

O produto no fundo da coluna de recuperação é o MEG com uma concentração de 99,99% em massa com uma pressão de 0,2 bar (Tabela 17). O processo de reciclagem do MEG começa com o resfriamento do MEG recuperado no fundo da coluna no trocador E-109, para logo depois ser pressurizado até a pressão de operação da coluna extrativa (1,32 bar). O MEG recuperado é misturado com o MEG de reposição que vai ser conduzido até a coluna extrativa para recomençar o processo de desidratação (Figura 36).

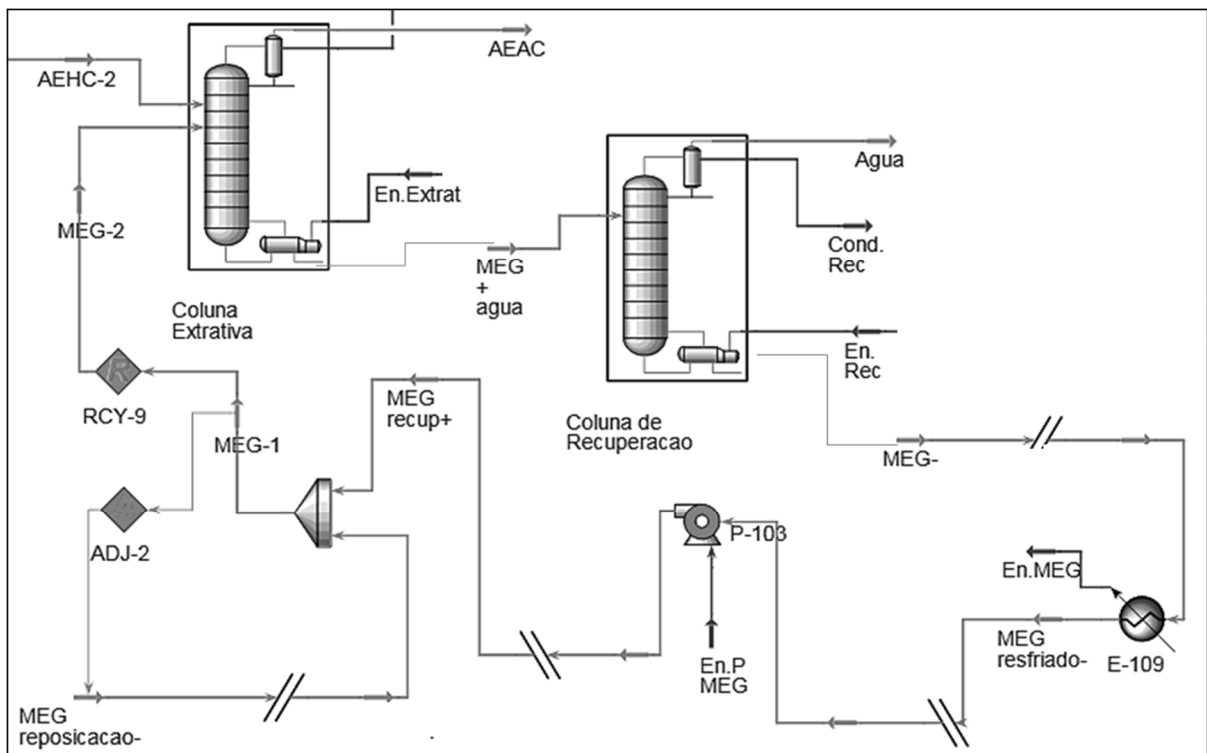


Figura 36 - Esquema do sistema de desidratação no *Hysys*.

A Tabela 17 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação das colunas nas etapas de desidratação e recuperação de solvente.

Tabela 17 - Condições operativas dos processos de desidratação e recuperação de solvente.

<b>CARATERISTICAS OPERATIVAS</b>		<b>Condições</b>	<b>Referencia</b>
<b>DESIDRATAÇÃO</b>			
<b>Coluna Extrativa</b>	Número de pratos	35	(DIAS, 2008)
	Prato de alimentação do MEG	11	
	Vazão de solvente	14,9 t/h	
	Prato de alimentação AEHC	33	
	Vazão de AEHC (t/h)	27,42 t/h	
	Razão de refluxo	0,99	
	Pressão na coluna	1,32 bar	
	Temperatura no fundo da coluna	136°C	
	Fração de etanol AEAC	99,3% massa	
	Vazão de etanol AEAC	78 l/tc	
<b>Coluna Recuperação de Solvente</b>	Número de pratos	10	(DIAS, 2008)
	Posição de alimentação da solução MEG + água	5	
	Razão de refluxo	0,18	
	Pressão na coluna	0,2 bar	
	Temperatura no fundo	150,3 °C	
	Pureza da água	99,9% massa	
	Recuperação de MEG no fundo	99,9% massa	

## **2.4. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOETANOL**

Os principais resultados obtidos na simulação da usina autônoma estão referidos à demanda de energia térmica, o consumo de água e a demanda de insumos nos processos de limpeza e preparação de cana-de-açúcar, tratamento do caldo, evaporação e concentração do caldo, fermentação do mosto e destilação do vinho, para a produção de etanol anidro. A Tabela 18 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos na simulação da planta.

Na simulação, para o tratamento do caldo requer-se ácido fosfórico em proporção de 0,29 kg/tc e leite de cal em proporção de 0,9 kg/tc para conservar as condições antissépticas do caldo antes de ser conduzido a processo de fermentação (Tabela 18).

### **2.4.1. Consumo de água**

Os principais processos envolvidos no consumo de água são a limpeza da cana, embebição na moenda, lavagem dos lodos de filtro, lavagem da levedura nos separadores e o consumo de água na coluna de lavagem de gases. O consumo de água no processo de obtenção de álcool, foi calculado com a taxa de consumo de cada um dos processos na simulação, obtendo um consumo médio de 498 kg água/tc (Tabela 18). Além disso, tem que ser considerado um aumento no consumo de água em 30 ou 35% dos processos não relacionados nesta simulação, como a água de reposição da caldeira, resfriamento da fermentação, limpeza dos equipamentos e outras indeterminadas. O consumo de água calculado com os dados da simulação mostram um consumo médio em torno de 12 L/L bioetanol, encontrando-se na faixa típica dos consumos em planta reportados na literatura (CHAVES-RODRIGUEZ, 2010). Chaves-Rodrigues (2010) reportou que o consumo de água em planta pode-se atingir um potencial de reuso de 0,76 m<sup>3</sup>/tc sem considerar a vinhaça e água de lavagem.

Tabela 18 - Resultados da simulação da produção de bioetanol, consumo de matérias-primas e produtos de processo.

<i>Consumos</i>	
Moagem (t/h)	500,0
Consumo bagaço nos filtros (t/h)	10,0
Consumo bagaço na caldeira (t/h)	81,0
Consumo de ácido fosfórico pré-tratamento (kg/tc)	0,3
Consumo cal pré-tratamento (kg/tc)	0,9
Consumo de água (kg água/tc)	498,0
<i>Produtos</i>	
Bagaço (t/h)	149,0
Álcool hidratado (l/tc)	83,1
Álcool anidro (l/tc)	78,0
Álcool de segunda (l/tc)	0,05
Vinhaça (l/tc)	623,6
Água produzida na desidratação (l/tc)	4,7

A destilaria autônoma simulada tem uma produção de 83 l/tc de álcool hidratado carburante – AEHC- com uma concentração de 93,4% em massa. O valor da produção média de bioetanol encontrado é típico em plantas produtoras de bioetanol segundo reportado por Nogueira (2008). O etanol anidro carburante – AEAC- na simulação tem uma produção de 78 l/tc com concentração de 99,32%. Os subprodutos da separação do etanol em solução com água são a vinhaça, o álcool de segunda (0,05 l/tc) e água no processo de desidratação (4,64 kg/tc). A vinhaça é produzida com concentração de 0,02% em massa de bioetanol, e relação mássica de 0,624 t/tc no fundo da coluna A, mantendo a relação de 7 a 14 L/L álcool típica de plantas de produção de bioetanol no Brasil (AMORIM, 2008).

#### **2.4.2. Consumo de vapor**

O vapor de baixa pressão (2,5 bar) é um das utilidades mais importantes numa destilaria autônoma para a produção de bioetanol. Este vapor é conhecido como “vapor vivo”, utilizado

nos processos de aquecimento de caldo no processo de calagem, aquecimento do caldo clarificado no processo de evaporação, esterilização do caldo concentrado e na destilação do vinho fermentado. No entanto o consumo de vapor total foi calculado com a taxa de consumo de cada um dos processos descritos na simulação, listados na Tabela 19, obtendo um consumo médio de 519 kg vapor/tc. O consumo de vapor na destilação tem que ser dividido em quatro partes, coluna A (Destilação) 1,32 kg vapor/L álcool, coluna B (Retificação) 0,18 kg vapor/L álcool, coluna extrativa (desidratação) com MEG (Mono-etileno-glicol) 0,13 kg vapor/L álcool e coluna de recuperação 0,07 kg vapor/L álcool (Tabela 19).

Tabela 19 – Consumo de vapor biorefinaria, produção de bioetanol.

PROCESSO	Q (kW)	VAPOR	
		(kg/tc)	$\frac{kg\ vapor}{L\ álcool\ anidro}$
Aquecimento do caldo	13.686	39,9	0,51
Evaporação	33.900	99,0	1,27
Esterilização	90.270	248,0	3,18
Destilação	45.353	133,0	1,70
<b>Total</b>	<b>183.209</b>	<b>519,0</b>	<b>6,66</b>

Segundo os resultados do consumo de vapor para a usina autônoma simulada, por Dias (2008) e Palácios-Bereche (2011) o processo convencional de produção de bioetanol tem uma demanda em torno de 6 kg vapor/L bioetanol comparado com o resultado da simulação deste trabalho que foi de 6,66 kg vapor/L álcool (Figura 37). Enquanto as mudanças nas usinas otimizadas para a produção de bioetanol com integração dos processos, o consumo é reduzido pela metade, entre 3,7 e 3,9 kg vapor/L de álcool, segundo Dias (2008) e Palacio (2010), onde o consumo de vapor encontra-se na faixa 380 a 400 kg vapor/tc (DIAS, 2008; ESCOBAR, 2010; PALACIOS-BERECHE, 2011).

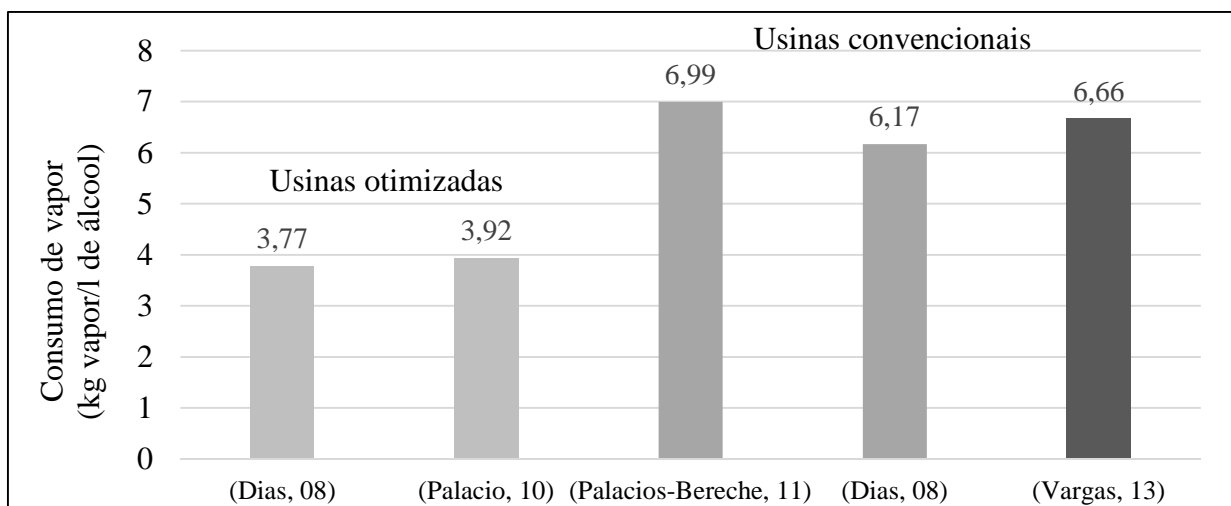


Figura 37 – Consumo de vapor na produção de bioetanol em usinas convencionais e otimizadas.

Na Figura 38 vai ser mostrada a representação esquemática do processo de produção de bioetanol anidro, como resumo dos resultados da simulação, tomando como referência uma tonelada de cana-de-açúcar. Vão ser incluídos os consumos específicos dos insumos utilizados em cada processo como blocos de entrada, além dos consumos de vapor e água. Os produtos específicos vão ser representados como blocos de saída e permitirão analisar o balanço de massa e energia da produção de bioetanol.

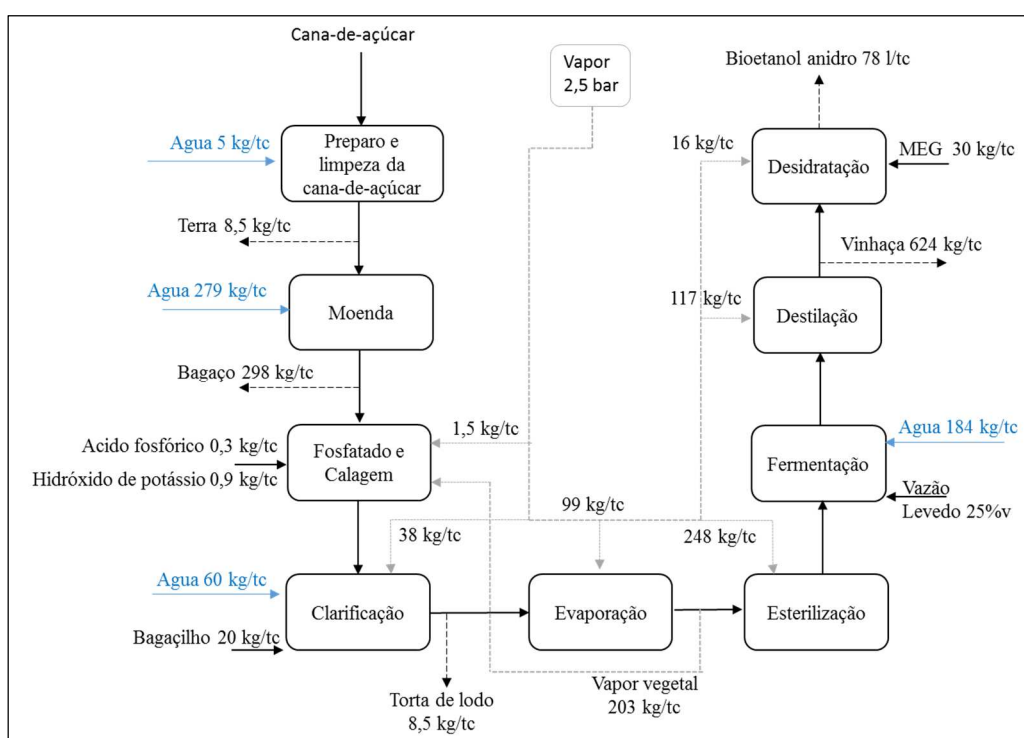


Figura 38 – Balanço de massa e energia da produção de bioetanol anidro.

### 3. PROCEDIMENTO DE SIMULAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL

Neste capítulo será descrito o modelo das diferentes etapas de produção e descrição de cada fase da simulação de uma planta de biobutanol a partir das informações apresentadas no capítulo 1. As etapas simuladas no software *Hysys v.6.0* são: pré-tratamento do bagaço por explosão à vapor catalisada, hidrólise enzimática da celulose, fermentação com *Clostridium* por fermentação *ABE* e a concentração do álcool mediante processo convencional de destilação em 5 colunas para a obtenção de biobutanol com uma concentração de 99% em massa.

O bagaço residual da moenda do processo convencional da produção de bioetanol é utilizado como matéria-prima para a produção do biobutanol. Este insumo necessita ser tratado e convertido em açúcares fermentáveis para a produção de biobutanol. A simulação considera dados operacionais de uma planta com uma capacidade de 149 toneladas de bagaço por hora.

As informações obtidas na simulação permitirão determinar a demanda térmica de cada uma das etapas do processo de obtenção de biobutanol

#### 3.1. PROCESSO DE SIMULAÇÃO

Devido à complexidade da mistura dos alcoóis fermentados com substâncias polares em solução com água, e à presença de acetona com dipolos fortes, é recomendável abordar o análise termodinâmica das soluções biobutanol/água com os modelos de equações de estado CPA (*Cubic Plus Association*) ou SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). Apesar de serem as metodologias adequadas, não são modelos disponíveis na base de dados do Hysys. Assim, Blignault (2010) sugere a utilização de modelos termodinâmicos com coeficientes de atividade baseados na lei de *Raoult* para altas temperaturas ou metodologias para gases leves e solventes supercríticos que utilizam a lei de *Henry*. A metodologia usada deve permitir na simulação a análise binária dos parâmetros de cada um dos componentes do sistema. Blignault (2010) como

resultado de sua análise, recomendou a utilização do modelo NRTL que usa parâmetros binários de equilíbrio vapor/líquido com análise adicional na fase vapor, utilizando adicionalmente o complemento do modelo Hayden-O'Connell (HOC). O modelo NRTL-HOC prevê de forma confiável a solução de compostos polares e dimerização na fase vapor de misturas que contêm ácidos carboxílicos (ácido acético, ácido butírico, etc.) (BLIGNAULT, 2010).

O modelo termodinâmico NRTL será utilizado para a simulação de todos os processos da simulação, no pré-tratamento do bagaço, na hidrólise, fermentação e também na destilação que utiliza 4 colunas, a primeira coluna esgotadora, coluna de acetona, coluna de etanol e as colunas de butanol/água.

O processo de segunda geração, que utiliza o bagaço como matéria-prima, transforma os açúcares extraídos da celulose para ser transformados em biobutanol por fermentação *Acetona-Biobutanol-Etanol - ABE*.

### 3.2. COMPONENTES DA SIMULAÇÃO

A matéria-prima do processo de produção de biobutanol é o bagaço produzido na moenda da cana de açúcar. O bagaço está constituído por polissacarídeos de celulose e hemicelulose em conjunto com a lignina em proporções de 45%, 33% e 22% (ABRIL et al. 2012). O bagaço obtido na moenda tem uma umidade de 50% e relação mássica de 298 kg/TC. Neste caso, os compostos do bagaço são compostos hipotéticos, incluídos na simulação semelhante às enzimas (ou proteína conhecida como celulase) e pentose (ou xilose) com propriedades termodinâmicas incorporadas no relatório desenvolvido pelo *NREL* dos Estados Unidos para componentes da biomassa usados no software *Aspen Plus* (WOOLEY, PUTSCHE, 1996). Os demais compostos hipotéticos são mostrados na Tabela 20. Estes são utilizados para a simulação, com propriedades tomadas do manual de engenharia química (PERRY, GREEN 1999).

O microrganismo de fermentação *Clostridium*, foi representado como um composto sólido hipotético com composição definida pela fórmula molecular empírica  $C_5H_7O_2N$  sugerida por Hoover e Porges (1952). Adicional a isto, foi somado 10% de compostos presentes no meio de Crescimento Celular da *Clostridium* (do inglês *CGM*). A densidade deste coquetel sugerida por

Choi et al. (2012) em relação à os microrganismos e o meio de crescimento experimental é de 10 g/L (Tabela 20).

Tabela 20 - Grupo de componentes hipotéticos para a simulação do processo de biobutanol.

GRUPO	COMPON.	FORMULA MOLEC.	PE* (°C)	MM* (g/mol)	$\rho^*$ (kg/m <sup>3</sup> )	Tc* (°C)	Pc* (kPa)	Vc* (m <sup>3</sup> /kmol)	$\omega^*$
Bagaço	Celulose	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-	162,14	1530	-	-	-	-
	Hemicelu.*	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	-	132,12	1530	-	-	-	-
	Lignina	C <sub>7,3</sub> H <sub>3,9</sub> O <sub>1,3</sub>	-	122,49	1500	-	-	-	-
Enzima	Celulase	CH <sub>1,5</sub> N <sub>0,2</sub> O <sub>0,3</sub> S <sub>0,007</sub>	-	22,83	1180	-	-	-	-
Microrga.*	Clostridium	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	-	114,48	10	-	-	-	-
Inibidores	Pentose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	445,8	150,1	1505	617	6277	0,342	2,3
	HMF	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	276,3	126,1	1290	696	5926	0,32	-0,009
Produto	Ácido		162	88,11	964	342,5	4060	0,293	0,6805
	Butírico								

\* Microrga = Microrganismo, Hemicelu = Hemicelulose, PE = Ponto ebulição, MM = massa molecular,  $\rho$  = peso específico, Tc = temperatura crítica, Pc = Pressão crítica, Vc = volume crítico,  $\omega$  = excentricidade.

Fonte: (PERRY, GREEN 1999; DIAS, 2008).

No grupo de componentes existentes na base de dados do simulador, podem-se listar os envolvidos no pré-tratamento do bagaço (furfural e ácido acético), os produtos da hidrólise (os açúcares) e da fermentação (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>), ácidos carboxílicos e solventes ABE, relacionados na Tabela 21.

Tabela 21 - Componentes na base de dados do simulador usados na simulação.

COMPONENTE	FM (*)	Nome no simulador	COMPONENTE	FM (*)	Nome no simulador
Glicose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Dextrose	Hidrogênio	H <sub>2</sub>	Hydrogen
Sacarose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Sucrose	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetone
Água	H <sub>2</sub> O	Water	Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	AceticAcid
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol	1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	n-butanol
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	Carbon Dioxide	Amônia	NH <sub>3</sub>	Ammonia
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Furfural	Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SulfuricAcid
Ácido Levulínico	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	LevulinicAcid	Ácido fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FormicAcid

\*FM = formula molecular;

### 3.3. OPERAÇÕES UNITÁRIAS DA PRODUÇÃO DE BIOBUTANOL

#### 3.3.1. Pré-tratamento do bagaço

Nos pré-tratamentos analisados, encontram-se tratamentos físicos, tratamentos ácidos, tratamentos alcalinos e tratamentos com solventes. Este trabalho focou os esforços no tratamento à explosão de vapor catalisada, apesar das vantagens individuais dos outros pré-tratamentos, já que é uma tecnologia com altos rendimentos em curtos tempos de exposição do material, com menores custos de operação e menor produção de inibidores por degradação do hidrolisado (KOKTA, AHMED, 1998).

O tratamento ácido foi descartado pelos efeitos que implicam maior controle na degradação da hemicelulose e celulose (ROCHA et al., 2010) e adequados equipamentos que suportam a corrosão. No entanto, esta tecnologia continua sendo uma tecnologia no mercado com alto potencial numa evolução tecnológica dos materiais. Os processos alcalinos e com solventes, efetivos na separação direta da lignina, provocam uma degradação adicional dos produtos lignocelulósicos (SAAD et al., 2008) e requerem de longos períodos de exposição do material, com baixos índices de conversão de (10 a 30%) (CHENG et al. 2010).

Os catalisadores mais utilizados no pré-tratamento da biomassa são o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em concentrações até 5% (SENDELIUS, 2005). O catalisador escolhido neste trabalho foi o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que numa solução de 2% é permeado no bagaço (VARGA et al. 2002; TUCKER et al. 2003) para logo entrar em contato como o vapor saturado a  $190^\circ\text{C}$  no reator (temperatura média com bons resultados) (CARRASCO et al., 2010) na faixa de 10 a 35 minutos. Nestas condições o pré-tratamento atinge um fator de severidade de 4,2 unidades para obter a mínima produção de inibidores (TENGBORG et al., 2001).

