

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Indicadores Técnicos - Econômicos das Rotas
Termoquímica e Bioquímica para a Obtenção
de Biocombustíveis Utilizando Bagaço de Cana
para as Condições Brasileiras**

Autor: Doris del Socorro Obando Coral

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora

Itajubá, Março de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Indicadores Técnicos - Econômicos das Rotas
Termoquímica e Bioquímica para a Obtenção
de Biocombustíveis Utilizando Bagaço de Cana
para as Condições Brasileiras**

Autor: **Doris del Socorro Obando Coral**

Orientador: **Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

Curso: **Mestrado em Engenharia Mecânica**

Área de Concentração: **Conversão de Energia**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Março de 2009

MG. – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Indicadores Técnicos - Econômicos das Rotas
Termoquímica e Bioquímica para a Obtenção
de Biocombustíveis Utilizando Bagaço de Cana
para as Condições Brasileiras**

Autor: **Doris del Socorro Obando Coral**

Orientador: **Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora – IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Osvaldo Venturini - IEM/UNIFEI

Prof. Dra. Silvia Azucena Nebra - UNICAMP

Dedicatória

*A Deus e à Virgem Maria, por serem minha força
espiritual na luta pela conquista de meus sonhos;
Aos meus pais, Socorro e Plácido, por terem me dado
seu apoio moral e econômico, sempre que o necessitei,
A meu irmão e sua filha, por darmos mais uma razão para viver;
A Bladimir, pelo seu carinho, paciência,
e palavras de animo nos momentos difíceis;
A minha colega de luta, minha irmã de coração,
Mônica, por ter se embarcado comigo
nessa maravilhosa aventura.*

Agradecimentos

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora, pela amizade, orientação, confiança e dedicação nesses dois anos.

Aos meus amigos, Jorge e Renata, pela amizade e inesquecíveis momentos.

Às meninas da república, Lisa, Melina, Camilla, Erika, Helôisa, Deise e Nathalia.

A todos meus amigos em Itajubá, pelo seu carinho e apoio.

A todos os colegas do NEST e professores da Universidade Federal de Itajubá.

A FAPEMIG, através do Programa de bolsas, pelo apoio financeiro.

Resumo

CORAL, D. (2009), *Indicadores Técnicos - Econômicos das Rotas Termoquímica e Bioquímica para a Obtenção de Biocombustíveis Utilizando Bagaço de Cana para as Condições Brasileiras*, Itajubá, 136 p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Apresenta-se um estudo técnico e econômico das plataformas bioquímica e termoquímica, para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração. Abordam-se os conceitos e fundamentos sobre os processos de produção de bioetanol e biometanol a partir de biomassa lignocelulósica. No caso da plataforma bioquímica, duas rotas tecnológicas para a obtenção de bioetanol são discutidas, a hidrólise enzimática SSF e hidrólise enzimática SSCF. Para a plataforma termoquímica, considera-se a produção de biometanol através do processo de gaseificação de biomassa. Utiliza-se a metodologia de avaliação de investimentos para a determinação da viabilidade econômica dos processos.

Palavras-chave

Biomassa lignocelulósica, Bioetanol, Biometanol, Hidrólise Enzimática, Gaseificação, Avaliação tecno-econômica.

Abstract

CORAL, D. (2009), *Technoeconomic indicators of thermochemical and biochemical routes for biofuels production by using sugar cane bagasse to Brazilian conditions*, Itajubá, 136 p. MSc. Dissertation - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

The present work performs a techno-economical assessment of the biochemical and thermochemical platforms, to produce second generation biofuels, for the Brazilian conditions. The concepts and fundamentals for the production process of bioethanol and biomethanol, through lignocellulosic biomass, are defined. Two technological routes for bioethanol production are considered, enzymatic hydrolysis SSF and enzymatic hydrolysis SSCF. In the thermochemical platform, biomethanol is produced through biomass gasification. To determine the economic feasibility for the processes, an investment evaluation methodology is used.

Keywords

Lignocellulosic Biomass, Bioethanol, Biomethanol, Enzymatic Hydrolysis, Gasification, techno-economic assessment.