O reator do pré-tratamento é simulado como um reator do tipo *conversão*, no qual, o vapor a uma pressão de 12,5 bar e o catalisador entram em contato com o bagaço num curto intervalo de tempo. Através da interação entre os reagentes, o ácido diluído e o vapor com o material lignocelulósico do bagaço ocorre a separação das fibras e conversão das cadeias de hemicelulose em açúcares principalmente pentose e glicose. 60% da hemicelulose (sólida) é

convertida em pentose (ou xilose) e 5% em glicose. A pentose produzida no pré-tratamento é degradada simultaneamente em furfural e ácido acético nos valores correspondentes a reações de conversão da Tabela 22 (KAAR et al., 1998; SENDELIUS, 2005; CARRASCO et al., 2010). A glicose como produto intermédio é degradada a HMF, composto que simultaneamente é degradado em ácido levulínico e ácido fórmico (KUPIAINEN et al., 2011).

Tabela 22 - Reações de conversão no reator do pré-tratamento de bagaço.

	<b>Reação química</b>	<b>Conversão (%)</b>
Hemicelulose a pentose	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$	60
Hemicelulose a glicose	$C_5H_8O_4 + 2,67H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	5
Pentose a furfural	$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O$	1
Pentose a A. acético	$C_5H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 2,5C_2H_4O_2$	1,2
Glicose a HMF	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O$	0,21
HMF a A. Levulínico e A. Fórmico	$C_6H_6O_3 + 2H_2O \rightarrow C_5H_8O_3 + CH_2O_2$	0,42

Na simulação do pré-tratamento do bagaço são utilizados dois equipamentos: o reator do pré-tratamento e o filtro separador de sólidos. O substrato pré-tratado no reator é enviado ao separador. O vapor excedente é liberado na parte superior do reator na descompressão do processo. O processo de separação do substrato pré-tratado é simulado utilizando o equipamento *Splitter* como balanço de massa para o controle da separação de duas correntes, o hidrolisado de pentose e as fibras sólidas de celulose, lignina e hemicelulose residual (Figura 39).

O hidrolisado de pentose é o produto retirado na parte inferior do filtro, composto pelo arraste do 70% de pentose e 50% dos inibidores produzidos na degradação da hemicelulose no pré-tratamento, tais como: furfural, HMF e ácido acético. Na parte superior do filtro são retiradas as fibras sólidas compostas pelo 90% de celulose e lignina do bagaço e 30% da hemicelulose residual. Estas fibras sólidas arrastam 50% dos inibidores que serão removidos no processo de lavagem.

A Tabela 23 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação dos processos de pré-tratamento do bagaço, separação das fibras sólidas e lavagem das fibras de celulignina.

Tabela 23 – Condições de operação do pré-tratamento do bagaço.

<b>CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS</b>	<b>t/tb(*)</b>	<b>Referência</b>
298 kg bagaço/tc e umidade 50%, Celulose (45%), hemicelulose (33%) e lignina (22%)		
<i>REATOR DE PRÉ-TRATAMENTO</i>		
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) diluído 2%	0,01	(VARGA et al. 2002) (TUCKER et al. 2003)
Temperatura da corrente ácido diluído 25°C		-
Vapor saturado 190°C e 12,5 bar	0,65	(CARRASCO et al., 2010)
Tempo de residência de 10 a 35 minutos		-
Fator de severidade máximo 4,2		(TENGBORG et al., 2001)
<i>SEPARAÇÃO DE FIBRAS</i>		
Separação 90% das fibras sólidas		(LARSEN, JEPPESEN, 2011)
Recuperação de 70% de pentose do hidrolisado de pentose		(GURRAM et al., 2011)
Remoção de 50% de inibidores, ácido acético, furfural e HMF no hidrolisado de pentose		
<i>LAVAGEM</i>		
Adição de água de lavagem 2 kg/kg de MS (*)	1,26	
Remoção de 95% de inibidores, ácido acético, furfural e ácido acético.		(SOARES et al. 2011) (DIAS, 2008)
Remoção de 95% de pentose.		

\* t/tb = tonelada insumo/tonelada de bagaço; MS = matéria seca

O material sólido do filtro é conduzido ao processo de lavagem do material que utiliza 2 kg água/kg de matéria seca, para a remoção de inibidores. No processo de lavagem é utilizado o equipamento *Splitter* que permite fixar uma remoção de 95% dos inibidores que afetam os processos das enzimas e da fermentação (SOARES, 2011). Na parte inferior do equipamento de lavagem a água utilizada na lavagem das fibras arrasta os inibidores formando o hidrolisado de inibidores. Na parte superior são retiradas as fibras sólidas lavadas em mistura com 5% da pentose residual e 5% dos inibidores (Figura 39).

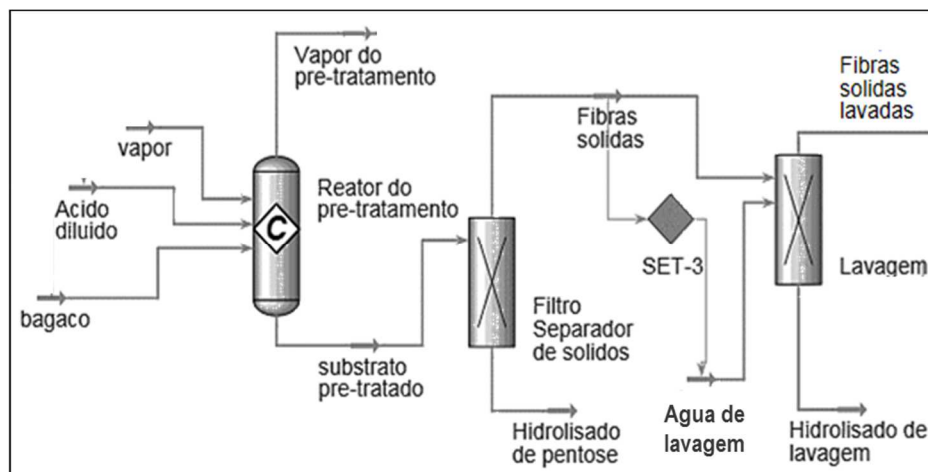


Figura 39 - Esquema dos processos de pré-tratamento e lavagem do material no *Hysys*.

### 3.3.2. Hidrólise enzimática da celulose

O produto do pré-tratamento do bagaço são as fibras sólidas lavadas, composto principalmente por fibras de celulose e lignina. Este novo material é conduzido ao reator de hidrólise enzimática. A hidrólise é o processo encarregado da ruptura e reconfiguração das cadeias da celulose para serem aproveitadas no posterior processo de fermentação. As enzimas são os compostos catalisadores destas reações que permitem a ruptura das cadeias de celulose.

O material de fibras sólidas é composto por celulose ligeiramente despolimerizada e lignina, ainda com baixo conteúdo de hemicelulose e baixa proliferação de inibidores. O material vai ser solubilizado com água e aquecido com vapor antes de entrar no reator onde é misturado com as enzimas para que ocorra a hidrólise. O processo de hidrólise converte a celulose em glicose com eficiência de 80% e baixa produção de produtos derivados da sua degradação, como é o caso do ácido acético. Após a reação o produto da hidrólise enzimática é filtrado recuperando-se 50% das enzimas para ser recicladas, e o restante é arrastado pela lignina que forma uma torta na separação dos produtos.

As enzimas usadas como agente catalisador são um coquetel comercial de celulasas específicas que agrupa as três principais proteínas de hidrólise. Estas proteínas são conhecidas pelo seu trabalho em conjunto para a ruptura dos enlaces nas cadeias do material lignocelulósico. Os coquetéis comerciais de enzimas incluem a exoglucanase, a endoglucanase e a  $\beta$ -glucosidase com uma atividade entre 15 a 17 FPU/g. Esta atividade enzimática é a recomendada pelos

fornecedores para cumprir as condições operacionais na hidrólise do material (GENENCOR, 2009; NOVOZYMES, 2010). O processo de hidrólise utiliza as enzimas da Novozymes como catalisador enzimático em relação mássica de 0,05g/g de celulose para reagir durante 144 horas para uma conversão completa (LARSEN, JEPPESEN, 2011).

O processo de hidrólise enzimática é simulado num reator de conversão, no qual são misturadas as correntes das fibras sólidas lavadas com as enzimas e a água de diluição. Este processo é realizado durante 75 horas em constante agitação. As fibras lavadas isentas de inibidores recebe água a 75°C para atingir uma concentração de celulose de 5% WIS antes de ser alimentado ao reator de hidrólise enzimática. O processo de hidrólise é executado em condições pouco agressivas (temperatura de 50°C e pH entre 4 e 5). Estas condições permitem reduzir a cristalização da celulose e a ruptura em cadeias mais curtas. Através da interação das fibras e as enzimas, o material é convertido em glicose com conversão de 80% e uma pequena parte é degradada em ácido acético (Tabela 24) (SENDELIUS, 2005; CARRASCO et al., 2010).

Na simulação de hidrólise, as enzimas adicionalmente convertem as cadeias de hemicelulose remanescentes em 14% de pentose e 4,4% de glicose, degradando estes subprodutos em outros compostos inibitórios, tais como: furfural e ácido acético (Tabela 24).

Tabela 24 - Reações de conversão no reator de hidrólise enzimática.

	<b>Reação química</b>	<b>Conversão (%)</b>
Celulose a glicose	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	80
Hemicelulose a pentose	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$	14
Hemicelulose a glicose	$C_5H_8O_4 + 2,667H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	4,45
Pentose a furfural	$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O$	1,5
Pentose a A. acético	$C_5H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 2,5C_2H_4O_2$	0,05

No fundo do reator é retirado o produto da hidrólise como hidrolisado enzimático, composto por uma mistura do hidrolisado de celulose, lignina e enzimas. Este hidrolisado enzimático é enviado ao filtro de separação simulado por um *splitter*, que permite recuperar 50% das enzimas diluídas, já que o outro 50% arrastado pela lignina caracterizado pela difícil separação (LARSEN, JEPPESEN, 2011). No fundo deste equipamento são retiradas as enzimas

recuperadas para ser misturadas com a corrente de reposição de enzimas, sendo retornadas ao processo de hidrólise enzimática (Tabela 25).

Tabela 25 – Condições de operação do processo de hidrólise enzimática.

<b>CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS</b>	<b>t/tb(*)</b>	<b>Referência</b>
<b><i>REATOR DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA</i></b>		
Diluição das fibras solidas lavadas 5% WIS		(CARRASCO et al., 2010) (SENDELIUS, 2005)
Adição de água para diluição 5kg/kg MS(*)	6,30	-
Adição das enzimas (0,05 kg/kg MS)	0,01	(LARSEN, JEPPESEN, 2011).
Tempo de residência de 144 horas		
Temperatura do processo 50°C		(CARRASCO et al., 2010)
pH do processo na faixa de 4 e 5		(SENDELIUS, 2005)
<b><i>SEPARAÇÃO DE ENZIMAS</i></b>		
Recuperação de 50% das enzimas no filtro		(LARSEN, JEPPESEN, 2011)
Arraste de 50% das enzimas no hidrolisado de celulignina		
<b><i>SEPARAÇÃO DE TORTA DE LIGNINA</i></b>		
Produção de torta de lignina	0,59	(SENDELIUS, 2005)
Arraste 100% das enzimas com a torta de lignina		

\* t/tb = tonelada insumo/tonelada de bagaço; MS = matéria seca

O hidrolisado de celulose e lignina retirado na parte superior do filtro separador de enzimas é enviado ao filtro separador de torta de lignina. O hidrolisado de celulose basicamente composto por uma solução de hexoses e pentose vai ser separado da lignina residual não degradada. Este processo foi simulado com o equipamento Splitter para separar a parte sólida da corrente de entrada, retirando pelo fundo do equipamento a torta de lignina.

Na parte superior do filtro de torta é retirado o hidrolisado de hexoses que vai ser enviado ao processo de fermentação.

A Figura 40 apresenta o esquema da simulação do processo de hidrólise enzimática, separação de enzimas e filtro de torta de lignina.

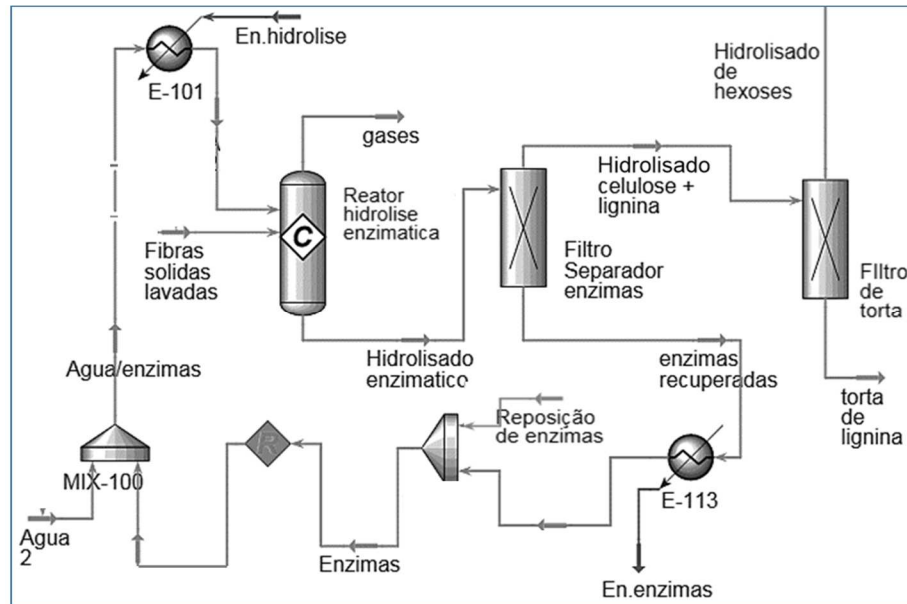


Figura 40 - Esquema dos processos de hidrólise enzimática, recuperação das enzimas e filtro de torta de lignina no Hysys.

### 3.3.3. Fermentação ABE do hidrolisado de celulose

O reator de fermentação recebe  $6,65 \text{ m}^3/\text{tb}$  de hidrolisado de hexoses em concentração de  $27,17 \text{ g/L}$ . O processo de fermentação utiliza 35% em volume do microrganismo *Clostridium Acetobutylicum* para fermentação das hexoses. A fermentação tradicional em batelada durante 72 horas transforma os açúcares por via metabólica (piruvato) em subprodutos iniciais ácido acético e ácido butírico como parte da respiração celular. No ambiente de crescimento dos microrganismos o metabolismo celular aproveita estes subprodutos transformando-lhes em solventes. Este processo intracelular muda a fase ácida para a fase solventogênica e transforma os ácidos nos três principais produtos acetona, etanol e butanol - ABE (GARCIA et al. 2011).

As variedades de *Clostridium* usada neste trabalho têm a formação de butanol como principal produto. As cepas produzidas uma década atrás obtinham os resultados tradicionais na relação 3:6:1 de acetona, butanol e etanol respectivamente. As cepas comerciais de *Clostridium* utilizadas na simulação, com modificações genéticas, mostram na produção ABE relações maiores de 2:7:1 (KUMAR, GAYEN, 2012).

O processo de fermentação é simulado num reator de conversão, com a inoculação da cepa de fermentação dos açúcares na corrente hidrolisado de hexoses. A operação do reator de fermentação é simulada em condições anaeróbias ácidas, com uma temperatura de 35°C para obter o melhor desempenho da atividade e crescimento dos microrganismos (EZEJI et al., 2004). Na simulação as hexoses foram convertidas com rendimento de 70% em biobutanol, 60% em acetona e 56% em etanol, como mostra-se nas equações estequiométricas da tabela 26 que ocorrem dentro do reator de fermentação. Na parte inferior do reator é produzido o licor de fermento ABE para ser enviada ao processo de concentração de licor.

Tabela 26 – Reações pela fermentação das hexoses no reator de fermentação através de *Clostridium* (BLIGNAULT, 2010).

	<b>Reação química</b>	<b>Conversão (%)</b>
Formação de Acetona	$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow C_3H_6O + 3CO_2 + 4H_2$	20
Formação de Biobutanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_{10}O + 2CO_2 + H_2O$	74
Formação de Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2$	5
Formação de Acetato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 3C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4H_2$	0,5
Formação de Butirato	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$	0,5

A Tabela 27 apresenta os principais parâmetros de operação adotados pela simulação do processo de fermentação das hexoses.

Tabela 27 – Condições de operação do processo de fermentação de hexoses.

<b>CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS</b>	<b>t/tb(*)</b>	<b>Referência</b>
<b>REATOR DE FERMENTAÇÃO</b>		
Fluxo mássico de hidrolisado de hexoses	6,66	-
Composição de 27,7 g/L de açúcares fermentáveis no hidrolisado de hexoses		-
Temperatura do processo 35°C		(EZEJI et al., 2004)
Tempo de residência de 72 horas		

\* t/tb = tonelada insumo/tonelada de bagaço; MS = matéria seca

As reações de transformação celular levam à produção de dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) e Hidrogênio (H<sub>2</sub>). Estes gases são retirados do reator de fermentação e enviados a uma coluna

de absorção com 10 pratos que opera a pressão atmosférica (Tabela 28). A coluna de absorção tem a função de separar os alcoóis arrastados pelos gases com a adição de água de lavagem que dissolve os alcoóis separando-lhes no fundo da coluna. Adicionalmente esta coluna também recebe os gases reciclados das colunas de destilação de acetona e etanol do processo posterior de destilação e os gases da corrente do tanque separador do processo de concentração (Figura 41).

Tabela 28 – Condições de operação da coluna de absorção.

CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS		Referência
<i>CARACTERÍSTICAS COLUNA DE ABSORÇÃO</i>		
	Número de pratos	10,0
	Posição de alimentação do reciclo gases	1,0
	Posição de alimentação	10,0
Coluna de absorção	Vazão de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> (t/h)	14,6 (MARIANO et al., 2011)
	Pressão (bar)	101,3
	Temperatura no fundo (°C)	58,0
	Fração de CO <sub>2</sub> na saída da coluna prato superior (% em massa)	73%

A Figura 41 apresenta o esquema da simulação do processo de fermentação de hexoses e recuperação dos gases produzidos numa coluna de absorção.

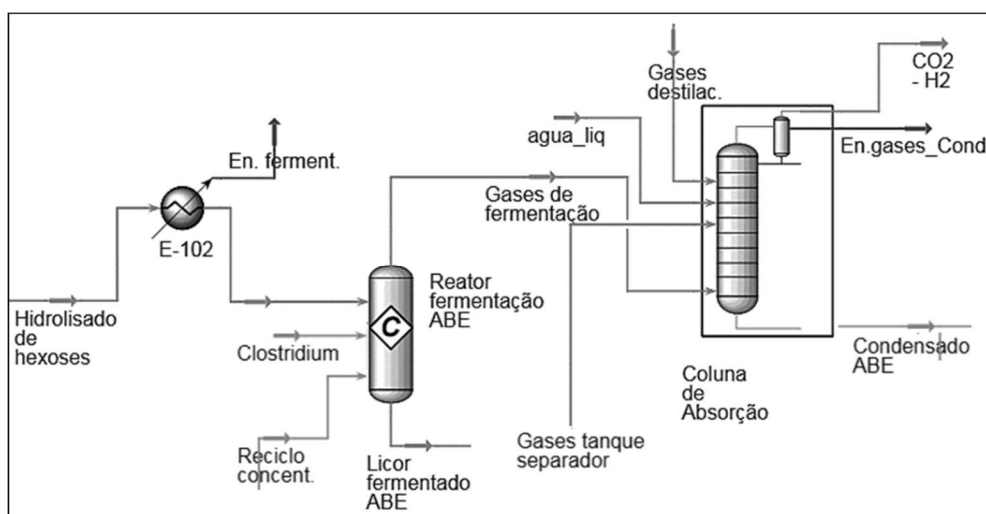


Figura 41 - Esquema dos processos de fermentação e recuperação de gases de fermentação.

### 3.3.4. Fermentação extrativa ABE a vácuo

Com o objetivo de atingir a redução da quantidade de água na solução de produtos fermentados no licor ABE, com efeito direto no consumo de energia na separação dos solventes, é simulado o processo de concentração da solução de licor ABE. Este processo de concentração utiliza 99% da vazão de licor fermentado ABE para atingir um aumento na concentração de 38% dos solventes ABE, sem consumo externo de energia térmica. O restante 1% do licor ABE é aquecido no trocador E-116 e enviado ao processo de separação diretamente.

O sistema de concentração é simulado com um tanque de separação de fases a vácuo a uma pressão de 0,065 bar. O processo tem uma vaporização parcial de gases ricos em solventes que são comprimidos até uma primeira pressão de 0,30 bar, no equipamento *Expander de baixa pressão*, e resfriados até 78°C no trocador E-114. Esta corrente é utilizada para aquecer 5% do volume do condensado líquido de fundo, que será reciclado ao tanque de separação a pressão atmosférica. O restante 95% do condensado de fundo é reciclado ao reator de fermentação (MARIANO et al., 2011).

Os gases resfriados a pressão de 0,3 bar são divididos em duas correntes, a primeira com 70% do volume de gás é enviada ao equipamento *Expander de pressão intermediária*, até a pressão de 1,52 bar e resfriado até 108°C no trocador de calor E-115. Geralmente, o calor removido desta corrente é adicionado ao refeedor da coluna de extração de acetona (MARIANO et al., 2011).

Esta corrente de gases a 108°C é dividida novamente em partes iguais, e metade do volume é conduzido até o sistema posterior de destilação dos solventes. A outra metade do volume de gases é usada para aquecer o 1% do licor fermentado ABE até 70°C no trocador E-116 e posteriormente enviado ao tanque separador de licor ABE que separa a temperatura de 75°C os solventes voláteis que são retirados no topo do tanque e enviados à coluna de absorção. A corrente de fundo no tanque separador com maior concentração de solventes é enviada a destilação (MARIANO et al., 2011).

A segunda corrente de gases a pressão de 0,3 bar com o 30% do volume de gás é enviada para expansão no equipamento *Expander a pressão atmosférica*, onde os gases de fermentação são

aquecidos até 160°C e são juntados às demais correntes de gases de fermentação concentradas para ser conduzidas ao processo de separação por destilação do licor ABE (MARIANO et al., 2011).

No fim, as correntes com o licor ABE concentrado são misturadas para ser enviadas ao processo de destilação, estão incluídas, o condensado de fundo do tanque separador de licor, a corrente com 1% de licor ABE, a corrente de saída da expansão atmosférica, a corrente à temperatura de 108°C e a corrente dos condensados ABE da coluna de gases.

A Tabela 29 apresenta os principais parâmetros adotados para a simulação do sistema de concentração do licor fermentado ABE.

Tabela 29 - Condições de operação do processo de concentração do licor fermentado.

<b>CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS</b>		<b>REFERENCIA</b>	
<i>CONCENTRAÇÃO DO LICOR ABE</i>	(bar)	(°C)	
Tanque de separação de fases	0,06	36	
Expander de baixa pressão	0,30	136	
Trocador de calor E-114	0,30	37	
Expander de pressão intermediária	1,52	194	(MARIANO et al., 2011)
Trocador de calor E-115	1,08	108	
Expander a pressão atmosférica	1,01	161	
Trocador de calor E-116	1,01	108	
Tanque separador licor ABE	1,52	75	

\*t/tb = tonelada produto por cada tonelada de bagaço

A Figura 42 apresenta o esquema da simulação do processo de concentração de licor ABE.

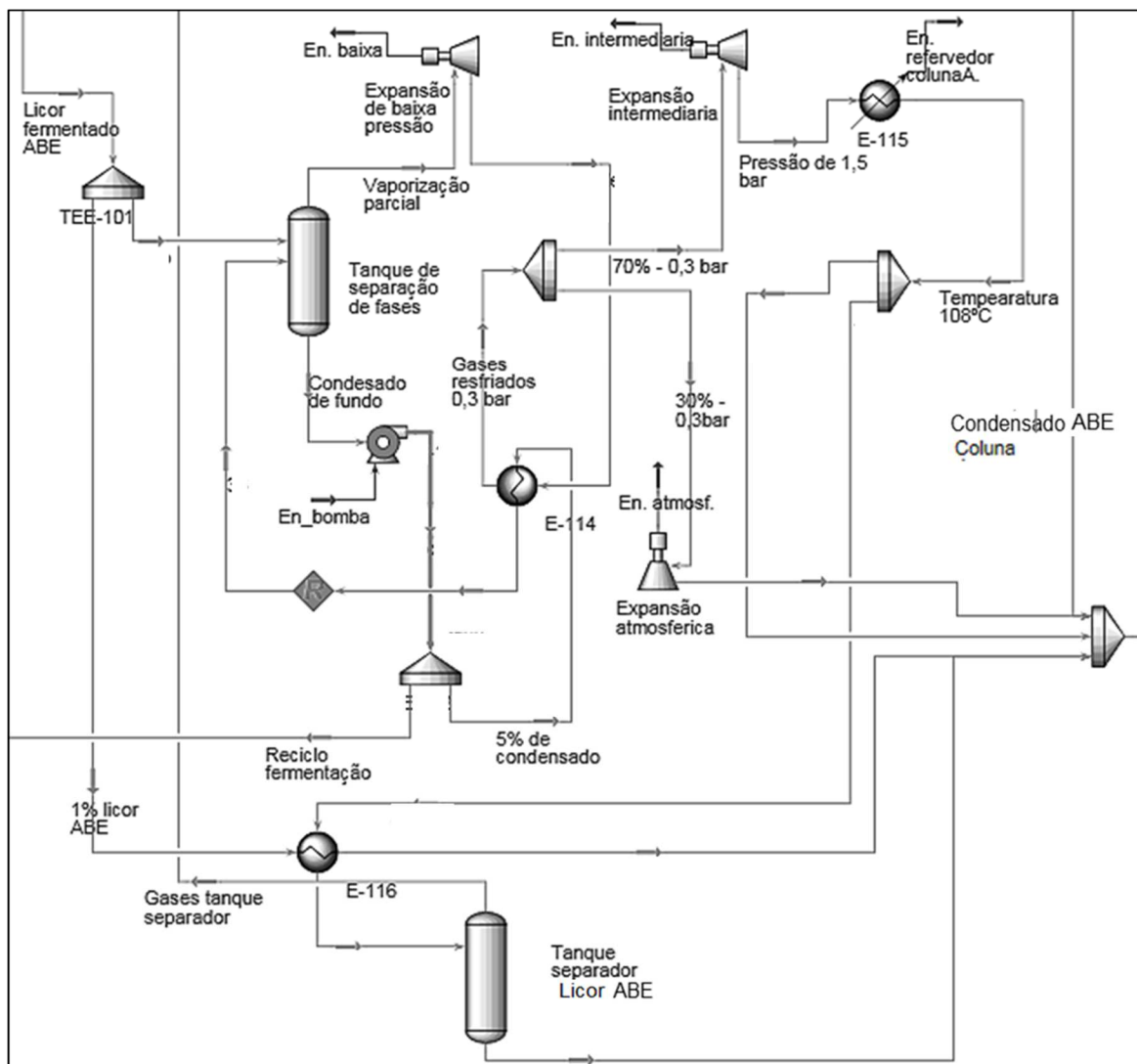


Figura 42 - Esquema do processo de concentração do licor fermentado ABE no *Hysys*.

### 3.3.5. Separação de solventes

A separação de solventes é o processo de recuperação de biobutanol. Já que no processo de fermentação são produzidos acetona, etanol e butanol, em solução com outros componentes, é necessário separá-los para obter o biobutanol concentrado. O processo de separação dos solventes vai ser simulado pela destilação do licor fermentado ABE. Este processo utiliza 5 colunas de separação: a primeira é a coluna de esgotamento do licor que separa os solventes da vinhaça, a segunda coluna separa a acetona da solução, a terceira coluna separa o etanol (MARIANO et al., 2011) e as duas últimas colunas separam o sistema binário biobutanol/água (LUYBEN, CHIEN, 2010).

A primeira coluna de esgotamento recebe a corrente de licor ABE do processo de concentração com uma concentração de 16,77 g/L de solventes para ser separados. O licor concentrado na entrada desta coluna é resfriado até 68°C no trocador de calor E-117. Esta coluna opera com 45 pratos e pressão atmosférica. Esta coluna é responsável pela separação no topo da solução alcóolica de solventes ABE. A vinhaça retirada no fundo da coluna a uma temperatura de 100°C, está formada pela solução em água dos ácidos orgânicos e açúcares excedentes.

A solução alcóolica no topo da coluna a temperatura de 92,5°C é resfriada até 65°C no trocador de calor E-104 antes de entrar na coluna de separação de acetona. A separação da acetona utiliza uma coluna que opera com 30 pratos, a pressão atmosférica com alimentação da solução alcóolica no topo da coluna. Na parte superior da coluna são extraídos 1.880 kg/h de solução de acetona em concentração de 80% a temperatura de 27°C. A separação de acetona é feita em baixa temperatura, com a compressão até 5 bar para aumentar a temperatura até 105°C, com o propósito de separar os condensados de acetona num tanque de separação de fases com resfriamento até 10°C. Os gases separados no topo do tanque de separação ricos em CO<sub>2</sub> são reciclados a coluna de absorção na fermentação (MARIANO et al., 2011).

O produto condensado no fundo da coluna de acetona é a solução de etanol/butanol a uma temperatura de 90°C. Esta solução é resfriada até 75°C no trocador de calor E-108 antes da entrada no topo da coluna de separação de etanol. A operação da coluna é simulada com 30 pratos a uma pressão de 0,3 bar. No topo da coluna são retirados 580 kg/h de etanol hidratado a uma concentração de 75% e uma temperatura de 55°C. A separação de etanol é feita com a expansão adicional do etanol até pressão atmosférica seguido da condensação em tanque de separação de fases. Os gases separados no topo deste tanque de separação ricos em CO<sub>2</sub> são reciclados a coluna de absorção na fermentação (MARIANO et al., 2011).

A Figura 43 apresenta o esquema da simulação do sistema de destilação do licor ABE concentrado nas primeiras três colunas: de esgotamento, de acetona e etanol.

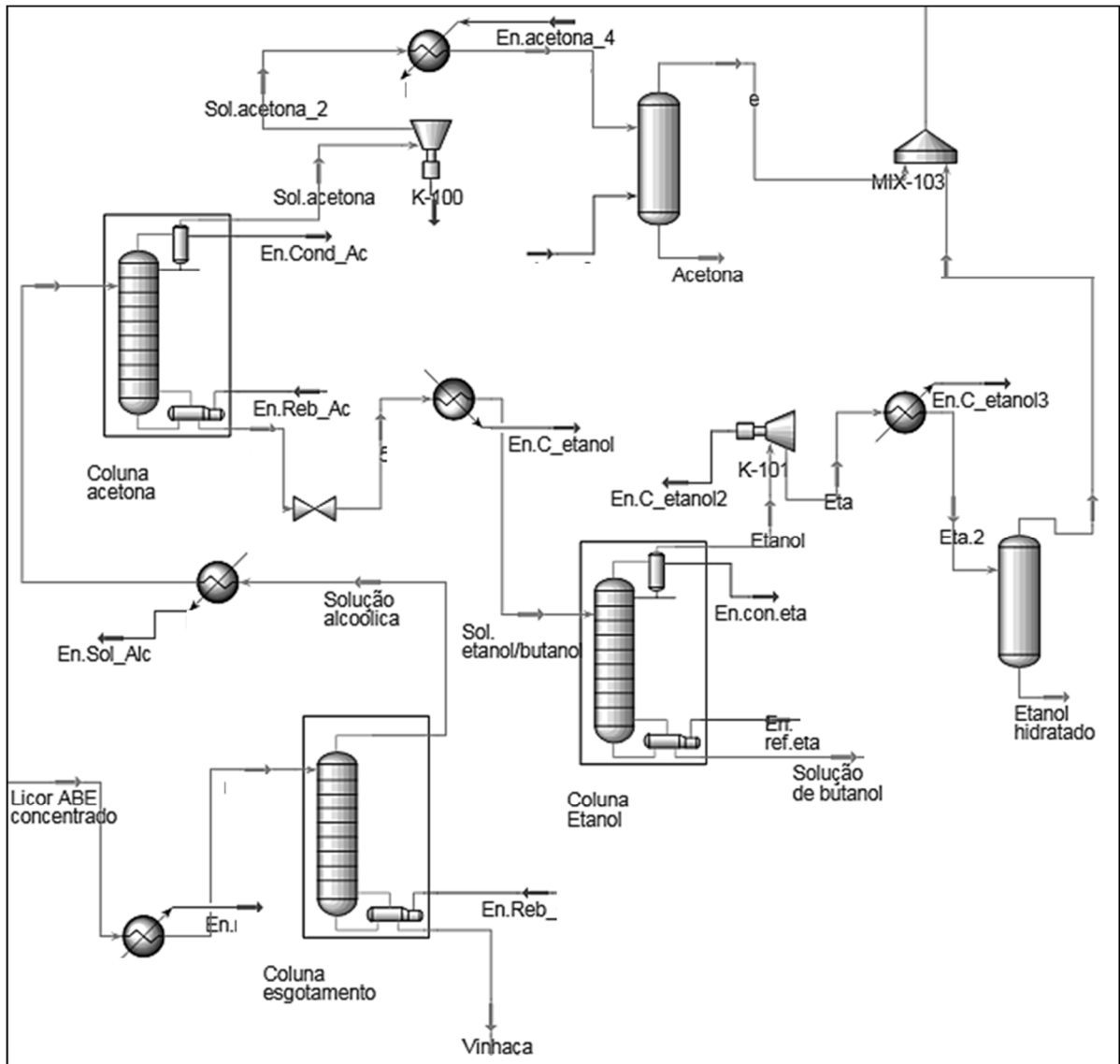


Figura 43 - Esquema da primeira parte de destilação ABE, coluna de esgotamento, coluna de acetona e coluna de etanol no *Hysys*.

O produto condensado no fundo da coluna de etanol é a solução de butanol, a uma temperatura de 63°C. A modelagem da destilação do sistema binário biobutanol/água está baseada no sistema recomendado por Luyben e Chien (2010). Este sistema utiliza um *Decantador* que recebe o condensado da coluna de etanol e fornece uma solução homogeneizada a temperatura de 89,5°C para as duas colunas do sistema (Figura 43). A operação da coluna de butanol é simulada com 10 pratos operando a pressão atmosférica. O produto condensado no fundo da coluna é o butanol com a produção de 6,93 t/h com uma concentração de 99% e temperatura de 117,6°C. No topo da coluna é retirada uma solução de butanol de baixa concentração para ser reciclado ao *decantador*.

A operação da coluna de água no sistema de Luyben e Chien (2010) é simulada com 10 pratos e pressão atmosférica. O produto condensado no fundo da coluna é água com uma taxa de produção de 18,83 t/h em concentração de 99% e temperatura de 100°C. No fim, o produto com baixa concentração de butanol no topo desta coluna é misturado com a corrente retirada no topo da coluna de butanol para ser resfriado até 85,6°C e reciclado ao *decantador*.

A Figura 44 apresenta o esquema da simulação do sistema de destilação com duas colunas e decantador pela separação do sistema binário butanol/água.

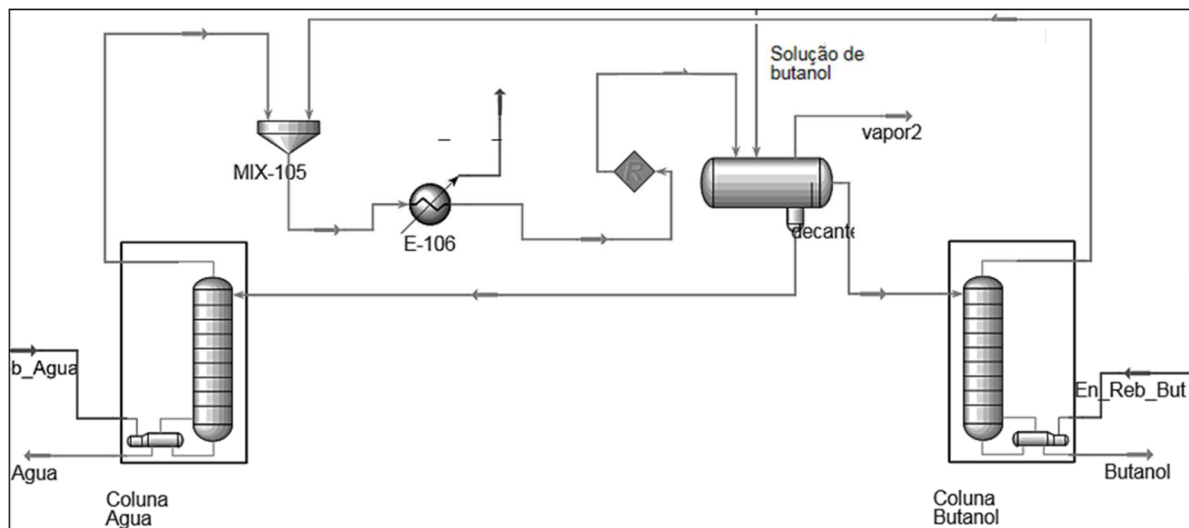


Figura 44 - Esquema de destilação do sistema binário biobutanol/água no *Hysys*.

A Tabela 30 apresenta os principais parâmetros adotados pela simulação do sistema de destilação do licor ABE concentrado, incluindo as 5 colunas utilizadas: coluna de esgotamento, coluna de acetona, coluna de etanol, e colunas de butanol/água.

Tabela 30 - Condições de operação da destilação de biobutanol.

<b>CARACTERISTICAS OPERACIONAIS</b>	<b>Condições</b>	<b>Referência</b>	
<i>DESTILAÇÃO</i>			
<b>Coluna Esgotamento</b>	Número de pratos/prato de entrada	45/topo	
	Concentração de solvente ABE	16,77 g/L	
	Temperatura no topo	92,5°C	
	Temperatura no fundo	100°C	(MARIANO et al., 2011)
	Pressão na coluna	1,01 bar	
	Taxa de produção da solução alcóolica no topo da coluna	37,5 t/h	
<b>Coluna Acetona</b>	Temperatura na entrada	65°C	
	Número de pratos/prato de entrada	30/topo	
	Temperatura no topo	27°C	
	Temperatura no fundo	90°C	(MARIANO et al., 2011)
	Pressão na coluna	1,01 bar	
	Taxa de produção de acetona no topo da coluna	1,88 t/h	
<b>Coluna Etanol</b>	Temperatura na entrada	75°C	
	Número de pratos/prato de entrada	30/topo	
	Temperatura no topo	55°C	
	Temperatura no fundo	63,5°C	(MARIANO et al., 2011)
	Pressão na coluna	0,30 bar	
	Taxa de produção de etanol no topo da coluna	0,58 t/h	
<b>Coluna Água</b>	Temperatura na entrada	89,4°C	
	Número de pratos/prato de entrada	10/topo	
	Temperatura no topo	92,8°C	(MARIANO et al., 2011)
	Temperatura no fundo	100°C	(LUYBEN, CHIEN, 2010).
	Pressão na coluna	1,01 bar	
	Taxa de produção de água no fundo da coluna	18,83 t/h	
<b>Coluna Butanol</b>	Temperatura na entrada	89,4°C	
	Número de pratos/prato de entrada	10/topo	
	Temperatura no topo	92,8°C	(MARIANO et al., 2011)
	Temperatura no fundo	117,6°C	(LUYBEN, CHIEN, 2010).
	Pressão na coluna	1,01 bar	
	Taxa de produção de biobutanol no fundo da coluna	6,93 t/h	

### 3.4. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DE BIOBUTANOL

Os principais resultados obtidos na simulação pela produção de biobutanol com bagaço como matéria-prima serão relacionados: a demanda de energia térmica, o consumo de água e a demanda de insumos nos processos de pré-tratamento do bagaço, lavagem do substrato, hidrólise enzimática, fermentação e destilação do licor ABE.

Na simulação, no pré-tratamento do bagaço com explosão a vapor catalisado são consumidos 0,65 kg vapor por cada quilograma de matéria seca tratada e 2% em massa de ácido sulfúrico diluído como catalisador. O processo de hidrólise enzimática consome 0,5 quilograma de enzimas por cada quilograma de celulose de entrada ao processo. Entretanto, neste trabalho apenas foi considerada a fermentação das hexoses com consumo de uma vazão de 35% em volume de *Clostridium*, devido a insuficiente informação na literatura do metabolismo das pentoses pelo *Clostridium* (Tabela 31).

Tabela 31 - Resultados da simulação, consumo de materiais e produtos.

<i>Consumos</i>	
Bagaço (t/h)	149,0
Ácido sulfúrico pré-tratamento (kg/tb*)	10,0
Consumo de Enzimas (kg/tb)	11,2
Consumo de Microrganismo ( <i>Clostridium</i> ) (kg/tb)	21,3
Consumo de água (t água/tb)	8,2
Consumo de vapor (kg/tb)	1452,0
Eletricidade consumida (kWh/tb)	18,0
<i>Produtos</i>	
Biobutanol (l/tb)	57,2
Acetona (l/tb)	15,7
Etanol (l/tb)	4,0
Solução de pentose (kg/tb)	406,0
Hidrolisado lavado (kg/tb)	953,2
Torta de lignina (kg/tb)	590,9
Vinhaça (l/tb)	3600
Água destilada (l/tb)	126,7

\*tb =toneladas de bagaço úmido.

### 3.4.1. Pré-tratamento do bagaço e lavagem do substrato

O produto do reator de pré-tratamento na simulação é o substrato pré-tratado que é composto pela mistura de hidrolisado de pentose da conversão de hemicelulose e fibras de lignocelulose. Durante o pré-tratamento a conversão de hemicelulose produz 127 g/L de pentose e também apresenta degradação do material composto por: 0,74 g/L de ácido acético, 0,29 g/L de HMF e 0,00008 g/L de furfural. O substrato pré-tratado no reator é enviado ao filtro separador de sólidos, onde foram separadas as correntes de hidrolisado de pentose e as fibras sólidas. O hidrolisado de pentose arrastou 50% dos inibidores produzidos no reator e as fibras sólidas como material filtrado arrastaram o outro 50%. O material filtrado foi enviado ao processo de lavagem para atingir uma remoção de 95% dos inibidores de hidrólise como é mostrado na Figura 45.

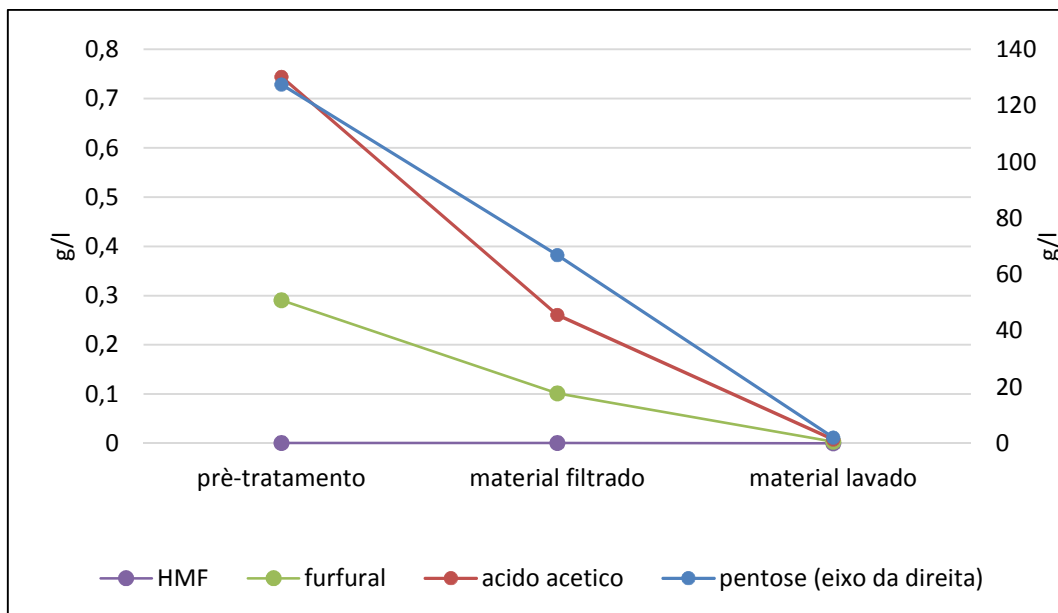


Figura 45 - Remoção de inibidores no pré-tratamento e lavagem do substrato lignocelulósico antes da hidrólise.

### 3.4.2. Consumo de água no processo

A simulação mostra como o processo de segunda geração para a produção de biobutanol com o aproveitamento do bagaço tem um acréscimo considerável no consumo de água, em torno a 2,45 m<sup>3</sup>/tc (ou 8,24 t/tb). Este insumo é consumido em alta quantidade nos processos de

lavagem do substrato e hidrólise enzimática. Salazar (2010) contabilizou os consumos de água num faixa de 3 a 4,1 m<sup>3</sup>/tc para usinas autônomas com circuito aberto (sem reutilização dos efluentes) pela produção de etanol de primeira e segunda geração.

Marcotullio (2011) destaca o potencial de reuso da água do hidrolisado de pré-tratamento e da lavagem do substrato com a recuperação dos inibidores (MARCOTULLIO, 2011). A recuperação da água na vinhaça é um processo de maior complexidade por conter produtos diluídos em menor concentração. Na simulação foi produzido 1,07 m<sup>3</sup>/tc (ou 3,6 t/tb) de vinhaça, o que representa uma produção e 62,8 litros de vinhaça por cada litro de biobutanol em comparação com a vinhaça produzida no processo convencional de bioetanol de primeira geração na faixa de 8 l/L bioetanol. Adicionalmente, na simulação do processo de separação de biobutanol, a destilação tem uma recuperação de 38 kg/tc de água para ser reutilizada no processo produtivo.

### **3.4.3. Consumo de vapor no processo**

Destaca-se no processo de obtenção de biobutanol pela rota lignocelulósica o alto consumo de energia térmica no pré-tratamento e na destilação para a separação do sistema binário butanol/água.

Na simulação o “vapor vivo” é utilizado basicamente em três processos: pré-tratamento, hidrólise enzimática e destilação. O processo de pré-tratamento analisado consome 45% do vapor. Outra parte do vapor é utilizado pelo aquecimento da solução de celulose até 50°C com consumo de 331,2 kg vapor/tb. O restante 32% de vapor (470,8 kg vapor/tb) é consumido para a separação de biobutanol no processo de destilação. O resultado do consumo de vapor nas diferentes etapas do processo são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Resultado de consumo de vapor na produção de biobutanol na simulação no *Hysys*.

PROCESSO	BIOBUTANOL	
	VAPOR (kg/tb)	$\frac{kg \text{ vapor}}{L \text{ alcool}}$
Pré-tratamento	650,0	10,98
Hidrólise enzimática	331,2	5,59
Destilação	470,8	7,95
<b>Total</b>	<b>1452,0</b>	<b>24,52</b>

Poucas referencias incluem os consumos térmicos deste processo. Nos resultados obtidos por Liu et al. (2009) 70% da energia utilizada no processo de obtenção de biobutanol corresponde à separação de celulose das fibras lignocelulósicas. O restante da energia, em torno de 20 MJ/L de biobutanol é utilizada para separar este álcool nas colunas de destilação. Na Figura 46 é feita a comparação dos resultados de consumo de energia térmica obtidos por Liu et al. (2009) com os resultados obtidos neste trabalho.

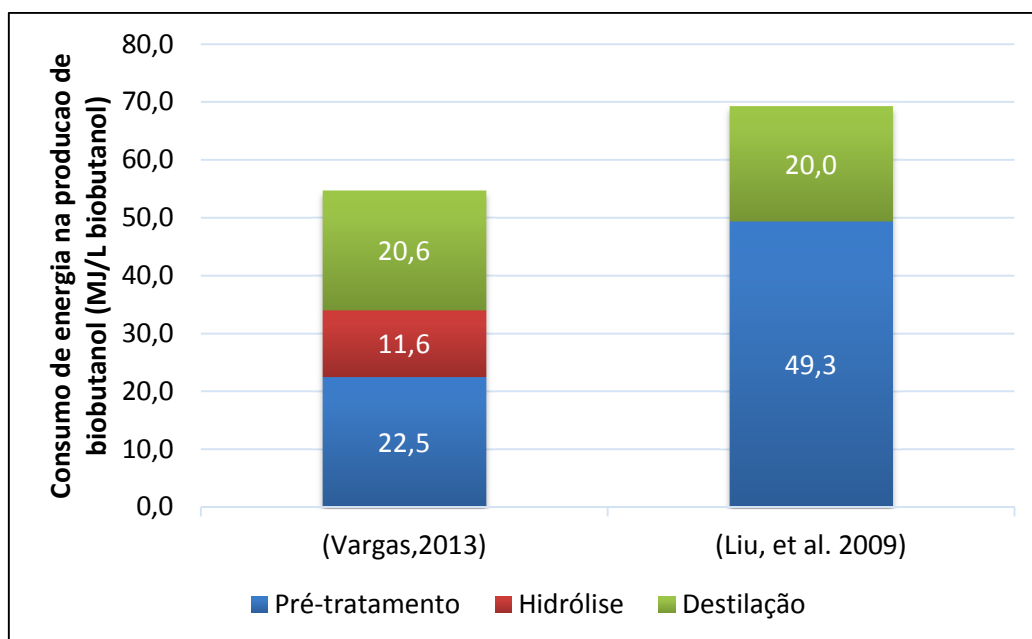


Figura 46 - Consumo de energia térmica no processo obtenção de biobutanol.

Os resultados da simulação da separação do licor ABE neste trabalho mostram um consumo de 20,61 MJ/L de biobutanol. A coluna de esgotamento consome 68% da energia utilizada no processo, com 14,17 MJ/L de biobutanol, de modo que o consumo de 6,5% de energia térmica da coluna de acetona está em torno de 1,35 MJ/L biobutanol. A coluna de bioetanol utiliza 12% de energia para a separação deste produto com consumo em torno de 2,48 MJ/L biobutanol. O sistema de separação do azeótropo água/biobutanol tem um consumo de 2,6 MJ/L biobutanol nas duas colunas de destilação.

Mariano et al. (2011) e Brighault (2010) fazem a descrição completa do sistema de destilação do licor ABE, mostrando os altos requerimentos energéticos do processo. Brighault (2010) fez a simulação com diferentes combinações de colunas, mas nos casos - 1.1 e 1.3 - utilizou o sistema de 5 colunas, do mesmo modo como foi feito neste trabalho. Os resultados da simulação de Brighault (2010) mostram um consumo térmico na faixa de 22 a 26,7 MJ/L de biobutanol sem diferenciação dos consumos em cada uma das colunas (Figura 47).

Na simulação feita por Mariano et al. (2011) o consumo de energia térmica global é menor (16,8 MJ/L) que o obtido neste trabalho -20,6 MJ/L- devido à menor concentração de licor de ABE que chega ao sistema de destilação pela utilização de diferentes parâmetros em alguns casos. Os consumos de energia em cada uma das colunas tem um comportamento diferente. No caso da coluna de esgotamento na simulação, o requerimento energético é maior, em torno de 44% para a concentração do licor ABE. A coluna de separação de bioetanol nos resultados da simulação de Mariano et al. (2011) consome maior quantidade de energia térmica para produzir bioetanol com concentração de 85,5% (Figura 47). Assim, as melhorias tecnológicas que visem a redução do consumo de energia nesta etapa, podem incrementar a eficiência energética global do processo.

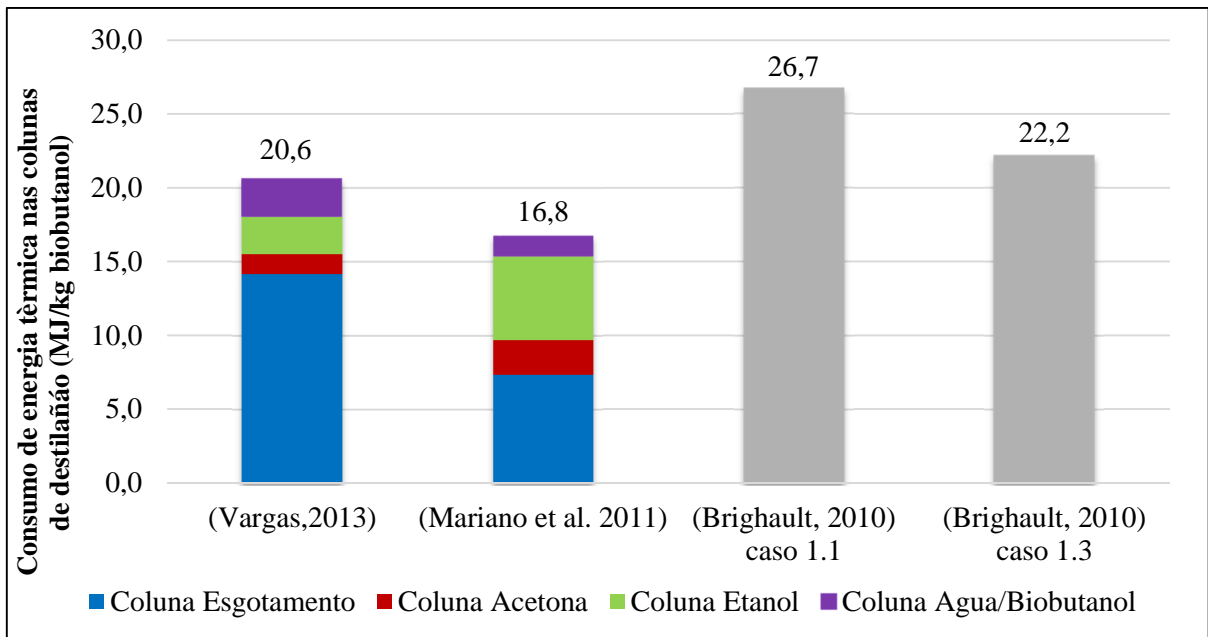


Figura 47 - Consumo de energia térmica na destilação do licor ABE.

Na Figura 48 vai ser mostrada a representação esquemática do processo de produção de biobutanol, como resumo dos resultados da simulação, tomando como referência uma tonelada de bagaço utilizado como matéria-prima. São incluídos os consumos específicos dos insumos utilizados em cada processo como blocos de entrada, além dos consumos de vapor e água. Os produtos específicos são representados como blocos de saída e permitiram analisar o balanço de massa e energia da produção de biobutanol.

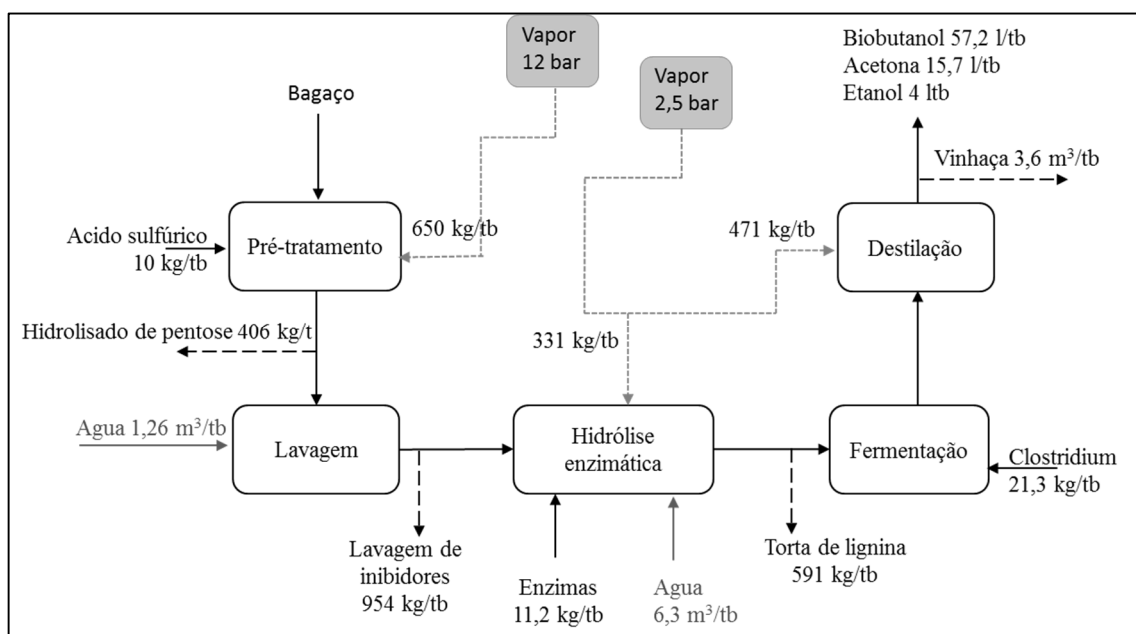


Figura 48 – Esquema do balanço de massa e energia da produção de biobutanol.

## **4. INTEGRAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOBUTANOL NUMA USINA AUTÔNOMA**

Neste capítulo será descrita a integração dos processos de produção de etanol convencional de primeira geração, de produção de biobutanol de segunda geração e o sistema de cogeração que fornece vapor e eletricidade para os dois processos. Esta integração é baseada no conceito de biorefinaria autônoma, com a utilização de cana-de-açúcar como principal matéria-prima. A cana fornece o caldo açucarado para a fermentação convencional de etanol e o bagaço como combustível de caldeira para a produção de vapor. Uma parte do bagaço produzido vai ser queimado na caldeira e o restante vai ser utilizado como matéria-prima na produção de biobutanol. A utilização do bagaço dentro da usina e a reutilização de subprodutos vai ser detalhada a continuação.

### **4.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE COGERAÇÃO**

Os sistemas de cogeração nas usinas sucroalcooleiras no Brasil se caracterizam pela utilização do bagaço como combustível de caldeira para satisfazer os requerimentos energéticos da planta. Estes sistemas garantem para as usinas autossuficiência em termos de energia mecânica e elétrica. Ao permitir um ambiente liberal no mercado de energia, as usinas começaram a vender o excedente de energia elétrica, convertendo a eletricidade em um novo produto (LEAL, 2010).

Neste contexto, os sistemas de cogeração passaram a utilizar condições de temperatura e pressão elevadas e turbinas com múltiplos estágios para alcançar maiores eficiências. Atualmente no Brasil o padrão na geração de vapor encontra-se a 65 bar e temperatura de 480°C (LEAL, 2010).

O sistema de cogeração usado neste trabalho opera num ciclo de vapor fechado com recuperação de condensados do processo produtivo. Este sistema está composto por uma caldeira que opera a 85 bar, temperatura de 480°C e eficiência de 85%. Uma turbina do tipo de

condensação com quatro extrações opera com eficiência isentrópica de 82%. O gerador elétrico encontra-se interligado ao eixo da turbina e opera com eficiência de 97%. O sistema de condensação é interligado na exaustão do vapor de turbina e opera a um pressão de 0,14 bar. E finalmente, o processo produtivo aproveita o vapor a pressão reduzida de 2,5 bar (LEAL, 2010).

O vapor produzido na caldeira a 85 bar é conduzido inicialmente à turbina com o propósito de aproveitar a transformação de energia térmica em energia mecânica. Como o processo produtivo demanda “vapor vivo” a diferentes pressões, é utilizada uma turbina com extrações para fornecer o vapor necessário ao processo. A demanda de vapor no processo produtivo é caracterizada por: a) consumo de vapor a 20 bar de pressão nas turbinas de moenda que operam com eficiência isentrópica de 58%; b) consumo de vapor no reator de pré-tratamento do bagaço a pressão de 12 bar; c) consumo de vapor nos outros processos da usina a uma pressão reduzida de 2,5 bar; d) consumo de vapor para aquecimento no desareador a pressão de 0,4 bar (Figura 49).

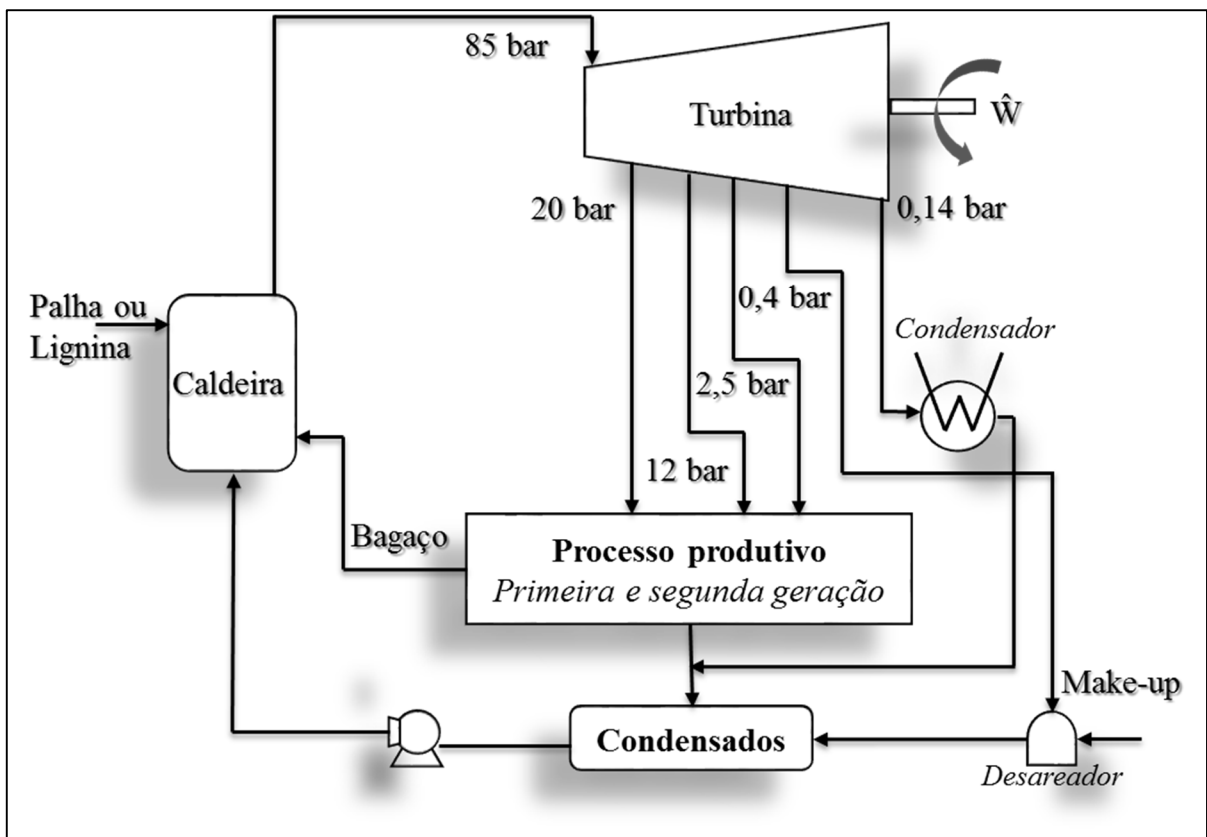


Figura 49 – Esquema do sistema de cogeração.

## 4.2. SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE COGERAÇÃO

A simulação do sistema de cogeração foi realizada com a ferramenta *hysys 6.0*. A simulação do sistema de cogeração está composta por cinco principais seções, mostradas na Figura 50. O sistema de cogeração foi dividido em: caldeira, turbina de condensação, processos que demandam o vapor, o sistema de condensação e sistema de desareação e bombas para o aumento de pressão.

### 4.2.1. Simulação da caldeira

A *caldeira* é composta por quatro trocadores de calor para o aproveitamento de energia da combustão. Cada um dos trocadores foram simulados com eficiência global de 85%. O primeiro trocador é o economizador que recebe à água em estado de líquido saturado a 85 bar, e é utilizado para pré-aquecer a água de alimentação a temperatura de 230°C aproveitando a energia dos gases de exaustão.

O segundo trocador de calor está localizado na fornalha onde ocorre a combustão do combustível e tem a função de aquecer a água até a temperatura de saturação. O terceiro trocador de calor é o superaquecedor que aproveita o calor dos gases e tem a função de elevar a temperatura do vapor acima da temperatura de saturação até 480°C. O último trocador de calor aproveita os gases na saída para aquecer o ar primário de combustão até a temperatura de 250°C, antes de serem rejeitados os gases ao ambiente com temperatura de 180°C (Figura 50).

### 4.2.2. Simulação da turbina de condensação

A turbina de condensação é simulada como um sistema de múltiplas extrações que alimentam o processo produtivo. Já que o software não possui um objeto de simulação para a turbina de vapor, este foi simulado com um sistema de múltiplas expansões com o equipamento *expander*. O *expander* foi usado no processo sempre que foi necessário finalizando numa extração da turbina. Foram utilizados 5 *expander* para representar quatro das extrações de vapor da turbina

e o último como conexão ao condensador da turbina a pressão de 0,14 bar. Este sistema de expansão operou com eficiência isentrópica de 82%.

Na primeira extração do sistema, o vapor foi enviado à um *expander* que simulou o comportamento do acionamento mecânico na moenda que opera entre as pressões de 20 bar e 2,5 bar, com eficiência de 58% e consumo de 16 kWh/tc. A segunda extração é utilizada no processo de pré-tratamento do bagaço e foi simulada através de um *expander* com operação a pressão de 12 bar até pressão atmosférica com consumo de vapor de 650 kg/tc. Na terceira extração feita a pressão de 2,5 bar é misturada com a corrente de saída do *expander* da moenda nas mesmas condições de pressão. Esta corrente de vapor a pressão de 2,5 bar é utilizada para o processo produtivo. Na simulação do processo de cogeração esta corrente foi resfriada e condensada na seguinte seção do sistema. A quarta extração foi simulada a pressão de 0,4 bar e foi utilizada no desareador para aquecimento primário da água de reposição na caldeira – *make-up* - (Figura 50).

#### **4.2.3. Simulação do sistema de condensados dos processos**

Esta seção está composta pela saída de condensados dos processos que demandam o “vapor vivo” nas diferentes pressões de operação. A utilização do vapor no processo produtivo vai ser simulada com a condensação e resfriamento do vapor até pressão ambiente para ser reciclado à caldeira. Esta condição será considerada como facilitadora do processo de simulação do ciclo de cogeração, devido aos poucos dados encontrados na literatura da vazão de condensados reais de cada processo que podem ser reaproveitados como água de caldeira sem tratamento adicional.

As correntes de vapor que vão ser condensadas são as saídas dos processos que correspondem ao acionamento mecânico da moenda que reduz a pressão até 2,5 bar e entra no primeiro trocador E-127 que reduz a temperatura do vapor simulando o processo produtivo. O segundo processo simulado é o pré-tratamento do bagaço que reduz a pressão até pressão atmosférica sem recirculação de condensados pela evaporação da totalidade do vapor utilizado neste processo. As correntes dos condensados resfriados nos trocadores E-126 e E-127 foram enviadas ao tanque de condensação V-102, sistema simulado por um tanque de mistura com função de compensação das pressões (Figura 50).

#### **4.2.4. Simulação do sistema de condensação da turbina**

O sistema de condensação da turbina opera com uma pressão a vácuo de 0,14 bar e foi simulado por meio do conjunto de trocador de calor com eficiência de 87% e bomba com eficiência de 75%. Este sistema realiza a condensação do fluido de trabalho na saída da turbina como vapor saturado, para ser juntado ao sistema de condensados a pressão atmosférica. Este conjunto permite o retorno dos condensados da turbina como fluido de trabalho à caldeira (Figura 50).

#### **4.2.5. Simulação do sistema de bombas**

Esta última seção é composta pelo sistema de reposição de água evaporada na caldeira e o sistema de condensado dos processos. Este sistema foi simulado com a combinação das correntes do sistema de condensação e do sistema de reposição de água. Após a unificação das correntes o fluido foi enviado até o sistema de bombas para à elevação da pressão do fluido de trabalho até a pressão de caldeira de 85 bar (Figura 50).

A Tabela 33 apresenta os principais parâmetros adotados durante a simulação do sistema de cogeração no *Hysys*.

Tabela 33 - Parâmetros do sistema de cogeração na simulação no *Hysys* (ESCOBAR et al. 2011; DIAS et al. 2013).

<b>Simulação do sistema de cogeração</b>	
Pressão do vapor (bar)	85,0
Temperatura do vapor (°C)	480,0
Eficiência da caldeira - base PCI (%)	85,0
Temperatura de saída dos gases (°C)	180,0
Temperatura aquecimento ar primário (°C)	250,0
Excesso de ar (kg/kg combustível)	15,0
Pressão nos moinhos (bar)	20,0
Eficiência dos moinhos (%)	58,0
Eficiência da turbina (%)	82,0
Pressão do condensador (bar)	0,1
Eficiência do gerador (%)	97,0
Pressão no <i>make-up</i> (bar)	0,4
Eficiência da bomba (%)	75,0
Acionamento mecânico das moendas (kWh/tc)	16,0
Acionamento elétrico do processo (kWh/tc)	20,0



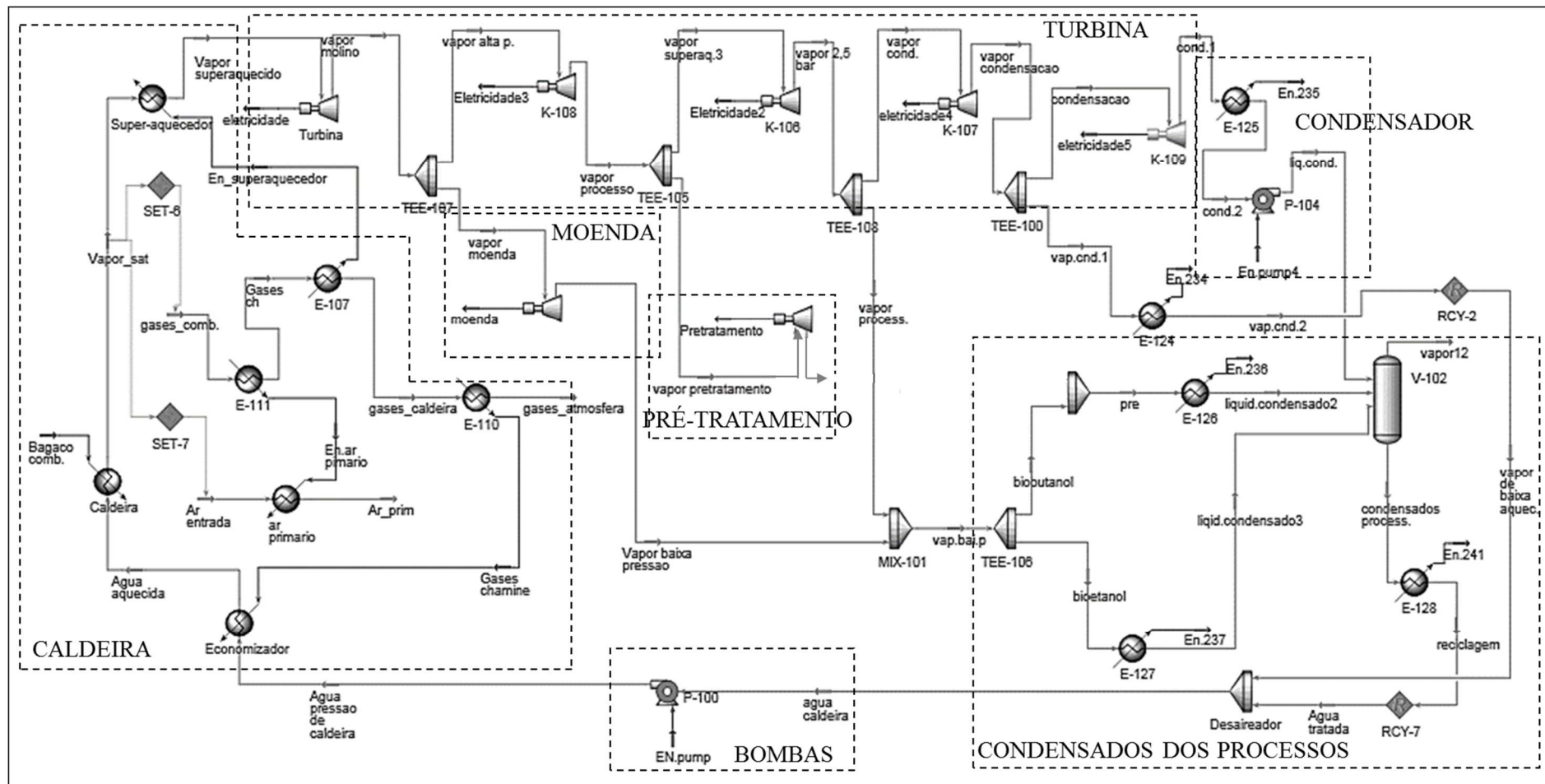


Figura 50 – Esquema da simulação do sistema de cogeração no Hysys.

### 4.3. INDICADORES ENERGÉTICOS

Os indicadores energéticos da integração dos processos de obtenção de bioetanol convencional, biobutanol de segunda geração e o sistema de cogeração, são listados a seguir:

- a. A **eficiência global** ( $\eta$ ) da integração dos processos. Esta eficiência relaciona a energia elétrica gerada ( $E_{cg}$ ) no sistema de cogeração e a somatória da energia útil contida nos produtos ( $E_p$ ). Os produtos obtidos na integração de processos são: bioetanol, biobutanol, acetona. A energia contida em cada produto é calculada a partir do seu poder calorífico. O poder calorífico do bioetanol é 21,1 MJ/L, do biobutanol é 26,6 MJ/L, da acetona é 28,8 MJ/L (BECKWITH, 2011) Este valor será relacionado com a energia contida na cana-de-açúcar ( $E_{cana}$ ) que é de 7,3 GJ/tc (LEAL, 2007).

$$\eta = \frac{E_{cg} \left( \frac{GJ}{tc} \right) + \sum E_p \left( \frac{GJ}{tc} \right)}{E_{cana} \left( \frac{GJ}{tc} \right)} \quad \text{(Equação 5)}$$

- b. A **produtividade de energia líquida por Hectare** (GJ/ha) é a variável que representa a fração da energia de biomassa que foi efetivamente convertida em energia nos produtos e eletricidade. Neste caso a biomassa representa a produção de um hectare de cultivo de cana-de-açúcar. Esta variável está composta pela produtividade da cana-de-açúcar no campo ( $P_c$ ), a energia contida na cana de açúcar ( $E_{cana}$ ) e eficiência global do processo ( $\eta$ ), onde a produtividade da cana é de 68,9 t/ha (LEAL, 2007).

$$\left( \frac{GJ}{ha} \right) = P_c \left( \frac{t}{ha} \right) * E_{cana} \left( \frac{GJ}{tc} \right) * \eta \quad \text{(Equação 6)}$$

- c. O análise **input/output de energia** térmica para a produção de biocombustíveis. Este indicador pode ser definido com a energia térmica necessária para a produção de um litro de biocombustível em relação a energia contida no produto final. No caso do bioetanol convencional de primeira geração relaciona a energia térmica do vapor para o tratamento do caldo de cana e destilação do vinho fermentado para a produção do álcool. Enquanto para o biobutanol relaciona a energia térmica do vapor para o pré-tratamento do bagaço e destilação do licor fermentado para a produção do solvente.



na hidrólise enzimática, para gerar a quantidade de vapor necessário nos processos incluídos na integração.

#### **4.4.1. Uso do bagaço de cana**

O bagaço é o único material destinado para ser usado como matéria-prima do processo de hidrólise. Já que na usina convencional o bagaço é utilizado apenas como combustível de caldeira, deve ser feito um processo iterativo para determinar a quantidade de bagaço disponível para a hidrólise. Uma parte do bagaço será mantido como combustível de caldeira, apenas será complementado por outros materiais disponíveis, incluindo a palha e a torta de lignina, em proporções energéticas similares para satisfazer as necessidades do sistema global.

O procedimento para definir o quantidade de bagaço destinado para o processo de hidrólise e queima na caldeira é descrito abaixo:

- a. Adoção preliminar da fração de bagaço utilizada na combustão e nos filtros do processo convencional. A fração restante é utilizada como matéria-prima na hidrólise.
- b. Da simulação do processo de hidrólise obtém-se a quantidade de torta de lignina disponível e a umidade correspondente. O poder calorífico da torta de lignina obtido nos testes de laboratório feitos por Gani e Naruse (2007) e utilizado nos cálculos é de 11,74 MJ/kg.
- c. A fração de palha que é tirada do campo sem afetar o cultivo para ser utilizada na usina (50% do potencial total) foi assumida considerando as recomendações da literatura (HASSUANI et al., 2005). Da literatura vai ser usado o poder calorífico da palha obtido em testes de laboratório de 15,6 kJ/kg (LINERO, LAMONICA, 2005).
- d. Levando em consideração os dados disponíveis, assim como a eficiência de caldeira de 85% e o calor consumido pelo condensado para virar vapor superaquecido a 85 bar, pode ser calculada a vazão de vapor e a quantidade de biomassa necessária de cada um dos produtos disponíveis:

$$\eta_{caldeira} = \frac{m_{vapor}(h_{saida}-h_{entrada})}{m_{bagaço}PCI_{bagaço} + m_{palha}PCI_{palha} + m_{T. lignina}PCI_{T. lignina}} \quad (\text{Equação 7})$$

- e. Esta iteração pode ser repetida até obter como resultado a vazão de vapor necessária para o processo e a disponibilidade das matérias primas, torta de lignina, palha e bagaço para hidrólise.

## 4.5. RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS

A seguir são mencionados os principais produtos do processo integrado. O objetivo deste trabalho é principalmente a produção de bioetanol convencional e biobutanol da fermentação do bagaço hidrolisado. Adicionalmente, o processo de transformação do bagaço em açúcares fermentáveis permite produzir outros subprodutos. Alguns deles têm sido utilizados pelos autores, como matéria-prima em outros processos, com o intuito da redução dos resíduos.

A torta de lignina é composta por uma mistura de celulose e hemicelulose além da lignina do bagaço. O uso extensivo da lignina como matéria-prima para a produção de produtos químicos ainda está longe de ser implementado devido à dificuldade para manter a estrutura natural do substrato e altos rendimentos na produção (FRANCO, GARZON, 2010). Devido a complexos métodos de transformação nas formas poliméricas e oligoméricas, este trabalho sugere a degradação deste subproduto por combustão em caldeira, como substituto do bagaço.

A combustão da lignina não representa problemas na operação da caldeira já que é um material provado em caldeiras para a geração de vapor como subproduto do processo produtivo (BLUNK, JENKINS, 2000; ZYGARLICHE et al., 2005; QIN, 2009; TOMANI, 2009). A produção de torta de lignina nesta integração dos processos foi de 176 kg/tc.

A vinhaça é o subproduto que tradicionalmente têm sido utilizado na fertirrigação dos cultivos, sendo uma prática agrônômica comum no setor. Devido a seu alto poder poluidor, tem sido analisadas algumas alternativas para a concentração e tratamento da vinhaça (CORTEZ, 1997; ROCHA, 2009). Este trabalho não vai resolver a disposição da vinhaça produzida nos processos

produtivos, optando por disposição do subproduto no cultivo. A produção total de vinhaça nas colunas de destilação foi de 4,2 m<sup>3</sup>/tc (8 kg/L bioetanol e 63 kg/L biobutanol).

Outro subproduto é o hidrolisado de pentose rico em açúcares da famílias das aldoses. Estes açúcares também são metabolizados por microrganismos para a obtenção de alcoóis. A metabolização das aldoses é de grande interesse no setor científico já que vai permitir o aproveitamento simultâneo de pentoses e hexoses sem separação prévia dos açúcares. Na literatura apresentam-se fermentações anaeróbias com cepas modificadas de *saccharomyces cerevisiae* para a conversão simultânea de glicose/xilose mostrando eficiência de 0,32 a 0,42 g etanol/g açúcar (HELLE et al., 2004) Embora a fermentação separada de pentoses (arabinose/xilose) com cepas modificadas de *saccharomyces cerevisiae* consegue maiores rendimentos - 0,48/0,07 - g etanol/g açúcar (BETTIGA et al., 2009). Entretanto, Zhang e Geng (2012) realizaram a recombinação genética das cepas *S. cerevisiae* e *P. stipitis* que em concentração de 120 a 140 g/L de xilose produziram 40 a 50 g/L de bioetanol (0,35 g etanol/g açúcar) usando 15 a 25 g/L para o crescimento celular após 100 horas de reação.

A Tabela 34 mostra os principais produtos e subprodutos obtidos na integração dos processos.

Tabela 34 - Principais produtos da integração dos processos.

<b>PARÂMETRO</b>	
Moagem de cana (tc/h) (*)	500,0
Bagaço produzido (kg/tc)	298,0
<i>Produção de subprodutos</i>	
Álcool anidro (l/tc)	78,0
Biobutanol (l/tc)	17,0
Acetona (l/tc)	4,7
Bioetanol hidratado (l/tc)	1,2
Hidrolisado de pentose (kg/tc)	121,0
Torta de lignina (kg/tc)	176,0
Vinhaça (1 <sup>a</sup> geração + 2 <sup>a</sup> geração) (m <sup>3</sup> /tc)	4,2

\*tc = toneladas métrica de cana

#### 4.5.1. Consumo de biomassa

No processo convencional de produção de bioetanol se consome 61% do bagaço nas caldeiras para geração de vapor e nos filtros de clarificação, e 5% é utilizado para o *start-ups* das caldeiras. O restante 34% do bagaço tem potencial de uso no processo de hidrólise, que demanda maior quantidade de energia térmica e elétrica, e conseqüentemente aumenta o consumo de combustível nas caldeiras. A demanda de combustível faltante vai ser coberta com subprodutos alternativos, tais como a palha e a torta de lignina.

A caldeira usada para a geração de vapor tem eficiência de 85% e sendo que 942 kg de vapor/tc são fornecidos aos processos produtivos. A quantidade de bagaço disponível não é suficiente para suprir a demanda da caldeira, requerendo o uso alternativo dos subprodutos disponíveis como combustíveis. A palha com poder calorífico de 15,6 MJ/kg (LINERO, LAMONICA, 2005), está disponível uma proporção de 140 kg/tc (LEAL, 2010b), mas apenas será utilizado 50% como combustível de caldeira. A torta de lignina como subproduto da hidrólise, com umidade entre 40 a 50% tem poder calorífico de 11,74 MJ/kg (GANI, NARUSE, 2007) e será misturada em proporções menores.

As alternativas no uso do bagaço e subprodutos como combustíveis de caldeira são mostradas a seguir, com as restrições de cada subproduto e priorizando a disponibilidade do bagaço para o processo de hidrólise, mantendo pelo menos 25% do bagaço para a queima na caldeira (Figura 52).

- a. A primeira alternativa inclui o consumo convencional de bagaço e o consumo adicional de torta de lignina para satisfazer a necessidade energética dos processos. A torta de lignina com maior poder calorífico deve fornecer para uma disponibilidade de 110 kg/tc, em torno de 36% da massa do combustível que consome a caldeira, o que compreende um 62,5% de torta disponível no processo (BLUNK, JENKINS, 2000; ZYGARLICHE et al., 2005; QIN, 2009; TOMANI, 2009).
- b. A segunda alternativa inclui o consumo de bagaço e palha disponível. Com disponibilidade de apenas 70 kg/tc, o consumo de bagaço calculado está em torno de 220 kg/tc. O que corresponde a um consumo de 74% do bagaço disponível.

- c. A alternativa três reduz o consumo de bagaço a 25% (em torno de 75 kg/tc), consumo total da palha disponível (70 kg/tc) e uma fração da torta de lignina que completa a carga de combustível necessária na caldeira, em torno de 95 kg/tc.

A Tabela 35 mostra os resultados do análise do uso da biomassa disponível no processo como combustível de caldeira e as alternativas de uso na integração de processos avaliada.

Tabela 35 - Biomassa disponível na integração com potencial de uso como combustível na caldeira.

<b>SUBPRODUTOS SÓLIDOS DISPONÍVEIS</b>			
Bagaço (kg/tc)	298		
Palha (kg/tc)	70		
Torta de lignina (kg/tc)	176		
<b>Alternativas de uso dos subprodutos em caldeira</b>	<b>Alternativas</b>		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Bagaço para caldeira (kg/tc)	194	220	75
Palha (kg/tc)	-	70	70
Torta de lignina (kg/tc)	110	0	95

As alternativas 1 e 2, dispõem da maior utilização do bagaço como combustível de caldeira o que representa pouca disponibilidade do material para ser utilizado como matéria-prima na produção de biobutanol. A Figura 52 expõe a distribuição de cada um dos resíduos nas alternativas avaliadas.

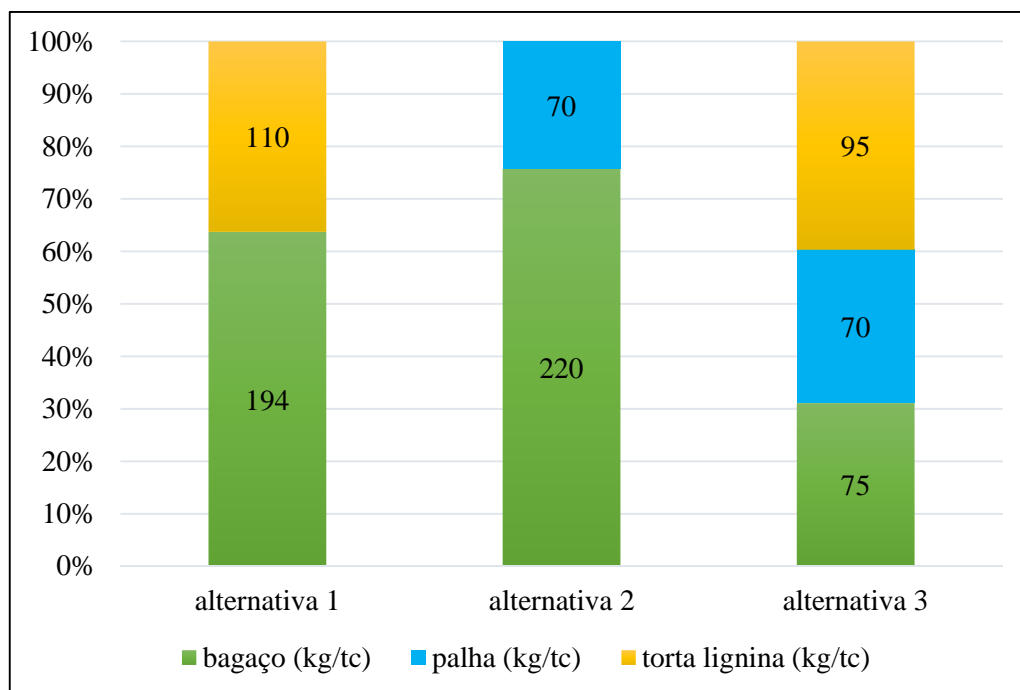


Figura 52 – Consumo de biomassa em caldeira na integração dos processos.

Para continuar a análise da integração de processos foi escolhida a alternativa três como melhor distribuição de combustíveis dos resíduos sólidos no processo. Esta medida garante a disponibilidade de bagaço como matéria-prima no processo de produção de biobutanol e utiliza a palha e torta de lignina disponíveis. O processo de obtenção de biobutanol tem uma disponibilidade de 62% do bagaço, já que vai ser utilizado na caldeira um 25%, nos filtros de clarificação 8% e no *start-up* da caldeira 5%. Como já foi abordado se tem uma disponibilidade do 50% da palha para ser queimada na caldeira e o resto vai ser deixado no campo. A torta de lignina com produção de 176 kg/tc vai ser queimada na caldeira (45%) e o resto tem que ser enviado ao processo de manuseio e disposição.

A Figura 53 mostra a disponibilidade de cada produto e a disposição nesta integração.

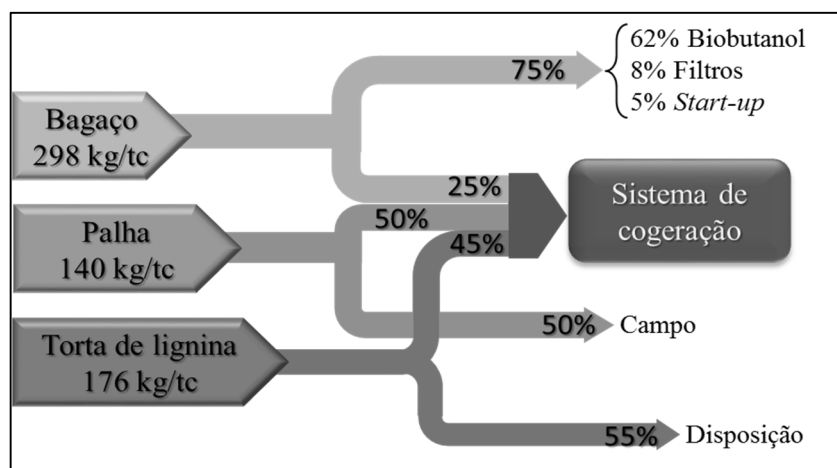


Figura 53 – Produtos disponíveis para ser utilizados como combustíveis na caldeira do sistema de cogeração.

#### 4.5.2. Resultados do consumo de vapor

A integração dos processos destaca o consumo convencional de vapor extraído da turbina para a obtenção de bioetanol na usina autônoma e os processos correspondentes para a obtenção de biobutanol. Os resultados dos consumos de vapor obtidos na simulação dos processos encontra-se relacionados na Tabela 36 e na distribuição esquemática da integração dos processos na Figura 54.

Tabela 36 – Consumo de vapor na integração dos processos.

PROCESSO	BIOETANOL		BIOBUTANOL	
	VAPOR (kg/tc)	$\frac{kg\ vapor}{L\ alcool}$	VAPOR (kg/tc)	$\frac{kg\ vapor}{L\ alcool}$
Pré-tratamento				
<i>Tratamento do caldo (2,5 bar)</i>	39,9	0,51	-	-
<i>Explosão a vapor (12 bar)</i>	-	-	193,7	10,98
Concentração de caldo (2,5 bar)	99,0	1,27	-	-
Esterilização do mosto (2,5 bar)	248,0	3,18	-	-
Destilação (2,5 bar)	133,0	1,70	140,3	7,95
Hidrólise enzimática (2,5 bar)	-	-	98,7	5,59
<b>Total</b>	<b>519,0</b>	<b>6,66</b>	<b>432,7</b>	<b>24,52</b>

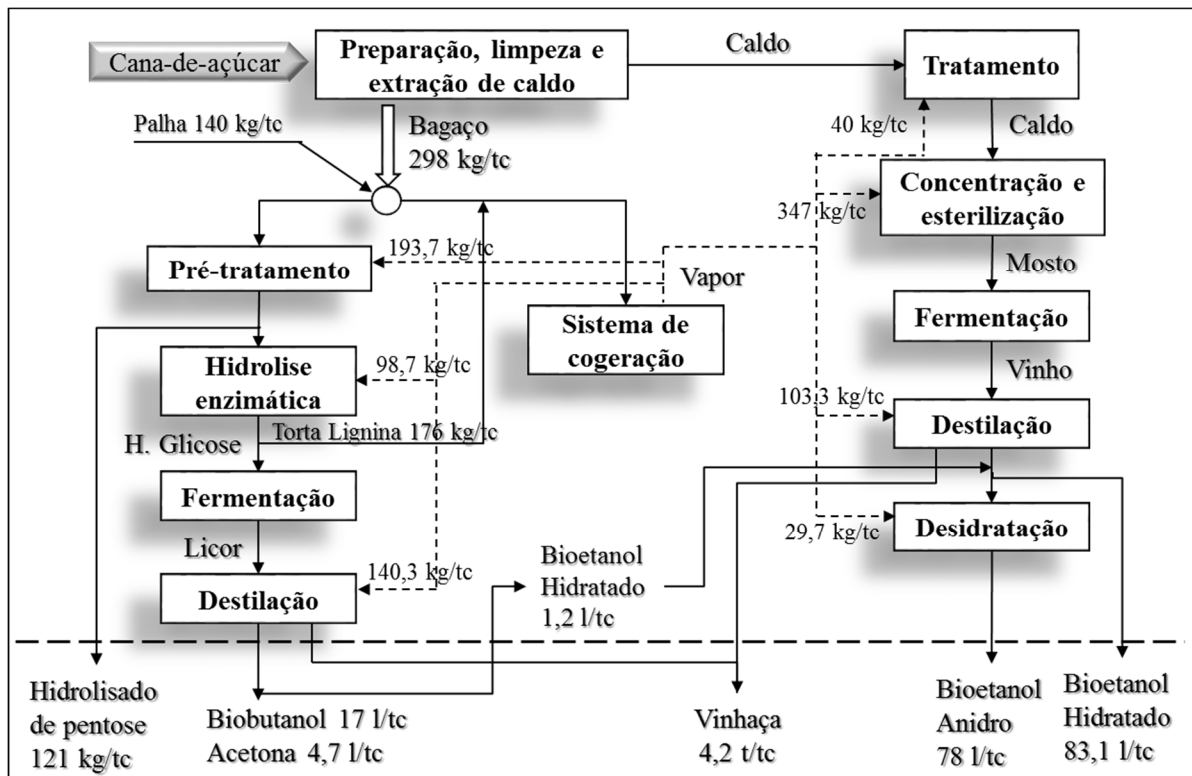


Figura 54 – Esquema do consumo de vapor e produtos dos processos.

### 4.5.3. Consumo de água

Segundo o protocolo agroambiental do setor sucroalcooleiro do estado de São Paulo, a média do consumo de água das usinas sucroalcooleiras é de 1,45 m<sup>3</sup>/tc. Este protocolo é assinado pelas usinas do estado, e o principal objetivo proposto é atingir um consumo inferior a 1 m<sup>3</sup>/tc. Apenas 41% das usinas signatárias satisfazem este indicador (SALAZAR, 2012; TORQUATO, RAMOS, 2012).

No processo de segunda geração a hidrólise enzimática é o processo de maior consumo de água já que é necessária a diluição do substrato. Nos resultados da literatura mostram-se melhores resultados para diluições baixas entre 2 a 5% WIS (CARRASCO et al., 2010), Neste trabalho foi usada uma diluição de 5% WIS na hidrólise enzimática, o que correspondeu a 70% do consumo global de água no processo de obtenção de biobutanol. O consumo de água neste processo alcançou 1,88 t água/tc, o que significa um aumento notável do consumo global da planta com o processo de hidrólise, destacando-se como a causa principal do aumento no consumo de água.

Na Tabela 37 é mostrada uma relação dos principais consumos de água no processo produtivo:

Tabela 37 – Consumo de água na integração dos processos.

<i>Consumo de água</i>	<i>(t água/tc)</i>
Lavagem de cana-de-açúcar	0,005
Embebição na moenda	0,280
Lavagem do lodo na clarificação	0,060
Lavagem da levedura na fermentação	0,194
Lavagem dos gases de fermentação (bioetanol + biobutanol)	0,235
Lavagem da celulose prévia a hidrólise	0,375
Hidrólise de celulose	1,880
<b>Subtotal</b>	<b>3,030</b>
Água produzida nas colunas de destilação	0,041
<b>Total com água de destilação</b>	<b>2,980</b>

#### 4.5.4. Consumo de energia na destilação do licor ABE

A redução do consumo de energia na destilação do licor de ABE é um dos gargalos na obtenção de biobutanol. Os resultados da simulação com 5 colunas de separação, para a destilação de licor de ABE mostram um consumo de 322 GJ/h, o que corresponde a 5,62 GJ/L biobutanol.

Para conseguir uma redução significativa no consumo de energia utilizando os mesmos equipamentos na destilação, foram utilizados três cenários, modificando a operação do sistema (Figura 55).

- a. O cenário zero, parte do suposto de realização da hidrólise enzimática com diluição de 5% WIS (consumo de 8,24 t água/tb), onde o volume total do licor de ABE é conduzido à destilação.
- b. O cenário um, utiliza os mesmos parâmetros do cenário base, com a inserção do sistema de concentração do licor depois da fermentação. Após aumento de 38% da concentração

do licor por evaporação dos gases do licor ABE, ele é enviado ao processo de destilação, ocorrendo redução de 44% no consumo de energia para a separação de biobutanol.

- c. O cenário dois tem uma mudança na diluição durante a hidrólise de celulose, diluindo até 10% WIS, com redução no consumo de água no processo de 52% usando 3,91 t água/tb. Esta mudança representou uma redução no consumo de energia na destilação de 50% em relação ao cenário base. Nos resultados mostrados por Carrasco et al., (2010) uma menor diluição a celulose na faixa de 5 e 15% WIS representa uma redução de 15% na conversão de celulose em glicose no processo de hidrólise enzimática (CARRASCO et al., 2010). As medidas tomadas neste cenário reduzem eficiência de conversão da celulose, porém permite reduzir o consumo de energia na separação dos produtos. Estas duas variáveis, concentração do substrato e consumo de energia continuam sendo um gargalo no processo de conversão do material lignocelulósico.

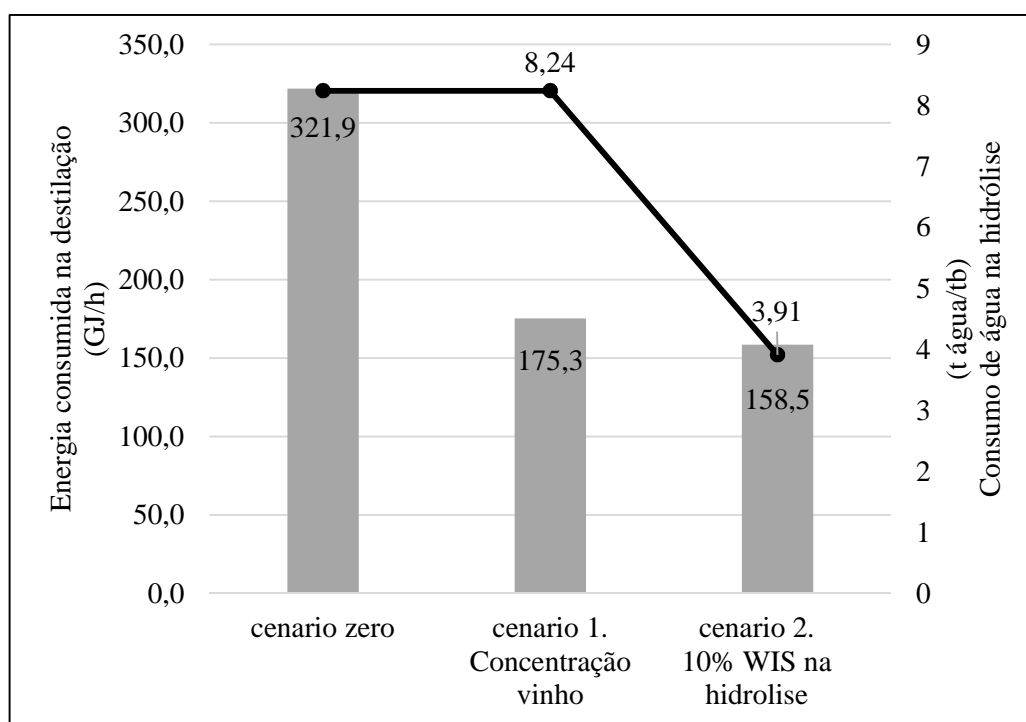


Figura 55 – Consumo de energia na destilação dos três cenários.

Para a análise da biorefinaria com a integração do processo de obtenção de biobutanol serão utilizados os resultados do cenário um. O cenário inclui a concentração do licor ABE depois do processo de fermentação, sem comprometer a conversão dos açúcares em biobutanol, antes de ser enviado ao processo de destilação.

O processo do cenário dois, que inclui uma menor diluição da celulose na hidrólise, ainda apresenta alguns desafios. Um dos gargalos no aumento da concentração do substrato na hidrólise é manter a eficiência de conversão da celulose em glicose numa faixa apropriada para o escalamento do processo. Conseqüentemente, esta medida vai ter um efeito negativo na fermentação pela menor disponibilidade de açúcares fermentáveis. Por enquanto, o aumento da concentração do substrato na hidrólise continua sendo uma oportunidade em cenários futuros para o pré-tratamento da biomassa a ser transformada em biocombustíveis pela rota enzimática.

#### **4.5.5. Uso da energia renovável na produção de biocombustíveis**

A energia consumida neste processo – energia térmica e elétrica – foi produzida *in situ* através do sistema de cogeração. A energia elétrica foi gerada na turbina aproveitando o vapor de alta pressão produzido nas caldeiras. A energia térmica necessária para o processo foi utilizada na troca de calor em cada um dos processos utilizando vapor de baixa pressão. O vapor utilizado como fluido de trabalho na obtenção de energia térmica e elétrica foi produzido nas caldeiras através da combustão dos resíduos do processo. Os resíduos dos processos nas biorefinarias são considerados como uma fonte de energia renovável, devido à sua origem no cultivo e processamento da cana-de-açúcar.

Nesta análise é mostrada quanta energia renovável, representada pela energia térmica do vapor, é consumida em cada um dos processos para a produção de bioetanol e biobutanol. Dado o poder calorífico de cada produto, bioetanol e biobutanol, os resultados da simulação mostraram que para produzir um litro de bioetanol é necessário consumir 21,4 MJ/L de energia térmica, o que corresponde a 1,014 vezes a energia contida no produto. Enquanto isso no processo de obtenção de biobutanol utilizando bagaço como matéria-prima, foram consumidos 54,7 MJ/L de energia térmica, o que corresponde a 2,06 vezes em relação a energia contida neste biocombustível (Figura 56).

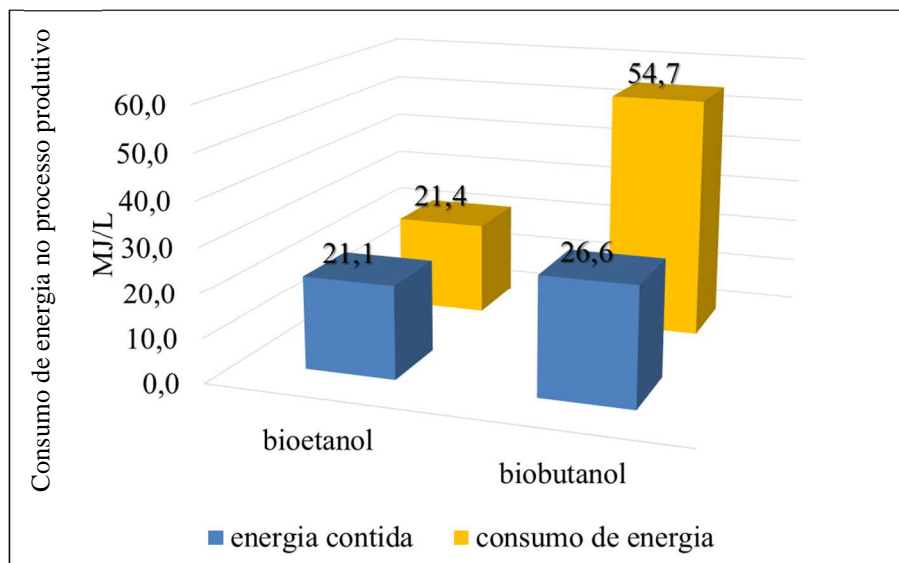


Figura 56 – Relação entre a energia contida nos produtos e energia consumida na produção dos biocombustíveis.

#### 4.6. CENÁRIOS PARA O ANÁLISE DA INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS

Estes cenários foram estabelecidos para avaliar o efeito da integração dos processos na diversificação dos produtos na biorefinaria. O efeito da diversificação dos produtos vai ser avaliado através dos indicadores energéticos. Os dois principais indicadores energéticos neste trabalho são, a eficiência global e a produtividade energética líquida. Após a descrição dos cenários estes dois indicadores são descritos e calculados.

As características básicas dos dois cenários foram determinadas dos insumos da biorefinaria autônoma que processa 500 tc/h e a integração com o processo de produção de biobutanol. O sistema de cogeração foi estabelecido através dos seguintes parâmetros: i) produção de vapor em caldeira de 952 kg/tc, ii) utilização nos dois cenários da mesma turbina com condensação a pressão de 0,14 bar, com eficiência isentrópica de 82% e iii) consumo dos resíduos disponíveis como combustíveis de caldeira em cada cenário.

#### **4.6.1. Cenário 1, Planta convencional**

Este cenário compreende uma usina autônoma convencional para o processamento de cana integrada ao sistema de cogeração. O sistema de cogeração fornece as utilidades do processo produtivo, calor através do vapor de baixa pressão e eletricidade. Esta planta é caracterizada pelos seguintes parâmetros:

- Consumo de água nos processos produtivos de 498 kg/tc. Como a caldeira nos dois cenários será a mesma, neste cenário o consumo de água terá acréscimo de 7% devido à água de reposição na caldeira (CHAVES-RODRIGUES, 2010).
- Consumo de vapor nos processos produtivos de 519 kg/tc.
- Produção de bagaço em torno de 298 kg/tc. Consumo nos filtros de 24 kg/tc e consumo no *start-up* de caldeira de 15 kg/tc. O consumo de bagaço em caldeira será de 220 kg/tc, já que é o resíduo disponível para ser queimado. O restante 63 kg/tc é material residual. Ainda será utilizada a palha disponível 50%, em torno de 70 kg/tc.
- Produção de bioetanol anidro de 78 l/tc e de vinhaça em torno de 624 kg/tc.
- Turbina de condensação com 3 estágios, a primeira extração a pressão de 20 bar para o acionamento mecânico da moenda, a segunda extração a pressão de 2,5 bar pelo aquecimento no processo produtivo e a última extração a pressão de 0,4 bar para o aquecimento da água de reposição.

#### **4.6.2. Cenário 2, Planta integrada**

Este cenário compreende a integração com um processo de segunda geração para a produção de biobutanol numa biorefinaria convencional para o processamento de cana e produção de bioetanol. O sistema de cogeração fornece as utilidades do processo produtivo, calor através do vapor de baixa pressão e eletricidade. Esta planta integrada é caracterizada pelos seguintes parâmetros:

- Consumo de água nos processos produtivos de 3.030 kg/tc.
- Consumo de vapor nos processos produtivos de 951,7 kg/tc.
- Consumo de palha e torta de lignina adicionais como combustível de caldeira. Palha em torno de 70 kg/tc e torta de lignina de 80 kg/tc. (BLUNK, JENKINS, 2000; ZYGARLICHE et al., 2005; QIN, PHIL, 2009; TOMANI, 2009).
- Produção de bagaço de 298 kg/tc. O consumo de bagaço está dividido em: como combustível de caldeira 75 kg/tc, consumo nos filtro 22 kg/tc, consumo no *start-up* de caldeira 16 kg/tc e o restante do bagaço 185 kg/tc como matéria-prima do pré-tratamento para o processo de hidrólise.
- Produção de bioetanol anidro 79,2 l/tc, biobutanol 17 kg/tc, acetona 4,7 kg/tc e de vinhaça 4200 kg/tc.
- Produção de hidrolisado de pentose em torno de 121 kg/tc.
- Turbina de condensação com 4 estágios, a primeira extração a pressão de 20 bar para o acionamento mecânico da moenda, a segunda extração a pressão de 12 bar pelo pré-tratamento do bagaço, a terceira extração a pressão de 2,5 bar pelo aquecimento no processo produtivo e a última extração a pressão de 0,4 bar para o aquecimento da água de reposição.

### **4.6.3. Comparação dos cenários**

Na Tabela 38 mostram-se os principais consumos e rendimento em produtos dos dois cenários avaliados nesta análise:

Tabela 38 – Consumo e produtos para o análise da integração dos processos.

<i>INSUMOS</i>	<i>Cenário 1</i>	<i>Cenário 2</i>
Consumo de água (t/tc)	0,5	3,0
Consumo de vapor no processo (kg/tc)	519,0	951,7
Produção de bagaço (kg/tc)	298,0	298,0
Consumo de bagaço em caldeira (%)	74,0	25,0
Consumo de bagaço em outros processos (%)	13,0	13,0
Consumo de bagaço no pré-tratamento do bagaço (%)	-	62,0
Bagaço excedente disponível (%)	13,0	-
Consumo de palha em caldeira (%)	50,0	50,0
<i>PRODUTOS</i>		
Produção Álcool anidro (l/tc)	78,0	79,2
Produção Biobutanol (l/tc)	-	17,0
Produção Acetona (l/tc)	-	4,7
Hidrolisado de pentose (kg/tc)	-	121,0
Produção de Torta de lignina (kg/tc)	-	176,0
Consumo de Torta de lignina em caldeira (%)	-	45,0
Produção de Vinhaça (m <sup>3</sup> /tc)	0,6	4,2

O consumo de água foi caracterizado pelo aumento devido à água utilizada no processo de hidrólise enzimática de bagaço para a separação da celulose. No cenário 1, correspondente à biorefinaria convencional, o consumo de água é de 526 kg/tc. Quanto ao cenário 2, o processo de hidrólise aumentou o consumo de água em 1,8 t/tc (Figura 57). Devido à restrição de captação de água de 1m<sup>3</sup>/tc, assinado no protocolo agroambiental do estado de São Paulo (SALAZAR, 2012; TORQUATO, RAMOS, 2012) é necessário um trabalho de reutilização dos efluentes de biorefinaria a fim de que a integração dos processos seja uma opção viável para a produção de biocombustíveis (CHAVES-RODRIGUES, 2010).

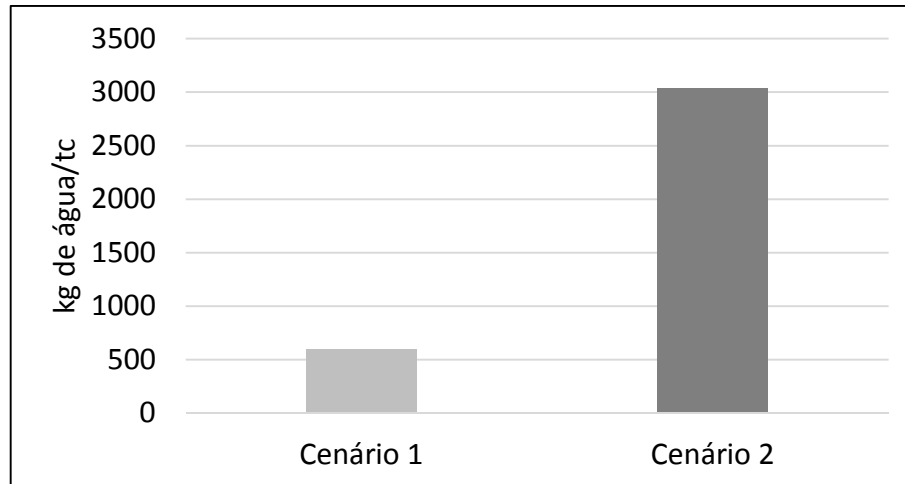


Figura 57 – Consumo médio de água nos cenários avaliados.

O dimensionamento do sistema de cogeração foi estabelecido para fornecer 952 kg/tc de vapor para cada um dos dois cenários. O processo produtivo do cenário 1 consome 519 kg/tc e o restante é utilizado na geração de potência, enquanto, no cenário 2 o processo produtivo consome a totalidade do vapor (Figura 58). Este aumento é consequência do alto requerimento de energia térmica no pré-tratamento do bagaço e na destilação do licor fermentado ABE. Nos resultados da simulação, a energia fornecida com o vapor representou um consumo de 54,7 MJ/L de biobutanol produzido.

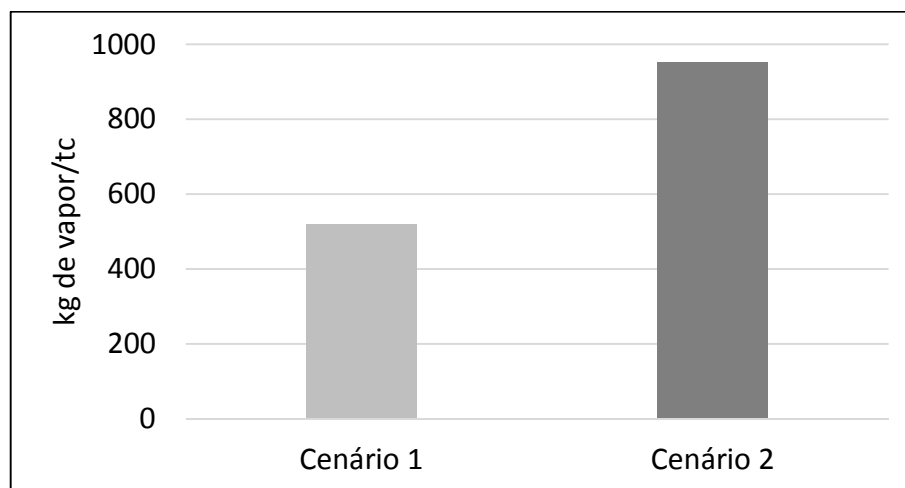


Figura 58 – Consumo médio de vapor nos cenários avaliados.

#### 4.6.4. Indicadores energéticos

Os indicadores energéticos permitem avaliar as melhorias no desempenho pela integração de processos e obtenção de biocombustíveis na comparação dos dois cenários com a cana-de-açúcar como principal matéria-prima para a produção de bioetanol e biobutanol.

A eficiência global ( $\eta$ ) é a relação entre energia nos produtos através da conversão da matéria-prima neste caso a cana-de-açúcar. Consequentemente, uma diversificação dos produtos utilizáveis oferece maior energia útil disponível no processo. O que significa que a integração dos processos para a transformação da matéria-prima visando a utilização dos resíduos produz um aumento na eficiência global do processo.

Para o cálculo da eficiência global dos cenários foi calculada a energia contida em cada um dos produtos derivados da transformação da cana-de-açúcar. Estes indicadores se encontram descritos na Tabela 39 para cada cenário e correspondem a: eletricidade excedente gerada, os biocombustíveis (bioetanol e biobutanol) e os subprodutos tais como a acetona, o bagaço e a torta de lignina.

Tabela 39 – Produtos obtidos em cada cenário para o cálculo da eficiência.

<b>Parâmetros utilizados no cálculo da eficiência global dos cenários</b>	<b>Cenário 1</b>	<b>Cenário 2</b>
Bioetanol anidro (l/tc)	78,0	79,2
Biobutanol (l/tc)	-	17,0
Acetona (l/tc)	-	4,7
Torta de lignina (kg/tc) (45% em massa)	-	80
Bagaço excedente (kg/tc)	39,0	-
Eletricidade gerada (kWh/tc)	174,5	146,5

Estes produtos são derivados da transformação da matéria-prima, neste caso a cana-de-açúcar. A cana é caracterizada pela divisão em três componentes básicos globais, os açúcares em concentração mássica de 150 kg/tc, as fibras dos colmos – o *bagaço* - em concentração mássica de 144 kg/tc e a palha em concentração mássica de 70 kg/tc. Este conjunto de compostos que

conformam a cana tem uma energia primária total de 6.180 MJ/tc (LEAL, 2007), a qual depois do processo de conversão obtém-se a energia secundária útil nos produtos etanol anidro e eletricidade que correspondem a uma eficiência global de apenas 30% (LEAL, 2010).

A eficiência global do cenário 1, para as condições avaliadas, corresponde a 41%, devido ao bioetanol produzido e o maior potencial de eletricidade gerada de 174,5 kWh/tc. Enquanto ao cenário 2, a integração dos processos reflete a maior diversificação dos produtos, bioetanol, biobutanol, acetona, torta de lignina e eletricidade com potencial de geração de 146,5 kWh/c, permitindo o aumento da eficiência de conversão da cana-de-açúcar em produtos, atingindo até 58,2%.

Esta análise reflete como a diversificação dos produtos no processo permite uma maior utilização de energia primária na sua transformação em energia secundária útil.

A Figura 59 mostra um diagrama de *Sankey* com a distribuição da energia primária da cana-de-açúcar e os processos de conversão dos principais produtos. O esquema mostra que os biocombustíveis produzidos, bioetanol e biobutanol representam uma energia secundária útil em torno de 34,4%.

Os subprodutos utilizados para suprir a geração de energia térmica do processo representam uma energia de: torta de lignina em torno de 6,3%, o bagaço para caldeira em 10,5% e palha em 18%. Uma parte da energia convertida em vinhaça (15%) diversos compostos envolvidos que vão ser reutilizados nos cultivos.

A integração dispõe de produtos em menor quantidade: hidrolisado de pentose (em torno de 8%) e a acetona (2,2%). A energia útil disponível nestes produtos pode ser aproveitada em outros processos de conversão não descritos neste trabalho, o que forneceria um aumento positivo na eficiência global da integração dos processos.

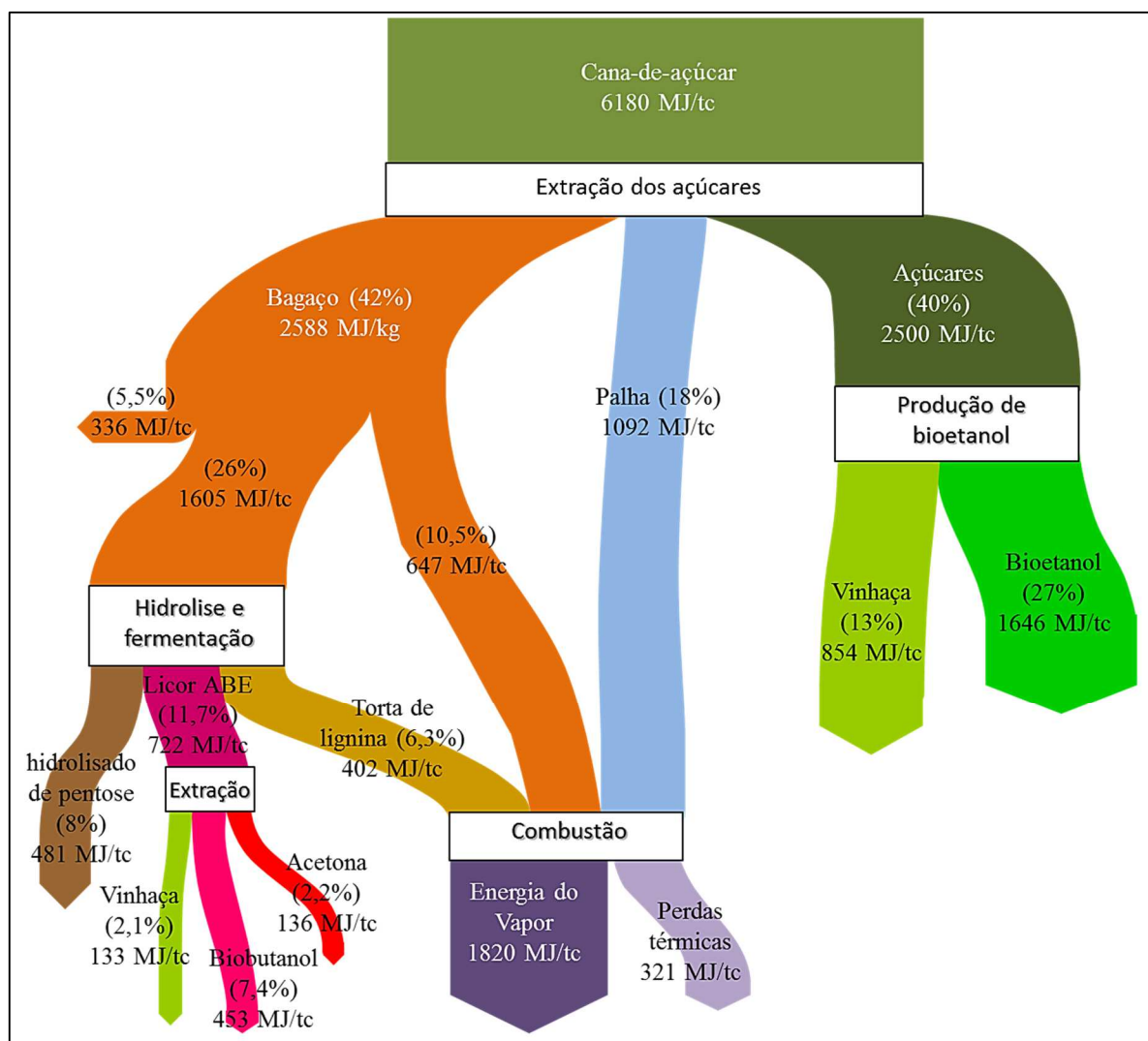


Figura 59 – Diagrama de *Sankey* da conversão da energia primária da cana em energia útil dos produtos.

O segundo indicador (a produtividade energética líquida) considera a quantidade de energia útil que foi transformada da cana-de-açúcar. A energia disponível no cultivo de cana-de-açúcar é calculada em relação à produtividade do cultivo no campo vezes a energia primária da cana-de-açúcar. O parâmetro da produtividade do cultivo é em torno de 68,9 tc/ha (LEAL, 2010) e o parâmetro da energia primária utilizado no cálculo da eficiência global sendo de 6.180 MJ/tc.

O cálculo do indicador de produtividade energética depende da eficiência global do processo. Por esta razão, a produtividade deve ser multiplicada pela eficiência global obtida em cada um dos cenários (Tabela 40).

Tabela 40 – Parâmetros utilizados para o cálculo da produtividade energética.

<b>Energia primária cana-de-açúcar</b>	<b>Produtividade do cultivo</b>	<b>Eficiência global</b>	
		<b>Cenário 1</b>	<b>Cenário 2</b>
6.180 MJ/tc	68,9 tc/ha	41%	58,2%

No cenário 1, uma eficiência global de 41% corresponde a uma produtividade energética líquida de 174 GJ/ha. A integração dos processos no cenário 2, com uma maior eficiência na conversão de energia útil (58,2%) e a utilização de 100% do bagaço como combustível de caldeira e como matéria prima para a produção de biobutanol, permitiu o aumento na produtividade energética do cultivo de cana-de-açúcar para cerca de 248 GJ/tc.

Além da eficiência global nos cenários, a diversificação dos produtos também exerce um aumento na produtividade energética do cultivo de cana-de-açúcar, já que o maior aproveitamento e conversão dos componentes da cana-de-açúcar, permitirá uma maior disponibilidade de energia secundária útil nos produtos.

A Tabela 41 relaciona os principais resultados dos indicadores de energia avaliados nesta análise de cenários.

Tabela 41 – Parâmetros energéticos como resultado da análise em cada um dos cenários.

<b>INDICADORES ENERGÉTICOS</b>	<b>Cenário 1</b>	<b>Cenário 2</b>
Capacidade da caldeira (kg vapor/tc)	952	952
Utilização do bagaço (%)	87	100
Eletricidade consumida no processo (kWh/tc)	16	35
Eletricidade gerada (kWh/tc)	174	146
Eficiência global ( $\eta$ ) (%)	41	58
Produtividade energética líquida por hectare (GJ/ha)	174	248

O cultivo de cana-de-açúcar disponibiliza uma energia de 426 GJ/ha, dos quais 58% são transformados em energia útil nos produtos. Nesta análise os produtos palha e vinhaça, reutilizados nos mesmo cultivo, não são relacionados mas contribuem na qualidade da cana do

ponto de vista de disponibilidade de energia primária. Este trabalho não define a quantidade de energia que destes produtos são reaproveitados no campo, mas mostra a quantidade de energia útil retornada ao cultivo. A energia retornada ao campo da vinhaça é de 15% (em torno de 64 GJ/há).

Outro do produto relacionado na análise, mas não utilizado como parâmetro de cálculo é o hidrolisado de pentose, já que neste trabalho o hidrolisado de pentose é considerado como resíduo e não contribui como energia útil. A energia disponível no hidrolisado foi de 8% (equivalente a 34 GJ/ha). O manuseio e disposição deste resíduo deve ser analisado junto aos efluentes do processo. A possível transformação deste produto por fermentação de pentoses em bioetanol, pode contribuir no futuro próximo ao acréscimo da eficiência da planta.

## 5. CONCLUSÕES

A simulação termodinâmica feita com o *Hysys* da produção de bioetanol e biobutanol na biorefinaria permitiu a estimativa do balanço de massa e energia nas etapas de maior consumo de energia térmica no processo produtivo: pré-tratamento do bagaço e destilação pela obtenção de biobutanol. A análise confirmou o alto consumo térmico de 54,7 MJ/L, pelo tratamento do bagaço e purificação do biobutanol.

O processo de lavagem do substrato pré-tratado e o processo de hidrólise enzimática com diluição de 5% WIS, são caracterizados pela intensiva utilização de água. Dos resultados na integração dos processos, estas duas etapas utilizam 75% do consumo global de água, em torno de 2,25 m<sup>3</sup>/tc, pouco mais de quatro vezes o consumo de uma destilaria autônoma pela produção de bioetanol anidro. É recomendável um intenso trabalho na integração e reutilização dos efluentes, principalmente os produzidos na lavagem.

A simulação da produção de biobutanol mostrou um alto consumo de vapor em torno de 24,5 kg/L de biobutanol. Os dois processos de maior consumo de vapor foram o pré-tratamento com explosão a vapor e a destilação para a purificação do biobutanol. Quanto ao pré-tratamento, é necessário um ajuste adequado na vazão do vapor utilizado através dos dados experimentais pela redução de consumo de energia neste processo. Com a adição da fermentação extrativa ABE para a redução de consumo de energia na destilação, é necessário o aperfeiçoamento da técnica de hidrólise enzimática em concentrações superiores a 5% WIS, o que será refletido em um menor consumo de energia na destilação.

Apesar do alto consumo de água na lavagem do substrato, esta etapa representa um processo fundamental na conversão do material lignocelulósico. O mecanismo de diluição e arraste dos inibidores com um processo separado de lavagem garante uma reduzida presença de inibidores nos processos de hidrólise e fermentação.

A integração dos processos e a diversificação dos produtos levaram a um aumento na eficiência de aproveitamento de até 58% da energia primária da cana-de-açúcar e na produtividade energética por hectare. Os biocombustíveis (bioetanol e biobutanol) representaram 27% e 7% da energia primária da cana com 100% do processamento da matéria-prima.

A diversificação dos produtos extraídos dos açúcares e do bagaço de cana levaram ao aumento da energia útil nos produtos disponíveis e 16% menos de eletricidade gerada em torno de 146 kWh/tc. A integração dos processos representou uma produtividade energética líquida de 248 GJ por cada hectare de cana-de-açúcar cultivada. A integração do processo de produção de biobutanol em uma destilaria autônoma representou um aumento de 20% na utilização da energia contida na matéria-prima.

## **6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Avaliação experimental do pré-tratamento com explosão a vapor catalisada do bagaço a fim de otimizar a vazão de vapor a ser utilizado no processo.
2. Utilização do hidrolisado de pentose como matéria-prima para ser fermentado em bioetanol ou fermentado em biobutanol pela rota não oxidativa dos fosfatos, uma revisão e avaliação experimental das características do metabolismo das pentoses pelo *Clostridium*.
3. Avaliação experimental de maiores concentrações de substrato na hidrólise a fim de reduzir o consumo de energia na separação dos solventes.
4. Avaliação de outros sistemas de separação de inibidores no pré-tratamento e hidrólise de baixo consumo de água.
5. Avaliação de sistemas de separação e recuperação de enzimas na hidrólise enzimática.
6. Avaliação de sistemas de recuperação de solventes de menor consumo energético y menor custo financeiro.
7. Análise termoeconômica da biorefinaria pela produção de bioetanol e biobutanol.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Abril, D., Medina, M., & Abril, A. (2012). Sugar Cane Bagasse prehydrolysis using hot water. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(01), 31–38.
- Allen, C. (2012). *A Guidebook to the Green Economy. United Nations Division for Sustainable Development* (p. 24).
- Alvarez, P., Burken, J. G., Coan, J. D., De-Oliveira, M. E. D., Domingues-Faus, R., Gomez, D. E., ... Smulcer, L. (2010). *Fundamentals of a Sustainable US Biofuels Policy* (p. 138).
- Alvira, P., Tomás-pejó, E., Ballesteros, M., & Negro, M. J. (2010). Technology Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis : A review. *Bioresource Technology*, 101(13), 4851–4861.
- Amorim, H.V. *Fermentação alcoólica: ciência e tecnologia*. (2008). Piracicaba, SP. Fermentec, 448 p.
- Andrietta, S. R. (1994). *Modelagem, simulação e controle de Fermentação alcoólica continua em escala industrial* (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas.
- ANP. (2012). *Indústria dos biocombustíveis: Qualidade do biodiesel. Resolução ANP No. 11.5.2012 – DOU 18.5.2012*. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (p. 10).
- Anselmi, R. (2003) Como extrair mais da cana no processo industrial. *Jornal Cana*, 10.
- Atala, D.I.P. (2004). *Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo de produção de etanol*. (Tese de Doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- Attuch, L. (2007) As usinas do futuro. *Dinheiro Rural*, 33.
- Azzam, M. Pretreatment of cane bagasse with alkaline hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation. *J. Environ. Sci. Health B* 1989, 24 (4), 421–433. (108).
- Bacovsky, D., Ludwiczek, N., Ognissanto, M., & Worgetter, M. (2013). *Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012* (p. 209). Austria.

- Barbosa, C.L.A.; Vaz, R.C.E.; Aparecido, J.R.; Silva, L.E.E. (2010). *Necessidades de P&D na área industrial em vinhaça*. Bioetanol de cana de açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade, Blucher, SP. 619 -638 p.
- Beckwith, P. (2011). Delivering the renewable fuels aspiration: The role of biobutanol. Commercialization strategy and marketing. Butamax, Dupont – BP.
- Bernhardt, H. W. (1994). Dry cleaning of sugarcane - a review. In *Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association* (pp. 91–96). Durban, South Africa: South African Sugar Technologists' Association.
- Bettiga, M., Bengtsson, O., Hahn-Hägerdal, B., & Gorwa-grauslund, M. F. (2009). Arabinose and xylose fermentation by recombinant *Saccharomyces cerevisiae* expressing a fungal pentose utilization pathway. *Microbial Cell Factories*, 8(40), 1–12.
- Black, C. *Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol*. Chemical Engineering Progress, p. 78-85, 1980.
- Blignault, V. M. A. (2010). *Evaluation of Different Process Designs for Biobutanol Production from Sugarcane Molasses* (Dissertação de Mestrado). Department of Process Engineering at the University of Stellenbosch. Stellenbosch, South Africa.
- Blunk, S. L., & Jenkins, B. M. (2000). *Combustion properties of lignin residues from lignocellulose fermentation* (p. 16). Davis, California.
- Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). Lignin biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, 54(1), 519–546. doi:10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938
- BP. (2012). *BP Statistical Review of World Energy* (p. 13).
- Brito, R. P. (1997). *Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração*. (Tese de Doutorado) Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Buckeridge, S.M.; Dos Santos, D.W.; De Souza, P.A. (2010). *As rotas para o etanol celulósico no Brasil*. Bioetanol de cana de açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade, Blucher, SP. 365-380 p.
- Camargo, C.A., Ushima, A.H., Melo, A.M., Paiva, M.E. (1990). *Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (ITP). CAGE – Publicações. SP. Brasil.
- Canilha, L., Santos, V. T. O., Rocha, G. J. M., Almeida e Silva, J. B., Giulietti, M., Silva, S. S., Felipe, M.G. et al. (2011). A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 38(9), 1467–75.
- Carrasco, C., Baudel, H. M., Sendelius, J., Modig, T., Roslander, C., Galbe, M., Lidén, G. (2010). SO<sub>2</sub>-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology*, 46(2), 64–73.

- Carvalho, J. C. M., & Sato, S. (2001). Fermentação Descontinua. In W. Schmidell, U. A. Lima, & E. Aquarone, E. (Eds.), *Biocologia Industrial* (Primeira e.). São Paulo, SP.: Editora Edgard Blucher Ltda.
- Caspeta, L., Buijs, N. A. A., & Nielsen, J. (2013). The role of biofuels in the future energy supply. *Energy & Environmental Science*, 6(4), 1077–1082.
- Cavalcanti, D.A.B. (2005) Moenda x Difusor: Qual o melhor processo de extração? *Revista opiniões*, 6(1), 4.
- CGEE – Centro de Gestão de Estudos Estratégicos. (2007). *Estudo prospectivo de solo, clima e impacto ambiental para o cultivo da cana-de-açúcar e análise técnica/econômica para o uso do etanol como combustível – Etanol Fase 3*. Campinas: Nipe/Unicamp e Centro de Gestão de Estudos Estratégicos.
- Chandra, R. P., Bura, R., Mabee, W. E., Berlin, A., Pan, X., & Saddler, J. N. (2007). Substrate Pretreatment: The Key to Effective Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosics? In L. Olsson (Ed.), *Biofuels* (New York., Vol. 108, pp. 67–93). Springer Berlin Heidelberg.
- Chang, V.S., Nagwani, M., Holtzapple, M.T., (1998). Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 74, 135–159.
- Chaves-Rodriguez, M. F. (2010). *Uso de água na produção de etanol de cana de açúcar*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Campinas UNICAMP.
- Chaves-Rodriguez, M. F., & Nebra, S. A. (2010). Assessing GHG emissions, ecological footprint and water linkage of different fuels. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 9252–9257.
- Chen, J. (1993). *Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemist*. (12th ed.). New York, United State of America: Wiley.
- Cheng, Y.-S., Zheng, Y., Yu, C. W., Dooley, T. M., Jenkins, B. M., & VanderGheynst, J. S. (2010). Evaluation of High Solids Alkaline Pretreatment of Rice Straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 162(6), 1768–1784.
- Cherry, J. R., & Fidantsef, A. L. (2003). Directed evolution of industrial enzymes: an update. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(4), 438–443.
- Choi, S., Lee, J., Jang, Y.-S., Park, J., Lee, S., & Kim, I. (2012). Effects of nutritional enrichment on the production of acetone-butanol-ethanol (ABE) by *Clostridium acetobutylicum*. *Journal of Microbiology*, 50(6), 1063–1066.
- Converse, A. O., & Grethlein, H. E. (1987). On the use of an adsorption model to represent the effect of steam explosion pretreatment on the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substance. *Enzyme and Microbial Technology*, 9(1), 79–82.
- COPERSUCAR (1989). *Curso Básico sobre Tratamento do Caldo*. Piracicaba.

- COPERSUCAR. (1987). *Apostila do curso de Engenharia açucareira: Processo de Fabricação de Açúcar, parte I*. Piracicaba.
- CGEE, (2009). *Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil* (p. 538). Campinas, Brazil: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE).
- Cortez, L.A.B.; Brossard, P.L.E. (1997). *Experiences on vinasse disposal – parte 3: Combustion on vinasse #6 Fuel Oil emulsions*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 14(1) 9-18.
- Da Silva, A. S., Inoue, H., Endo, T., Yano, S., & Bon, E. P. S. (2010). Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource technology*, 101(19), 7402–7409.
- Da Silva, M. A. S., Griebeler, N. P., & Borges, L. C. (2007). Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 11(1), 108–114.
- Da Silveira, D. S. D., Camelo, A. C., Cristina, K., Pedro, R. K. C., Carlos, L. C., & Pereira Jr, N. (2010). Ethanol Production from Sugarcane Bagasse by *Zymomonas mobilis* Using Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF) Process. *Appl Biochem Biotechnol*, 161(1), 93–105.
- De Oliveira, F. M. V. (2010). *Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana* (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Paulo - Escola de engenharia de Lorena.
- De Vries, S. C., Giller, K. E., van Ittersum, M. K., & van de Ven, G. W. J. (2010). Resource use efficiency and environmental performance of nine major biofuel crops, processed by first-generation conversion techniques. *Biomass and Bioenergy*.
- Dekker, R. F. H. (1986). Kinetic, Inhibition, and Stability properties of a Commercial B-D-Glucosidase (Cellobiase) Preparation from *Aspergillus niger* and Its Suitability in the Hydrolysis of Lignocellulose. *Biotechnology and bioengineering*, 28(1), 1438–1442.
- Demirbas, A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88(1), 17–28.
- Dias, M. O. S (2008). *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* (Tese de Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- Dias, M. O. S., Junqueira, T. L., Cavalett, O., Cunha, M. P., Jesus, C. D. F., Mantelatto, P. E., ... Bonomi, A. (2013). Cogeneration in integrated first and second generation ethanol from sugarcane. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(8), 1411–1417.
- Dogaris, I., Karapati, S., Mamma, D., Kalogeris, E., & Kekos, D. (2009). Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production. *Bioresource technology*, 100(24), 6543–9.

- Doherty, M. F., & Malone, M. F. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems* (p. 383). New York, United State of America: McGraw-Hill.
- Dos Santos, A. M. (2008). Fermentação alcoólica com levedura imobilizada em colmos de bambu e em fibra de coco (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Alagoas.
- Dürre, P. (2011). Fermentative production of butanol--the academic perspective. *Current opinion in biotechnology*, 22(3), 331–6.
- EEA. (2007). *Estimating the environmentally compatible bioenergy potential from agriculture*. (EEA, Ed.). Publications of the European Communities.
- Elbehri, A., Segerstedt, A., & Liu, P. (2013). *Biofuels and the sustainability challenge: A global assesment of sustainability issues, trends and policies for biofuels and related feedstocks* (p. 188). Rome, Italy.
- Elia, N.A.; Nakahodo, T. (1995). *Caracterização físico-química da vinhaça – projeto n. 9500278*. Relatório técnico da seção de tecnologia de tratamento de água do centro de tecnologia Coopersucar, Piracicaba. 26 p.
- Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Santos, V. A., & Renó, M. L. (2011). Cogeneration options for improving the competitiveness of a cane-based ethanol plant in Brazil. *International Sugar Journal*, 113(0000), 56–62.
- Ezeji, T. C., Qureshi, N., & Blaschek, H. P. (2004a). Acetone butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 653–658.
- Ezeji, T., Qureshi, N. & Blaschek, H.P. (2007), Butanol production from agricultural residues: Impact of degradation products on *Clostridium beijerinckii* growth and butanol fermentation. *Biotechnol. Bioeng.* 97(1), 1460–1469
- Ezeji, T.C, Qureshi, N. & Blaschek, H.P. (2004b). Butanol fermentation research: upstream and downstream manipulations. *Chem Rec.* 4(1), 305–14.
- Facciotti, M. C. R. (2001). Fermentação contínua. In W. Schmidell, U. A. Lima, & E. Aquarone (Eds.), *Biotecnologia Industrial* (Primeira e.). São Paulo, SP.: Editora Edgard Blucher Ltda.
- FAO. (2007). A review of the current state of bioenergy development in G8 + 5 countries. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*.
- Fischer, G. (2012). *Renewable energy progress and biofuels sustainability* (pp. 1–599).
- Formanek, J., Mackie, R., & Blaschek, H. (1997). Enhanced Butanol Production by *Clostridium beijerinckii* BA101 Grown in Semidefined P2 Medium Containing 6 Percent Maltodextrin or Glucose. *Appl. Envir. Microbiol.* 63(6), 2306–2310.

- Franco, T. T., & Garzon, C. S. L. (2010). Novas possibilidades de negócios do setor sucroalcooleiro: Alcoolquímica e biorefinaria. In CGEE (Ed.), *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 761–772). Sao Paulo, SP.: Blucher.
- Galbe, M., & Zacchi, G. (2012). Pretreatment : The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 46, 70–78.
- Gani, A., & Naruse, I. (2007). Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*, 32, 649–661.
- Gapes, J. R. (2000). The economics of acetone-butanol fermentation: theoretical and market considerations. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, 2, 27–32.
- García, V., Pääkilä, J., Ojamo, H., Muurinen, E., & Keiski, R. L. (2011). Challenges in biobutanol production : How to improve the efficiency ? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 964–980.
- Genencor. (2009). *Accellerase 1500 Cellulase Enzyme Complex for Lignocellulosic Biomass Hydrolysis* (p. 2). Rochester, NY.
- Goel, S. C., & Ramachandran, K. B. (1983). Comparison of the rates of enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw and bagasse with celluloses. *Enzyme and Microbial Technology*, 5(1), 281–284.
- Gongping, L., Dan, H., Wang, W., & Fenjuan, X. (2011). Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane / Ceramic Composite Membrane \*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(1), 40–44.
- González, A. M., García, A., & Labidi, J. (2010). Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 113–120.
- Green, E. M. (2008). Fermentative production of butanol — the industrial perspective. *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 337–343.
- Gurram, R. N., Datta, S., Lin, Y. J., Snyder, S. W., & Menkhaus, T. J. (2011). Removal of enzymatic and fermentation inhibitory compounds from biomass slurries for enhanced biorefinery process efficiencies. *Bioresource Technology*, 102(1), 7850–7859.
- Haghighi Mood, S., Hossein Golfeshan, A., Tabatabaei, M., Salehi Jouzani, G., Najafi, G. H., Gholami, M., & Ardjmand, M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27(0), 77–93.
- Hahn-Hägerdal, B., Jepsson, H., Skoog, K., & Prior, B. A. (1994). Biochemistry and physiology of xylose fermentation by yeast. *Enzyme and Microbial Technology*, 16, 933–943.
- Hassuani, S. J., Leal, M. R. L. V., & Macedo, I. C. (2005). *Biomass power generation: Sugarcane bagasse and trash*. (A. C. Fernandes, Ed.) (Primeira e., p. 216). Piracicaba, Sao

Paulo: Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento - PNUD-. Centro de Tecnologia Canavieira - CTC-.

- Heap, J. T., Kuehne, S. A., Ehsaan, M., Cartman, S. T., Cooksley, C. M., Scott, J. C., & Minton, N. P. (2010). The ClosTron: Mutagenesis in *Clostridium* refined and streamlined. *Journal of Microbiological Methods*, 80, 49–55.
- Heitmann, S., Krings, J., Kreis, P., Lennert, A., Pitner, W. R., Górak, A., & Schulte, M. M. (2012). Recovery of n-butanol using ionic liquid-based pervaporation membranes. *Separation and Purification Technology*, 97(1), 108–114.
- Helle, S. S., Murray, A., Lam, J., Cameron, D. R., & Duff, S. J. B. (2004). Xylose fermentation by genetically modified *Saccharomyces cerevisiae* 259ST in spent sulfite liquor. *Bioresource technology*, 92, 163–171.
- Ho, H. S., Lan, M. N., & Koo, Y. (2010). Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid – liquid extraction. *Process Biochemistry*, 45(12), 1899–1903.
- Hoekstra, R. G. (1995). Energy consequences of diffusion versus milling. In *Proceedings of The SouthAfrican Sugar Technologists' Association* (pp. 205–207). Durban, South Africa: SouthAfrican Sugar Technologists' Association.
- Hoover, S. R., & Porges, N. (1952). Assimilation of Dairy Wastes by Activated Sludge: II. The Equation of Synthesis and Rate of Oxygen Utilization. *Sewage and Industrial Wastes*, 24(3), 306–312.
- House of Commons (2008). *Are biofuels sustainable?* (Vol. I, p. 41). London, UK.
- Huang, H.-J. et al. (2008). *A review of separation technologies in current and future biorefineries*. *Separation and Purification Technology*, v. 62, n. 1, p. 1-21.
- Hugot, E. (1976). *Manual para Ingenieros Azucareros*. 4 ed. Mexico, Compañía Editorial Continental. Pp. 803.
- Hugot, E. (1986). *Handbook of cane sugar engineering*. (G. H. Jenkins, Ed.) (Third Edit., p. 1155). New York, United State of America: Elsevier Science Publishers B.V.
- Imic, S. (2012). *Peneiras vibratórias horizontais* (p. 2). Belo Horizonte, MG.
- IPT. (1990). *Manual de Recomendações: Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e Álcool*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo. 796p.
- Ito, V. M. (2002). *Otimização de colunas de destilação complexas*. (Dissertação de Mestrado) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Jang, Y.-S., Lee, J., Malaviya, A., Seung, D. Y., Cho, J. H. and Lee, S. Y. (2012), Butanol production from renewable biomass: Rediscovery of metabolic pathways and metabolic engineering. *Biotechnology Journal*, 7: 186–198.

- Jay, J. M. (2000). *Modern food microbiology* (6th edition, p. 625). Gaithersburg, Maryland: An Aspen publication.
- Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C. F., & Ji, J. (2011). Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(8), 4080–4106.
- Jørgensen, H., Kristensen, J. B., & Felby, C. (2007). Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, *1*(1), 119–134.
- Kaar, W. E., Gutierrez, C. V., & Kinoshita, C. M. (1998). Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, *14*(3), 277–287.
- Kim, S., & Holtzapfle, M. T. (2005). Lime pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresource technology*, *96*(18), 1994–2006.
- King, D., & Williams, A. (2010). *The future of Industrial Biorefineries* (p. 40). Cologne, Switzerland.
- Kokta, B. V., & Ahmed, A. (1998). Steam Explosion Pulping. In R. A. Young & M. Akhtar (Eds.), *Environmentally Friendly Technologies for the pulp and paper Industry* (pp. 191–214). New York, United State of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Komioti, N., Maniatis, K., Tolmie, J., & Tondeur, J. (2008). Time-enabled Mapping and Dissemination Tool for Biofuels Projects - BIOMAP. *European Commission through the 7th Framework Programme*. Retrieved from <http://www.eu-biomap.net/index-1.html>
- Kumar, M., & Gayen, K. (2012). Developments in biobutanol production: New insights. *Applied Energy*, *88*(6), 1999–2012.
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *48*(8), 3713–3729.
- Kupiainen, L., Ahola, J., & Tanskanen, J. (2011). Kinetics of glucose decomposition in formic acid. *Chemical Engineering Research and Design*, *89*(12), 2706–2713.
- Lageveld, H., Sanders, J., & Meeusen, M. (2010). *The Biobased Economy: Biofuels, Materials and Chemicals in the Post-oil Era* (p. 416). London, Sterling, VA: Earthscan.
- Larsen, J., & Jeppesen, M. D. (2011, October 13). Rapid and low cost enzymatic full conversion of lignocellulosic biomass. Denmark: Google Patents.
- Le Blanc, D., Liu, W., O'connor, D., & Zubcevic, I. (2012). *Rio + 20 working papers Issue 1 : Development cooperation in the light of sustainable development and the SDGs : Preliminary exploration of the issues Division for Sustainable Development, UNDESA*. United Nations Division for Sustainable Development, (1).

- Leal, M. R. L. V. (2007). *The potential of sugarcane as an energy source. In XXVI International Society of Sugarcane Technologists Congress (pp. 23–34). Durban, South Africa.*
- Leal, M. R. L. V. (2010). Cana energia. In CGEE (Ed.), *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 751–760). São Paulo, SP.: Blucher.
- Leal, M. R. L. V. (2010). Evolução tecnológica do processamento da cana-de-açúcar para etanol e energia elétrica. In CGEE (Ed.), *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 458–467). Sao Paulo, SP.: Blucher.
- Leal, M. R. L. V., Cortez, L. A. B., Felipe, M. das G. de A., Bonomi, A., & Magalhaes, P. S. G. (2010). Contextualização e premissas para o Roadmapping tecnológico para o etanol. In CGEE (Ed.), *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 863–882). Sao Paulo, SP.: Blucher.
- Lee, J. (1997). Distillation Basics. *School of Chemical Engineering and Advanced Materials, Newcastle University, UK.* Tomado de: <http://lorien.ncl.ac.uk/ming/distil/dist-tut.htm>.
- Lima, U. A., Basso, L. C., & Amorim, H. V. (2001). Produção de etanol. In U. A. Lima, E. Aquarone, & W. Borzani (Eds.), *Biotecnologia Industrial - Processos fermentativos e enzimáticos* (Primeira e.). São Paulo, SP.: Editora Edgard Blucher Ltda.
- Linero, F. A. B., & Lamonica, H. M. (2005). Integração BIG/GT-Usina. Geração de energia por biomassa: bagaço e palha de cana. In *Seminário alternativas energéticas a partir de cana de açúcar*. Piracicaba, São Paulo: CTC - Centro de tecnologia canavieira.
- Liu, J., Fan, L. T., Seib, P., Friedler, F., & Bertok, B. (2004). Downstream process synthesis for biochemical production of butanol, ethanol, and acetone from grains: generation of optimal and near-optimal flowsheets with conventional operating units. *Biotechnology progress*, 20(5), 1518–27.
- Long, S., Jones, D. T., & Woods, D. R. (1984). Initiation of solvent production, clostridial stage and endospore formation in clostridium acetobutylicum P262. *Applied microbiology and biotechnology*, 20(1), 256–261.
- Lu, Y., Yang, B., Gregg, D., Saddler, J. N., & Mansfield, S. D. (2002). Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. *Applied biochemistry and biotechnology*, 98-100, 641–54.
- Lütke-Eversloh, T., & Bahl, H. (2011). Metabolic engineering of Clostridium acetobutylicum: recent advances to improve butanol production. *Current opinion in biotechnology*, 22(5), 634–47.
- Luyben, W. L., & Chien, I.-L. (2010). *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes* (p. 473). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Magro, J.A. (2007). Vinhaça e seus efeitos no solo e na planta. Projeto de políticas públicas Fapesp. Realizado em 10/10/2007, na FCAV/Unesp – Campus de Jaboticabal. Disponível: <[www.apta.sp.gov.br/cana/workshop.php](http://www.apta.sp.gov.br/cana/workshop.php)>.

- Mancera, A. C. (2004). *Pervaporation Overview: membrane separations* (Tese de Doutorado). Universitat Riva i Virgili. Tarragona, Espanha.
- MAPA. (2013). *Anuário Estatístico da Agro-energia 2013*. (A. de C. Social, Ed.) (Departamento de Cana-de-açúcar e Agro-energia.). Brasília, Brasil: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Secretaria de Produção e Agro-energia.
- Marcotullio G., The chemistry and technology of furfural production in modern lignocellulose-feedstock biorefineries, PhD thesis, Delft University of Technology, 19-12-2011.
- Mariano, A. P., Dias, M. O. S., Junqueira, T. L., Cunha, M. P., Bonomi, A., & Filho, R. M. (2013). Butanol production in a first-generation Brazilian sugarcane biorefinery: technical aspects and economics of Greenfield projects. *Bioresource technology*, 135, 316–23.
- Mariano, A. P., Keshtkar, M. J., Atala, D. I. P., Maugeri Filho, F., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R., & Stuart, P. (2011). Energy Requirements for Butanol Recovery Using the Flash Fermentation Technology. *Energy & Fuels*, 25(5), 2347–2355.
- Markevičius, A., Katinas, V., Perednis, E., & Tamašauskienė, M. (2010). Trends and sustainability criteria of the production and use of liquid biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 3226–3231.
- Mathews, J. A., Tan, H., Moore, M. J. B., & Bell, G. (2011). A conceptual lignocellulosic “feed+fuel” biorefinery and its application to the linked biofuel and cattle raising industries in Brazil. *Energy Policy*, 39(9), 4932–4938.
- Matiazzo, M.E, Gloria, N.A. (1985). *Efeito da vinhaça na acidez do solo*. Stab – Açúcar, Álcool e subprodutos, Piracicaba, SP, v.4, n.2, p. 35-40.
- Menon, V., & Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 522–550.
- Mosier, N. S., Ladisch, C. M., & Ladisch, M. R. (2002). Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. *Biotechnology and bioengineering*, 79(6), 610–8.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 96, 673–686.
- Moura, A. G., & Medeiros, J. R. (2008). Applying consistent technology for fuel ethanol production. *Sugar Tech*, 10(1), 20–24.
- Moura, A. G., Castillo, E. F., Palacio, J. C. E., Reno, M. L. G., Lora, E. E. S., & Venteruni, O. J. (2012). Biocombustíveis de primeira geração - bioetanol pela rota convencional. In *Biocombustíveis* (Primeira e., pp. 359–409). Rio de Janeiro, Brasil: Interciência.

- Nazato, C., Silva, D. F. C., Ferraz, S. C. U., & Harder, M. N. C. (2013). Moenda x difusor: diferentes pontos de vista sobre o assunto. *Bioenergia em revista: Diálogos*, 1(4), 129–139.
- Neto, A. E., Shintaku, A., Pio, A. A. B., Conde, A. J., Giannetti, F., & Donzelli, J. L. (2009). *Manual de Conservação de reuso de agua na agroindustria sucroenergética* (p. 294). Brasilia, Brasil.
- Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 52–68.
- Nogueira, L. A. H. (2008). *Bioetanol de cana de açúcar energia para o desenvolvimento sustentável* (Primeira. pp. 1–316). Rio de Janeiro, Brasil: BNDES e CGEE.
- Novozymes. (2010). *Cellic® CTec2 and HTec2 - Enzymes for hydrolysis of lignocellulosic materials* (pp. 1–9). København, Denmark.
- Nyko, D., Faria Garcia, J. L., Yabe Milanez, A., & Brollo Dunham, F. (2010). *A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada*. Biocombustíveis (pp. 5–48). BNDES Setorial.
- Oliva, J., Sáez, F., Ballesteros, I., González, A., Negro, M., Manzanares, P., & Ballesteros, M. (2003). Effect of lignocellulosic degradation compounds from steam explosion pretreatment on ethanol fermentation by thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105(1-3), 141–153.
- Olsson, L. *Advance in biochemical Engineering/Biotechnology: Biofuels*. Springer, v.108.
- Paiva, M.A.S., & Chern, C.C. (1987). *Otimização energética de sistemas de evaporação através de simulação matemática de evaporadores de múltiplo efeito*. São Paulo, IPT. (IPT, relatório No. 25.591).
- Palacio, J. C. E. (2010). *Análise Termoeconômica Integrada das Plantas de Cogeração e Etanol em uma Destilaria Autônoma* (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI.
- Palacio, J. C. E., Silva Lora, E. E., Venturini, O. J., & Almazán del Olmo, O. (2012). Biocombustíveis, meio ambiente, tecnologia e segurança alimentar. In E. E. Silva Lora & O. J. Venturini (Eds.), *Biocombustíveis* (Primeira e., pp. 1–46). São Paulo, SP.: Editora Interciência.
- Palacios-bereche, R. (2011). *Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir de biomassa de cana-de-açúcar* (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.
- Palmqvist, B., Wiman, M., & Lidén, G. (2011). Effect of mixing on enzymatic hydrolysis of steam-pretreated spruce: a quantitative analysis of conversion and power consumption. *Biotechnology for biofuels*, 4(1), 1-10.

- Parés, R., & Juárez, A. (1997). *Bioquímica de los microorganismos* (Primera, E., p. 381). Barcelona, España.: Reverte S.A.
- Penatti, C.P.; Forti, J.A. (1997). *Doses de vinhaça versus doses de nitrogênio em cana de açúcar*. VII Seminário de tecnologia agrônômica. Piracicaba. Disponível: <[www.apta.sp.gov.br/cana/workshop.php](http://www.apta.sp.gov.br/cana/workshop.php)>.
- Perozin, D. (2003). *Modelagem termodinâmica de soluções aquosas de Açúcares* (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Pessoa, A., Mancilha, I. M., & Sato, S. (1997). Acid Hydrolysis of hemicellulose from sugarcane. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 14(3), 1–8.
- Pinto, C.P. (1999). *Tecnologia de biodigestão anaeróbia de vinhaça e desenvolvimento sustentável*. (Dissertação de Mestrado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp.
- Playne, M.J., (1984). Increased digestibility of bagasse by pretreatment with alkalis and steam explosion. *Biotechnology and Bioengineering* 26 (5), 426–433.
- Porto, M. L. (2005). *Modelagem de processo industrial de fermentação alcoólica continua com reatores de mistura ligados em série* (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.
- Pricemaq, S. (2011). *Peneiras vibratórias* (p. 4). Taipas, SP. Tomado de: <http://www.pricemaq.com.br>
- Qin, C., & Phil, D. (2009). Lignin as alternative renewable fuel. *The alternative energy eMagazine*, 1(3).
- Quiroz, R. E., & Folch, J. L. (2013). Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars. In A. K. Chandel & S. Silvério (Eds.), *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization* (p. 275). In Tech.
- Qureshi, N., & Maddox, I. S. (1995). Continuous Production of Acetone-Butanol-Ethanol Using Immobilized Cells of *Clostridium acetobutylicum* and integration with product removal by liquid-liquid extraction. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 80(2), 185–189.
- Qureshi, N., Hughes, S., Maddox, I. S., & Cotta, M. A. (2005). Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 27, 215–222.
- Qureshi, N., Meagher, M. M., Huang, J., & Hutkins, R. W. (2001). Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite-silicone composite membrane from fed-batch reactor of *Clostridium acetobutylicum*. *JMemSci*, 187, 93–102.

- Qureshi, N., Schiripsem, J., Lienharde, J. & Blaschek, H.P. (2000). Continuous solvent production by *Clostridium beijerinckii* BA101 immobilized by adsorption onto brick. *World J Microbiol Biotechnol.* 16(1), 377–82.
- Rabelo, S. C., Carrere, H., Filho, R. M., & Costa, A. C. (2011). Bioresource Technology Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 102(17), 7887–7895.
- Ranjan, A., & Moholkar, V. S. (2012). Biobutanol: science, engineering, and economics. *International Journal of Energy Research*, 36(3), 277–323.
- Ransom-Jones E, Jones D, McCarthy A, McDonald J. (2012). The Fibrobacteres: an important phylum of cellulose-degrading bacteria. *Microb Ecol* 63(2):267-81.
- Rocha, G. J. de M., Martin, C., Soares, I. B., Maior, A. M. S., Baudel, H. M., Augusto, C., & De Abreu, C. A. M. (2010). Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 663–670.
- Rocha, M. H. (2009). *Uso da análise do ciclo de vida para a comparação do desempenho ambiental de quatro alternativas para tratamento da vinhaça* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI.
- Rossell, C. E. V. (2006). Qualidade da matéria-prima. In *I workshop Tecnológico sobre produção de Etanol* (p. 14). Lorena, SP.
- Saad, M. B. W., Oliveira, L. R. M., Cândido, R. G., Quintana, G., Rocha, G. J. M., & Gonçalves, a. R. (2008). Preliminary studies on fungal treatment of sugarcane straw for organosolv pulping. *Enzyme and Microbial Technology*, 43(2), 220–225.
- Saavedra, F.; Karacsonyi, Š.; Alfordi, J. (1988) *Studies of the polysaccharides of sugar cane (Saccharum officinarum): structural features of the water-insoluble D-xylans*. *Carbohydrate Res.* 180, 61-71.
- Salazar, K. J. M. (2012). *Uso de água e análise exergética na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir de cana de açúcar* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Campinas, UNICAMP.
- Scandiffio, M. I. G. (2005) *Análise prospectiva do álcool combustível no Brasil – Cenários 2004–2024* (Tese de Doutorado). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
- Seabra, J. E. A. (2010). Opções tecnológicas para as futuras biorefinarias de cana. In CGEE (Ed.), *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 773–784). Sao Paulo, SP.: Blucher.
- Sendelius, J. (2005). *Steam Pretreatment Optimization for Sugarcane Bagasse in Bioethanol Production* (Dissertação de Mestrado). Lund Institute of Technology, Lund University.

- Shaheen R, Shirley M, Jones DT. 2000. Comparative fermentation studies of industrial strains belonging to four species of solvent-producing clostridia. *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 2:115–124
- Shen, F., Saddler, J. N., Liu, R., Lin, L., Deng, S., Zhang, Y., Li, Y. (2011). Evaluation of steam pretreatment on sweet sorghum bagasse for enzymatic hydrolysis and bioethanol production. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1542–1548.
- Siddhartha, G. (1998). *Thermal data for natural and synthetic fuels*. (First edition. pp. 253). Mines Golden, Colorado, United States of America: Library of the Congress.
- Silva Lora, E. E., Almazan del Olmo, O., & Vargas Nuncira, D. L. (2012). Biobutanol: La marcha hacia el futuro de los biocombustibles. *Revista de la Asociación de Técnicos Azucareros de Cuba*, 73(2), 33–36.
- Silva, S. S., Matos, Z. R., & Carvalho, W. (2005). Effects of sulfuric acid loading and residence time on the composition of sugarcane bagasse hydrolysate and its use as a source of xylose for xylitol bioproduction. *Biotechnology progress*, 21(5), 1449–52.
- Sims, R. E. H., Mabee, W., Saddler, J. N., & Taylor, M. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101, 1570–1580.
- Soares, I. B., Travassos, J. a., Baudel, H. M., Benachour, M., & Abreu, C. a. M. (2011). Effects of washing, milling and loading enzymes on the enzymatic hydrolysis of a steam pretreated sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 33(3), 670–675.
- Sonnenberg, A., Baars, J., & Hendrickx, P. (2008). *IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery* (p. 28). Wageningen, Netherlands.
- Star-COLIBRI. (2011). *Joint European Biorefinery Vision for 2030* (p. 54). European Union.
- Strachman, E., & Pupin, G. M. (2011). *The Brazilian sugar and alcohol sector: evolution, productive, chain and innovations*. *CEPAL Review*, 103, 167–186.
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. *Bioresource technology*, 83, 1–11.
- Swana, J., Yang, Y., Behnam, M., & Thompson, R. (2011). Bioresource Technology An analysis of net energy production and feedstock availability for biobutanol and bioethanol. *Bioresource Technology*, 102(2), 2112–2117.
- Szwaja, S., & Naber, J. D. (2010). Combustion of n-butanol in a spark-ignition IC engine. *Fuel*, 89(7), 1573–1582.
- Tengborg, C., Galbe, M., & Zacchi, G. (2001). Reduced inhibition of enzymatic hydrolysis of steam-pretreated softwood, 28, 835–844.
- Tham, M. T. (1997). Distillation. *School of Chemical Engineering and Advanced Materials, Newcastle University, UK*. Tomado de: <http://lorien.ncl.ac.uk/ming/distil/distil0.htm>

- Tomani, P. E. R. (2010). The lignoboost process. *Cellulose chemistry and technology*, 44(1-3), 53–58.
- Torquato, S. A., & Ramos, R. C. (2012). Protocolo Agroambiental do setor sucroalcooleiro paulista: ações visando à preservação ambiental. *Análise e Indicadores de Agroenergia*, 7(6), 1.
- Tucker, M., Kim, K., Newman, M., & Nguyen, Q. (2003). Effects of temperature and moisture on dilute-acid steam explosion pretreatment of corn stover and cellulase enzyme digestibility. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105(1-3), 165–177.
- Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2010). Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology*, 153(3), 895–905.
- Varga, E., Szengyel, Z., & Réczey, K. (2002). Chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 98-100(1-9), 73–87.
- Vasconcelos, C. J. G. (1999). *Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais*. (Dissertação Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Volpe, P. L. O. (1997). Estudo da fermentação alcoólica de soluções diluídas de diferentes açúcares utilizando micro-calorimetria de fluxo. *Química Nova*, 20(5), 528–534.
- Walter, A., Dolzan, P., Quilodran, O., Garcia, J., Da Silva, C., Piacente, F., & Segerstedt, A. (2008). *A Sustainability Analysis of the Brazilian Ethanol* (p. 167). Campinas, Brazil.
- Whitman, W. B. (2009). *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology - The Firmicutes*. (P. De Vos, G. M. Garrity, D. Jones, N. R. Krieg, W. Ludwig, F. A. Rainey, ... W. B. Whitman, Eds.) (Second edi., p. 1450). Athens, Georgia, USA: Springer.
- Wienese, A. (1995). A milling review. In *Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association* (pp. 192–195). Durban, South Africa: South African Sugar Technologists' Association.
- Wooley, R. J., & Putsche, V. (1996). *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components* (p. 36). Golden, CO.
- Yang, B., & Wyman, C. E. (2008). Pretreatment : the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2, 26–40.
- Yang, X., Tsai, G., & Tsao, G. T. (1994). Enhancement of in situ adsorption on the acetone-butanol fermentation by *Clostridium acetobutylicum*. *Cultures*, 4, 81–92.
- Yuan, J. S., Tiller, K. H., Al-Ahmad, H., Stewart, N. R., & Stewart, C. N. (2008). *Plants to power: bioenergy to fuel the future*. *Trends in plant science*, 13(8), 421–9.

- Yuan, L. I. U., & Hui-feng, X. U. E. (2012). OXO Market Supply and Demand Forecast & Investment Economic Analysis. *Finance Research*, 1(2), 1–7.
- Zhang, J., Ma, X., Yu, J., Zhang, X., & Tan, T. (2011). The effects of four different pretreatments on enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse. *Bioresource technology*, 102(6), 4585–9.
- Zhao, H., Chockalingam, K., & Chen, Z. (2002). Directed evolution of enzymes and pathways for industrial biocatalysis. *Current opinion in biotechnology*, 13(2), 104–10.
- Zhao, X., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82, 815–827.
- Zhao, X., Song, Y., & Liu, D. (2011). Enzymatic hydrolysis and simultaneous saccharification and fermentation of alkali/peracetic acid-pretreated sugarcane bagasse for ethanol and 2-3-butanediol production. *Enzyme and microbial technology*, 49(4), 413–9.
- Zondervan, E., Nawaz, M., Haan, A. B. De, Woodley, J. M., & Gani, R. (2011). Optimal design of a multi-product biorefinery system. *Computers and Chemical Engineering*, 35(9), 1752–1766.
- Zygarlicke, C., Pavlish, J., Laumb, J., & Hinmanb, N. (2006). *Suitability of Rice Straw Lignin as Boiler Fuel* (p. 2). Grand Forks, North Dakota.