Sumário

| | |
|---|-------------|
| SUMÁRIO..... | I |
| LISTA DE FIGURAS | IV |
| LISTA DE TABELAS..... | VIII |
| SIMBOLOGIA..... | IXX |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 CONTEÚDO | 2 |
| CAPÍTULO 2 | 4 |
| BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO..... | 4 |
| 2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA..... | 4 |
| 2.1.1 Celulose | 4 |
| 2.1.2 Hemicelulose..... | 5 |
| 2.1.3 Lignina..... | 5 |
| 2.2 TIPOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 6 |
| 2.2.1 Bagaço de Cana de Açúcar | 8 |
| 2.3 O BIOETANOL COMBUSTIVEL | 8 |
| 2.3.1 Aspectos Econômicos da Produção de Bioetanol | 10 |
| 2.4 O BIOMETANOL..... | 12 |
| 2.4.1 Aspectos Econômicos da Produção de Biometanol | 13 |
| CAPÍTULO 3 | 14 |
| PLATAFORMA BIOQUÍMICA..... | 14 |
| 3.1 PRÉ-TRATAMENTO OU HIDRÓLISE DA HEMICELULOSE..... | 14 |
| 3.1.1 Pré-tratamentos Físicos..... | 17 |
| 3.1.2 Pré-tratamentos Físico-Químicos..... | 17 |
| 3.1.3 Pré-tratamentos Biológicos..... | 23 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2 HIDRÓLISE DA CELULOSE | 24 |
| 3.2.1 Hidrólise Ácida Diluída..... | 24 |
| 3.2.2 Hidrólise Ácida Concentrada | 25 |
| 3.2.3 Hidrólise Enzimática | 26 |
| 3.3 FERMENTAÇÃO | 31 |
| 3.4 RECUPERAÇÃO DO PRODUTO E RESÍDUOS SÓLIDOS | 33 |
| CAPÍTULO 4 | 35 |
| PLATAFORMA TERMOQUÍMICA | 35 |
| 4.1 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA..... | 35 |
| 4.1.1 Estocagem | 35 |
| 4.1.2 Secagem | 36 |
| 4.1.3 Picagem, Moagem e Peneiração | 36 |
| 4.1.4 Compactação..... | 36 |
| 4.1.5 Torrefação | 37 |
| 4.1.6 Pirólise | 37 |
| 4.2 GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA..... | 37 |
| 4.2.1 Tipos de Gaseificadores..... | 40 |
| 4.3 LIMPEZA DO GÁS PRODUZIDO..... | 44 |
| 4.3.1 Limpeza Úmida de Gases a Baixa Temperatura | 44 |
| 4.3.2 Limpeza Seca de Gases a Alta Temperatura..... | 45 |
| 4.4 CONDICIONAMENTO DO GÁS DE SÍNTESE | 46 |
| 4.4.1 Reforma a Vapor do Metano..... | 47 |
| 4.4.2 Reação de Deslocamento do Equilíbrio Gás – Água ou Reação de Shift (WGS) | 48 |
| 4.4.3 Remoção do CO ₂ | 48 |
| 4.5 SÍNTESE DO METANOL..... | 49 |
| CAPÍTULO 5 | 51 |
| MODELO DE ANÁLISE ECONÔMICA..... | 51 |
| 5.1 PRINCIPAIS INDICADORES ECONÔMICOS..... | 53 |
| 5.1.1 Fluxo de Caixa | 53 |
| 5.1.2 Valor Presente Líquido..... | 53 |
| 5.1.3 Taxa Interna de Retorno | 54 |
| 5.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE | 54 |
| CAPÍTULO 6 | 55 |
| METODOLOGIA | 55 |

| | |
|---|-----------|
| 6.1 DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS DE PRODUÇÃO DA PLATAFORMA | |
| BIOQUÍMICA | 55 |
| 6.1.1 Caso I: Sacarificação e Fermentação Simultâneas – SSF..... | 56 |
| 6.1.2 Caso II: Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas – SSCF..... | 59 |
| 6.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE PRODUÇÃO DA PLATAFORMA | |
| TERMOQUÍMICA..... | 60 |
| 6.3 DESCRIÇÃO DA ANÁLISE ECONÔMICA | 63 |
| CAPÍTULO 7 | 68 |
| RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 68 |
| 7.1 PLATAFORMA BIOQUÍMICA – PRODUÇÃO DE BIOETANOL | |
| LIGNOCELULÓSICO..... | 68 |
| 7.2 PLATAFORMA TERMOQUÍMICA – PRODUÇÃO DE BIOMETANOL | 79 |
| 7.3 COMPARAÇÃO DAS PLATAFORMAS BIOQUÍMICA E TERMOQUÍMICA | |
| PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO..... | 85 |
| CAPÍTULO 8..... | 89 |
| CONCLUSÕES E FUTURAS PERSPECTIVAS..... | 89 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 91 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Parede celular da planta (Schlesser, 1994, apud Cardenas, 2006)..... | 5 |
| Figura 2 – Fórmula estrutural da lignina (Ohio State University, 2008). | 6 |
| Figura 3.- Reduções nas emissões dos gases de efeito estufa expressos em CO ₂ equivalente por km, dos biocombustíveis, comparados com a gasolina (para o etanol) e o diesel combustível (para o biodiesel) (IEA, 2004). | 7 |
| Figura 4 – Comparação do processo de produção de etanol tradicional com o processo a partir de resíduos de milho (Ethanol Statistics, 2008). | 11 |
| Figura 5 – Influência da capacidade, tipo de processo de hidrólise empregado, custo da matéria-prima e número de plantas implementadas sobre o custo anualizado do etanol obtido pela plataforma bioquímica (NILE, 2008). | 11 |
| Figura 6 – Prognóstico de redução dos custos das diferentes etapas de produção da rota bioquímica (Ethanol Statistics, 2008). | 12 |
| Figura 7 – Custos de produção calculados para plantas de produção de biometanol com capacidades de processamento de biomassa na faixa de 10 – 1000 MWt (Sørensen, 2005).. | 13 |
| Figura 8 – Processo generalizado do bioetanol a partir da biomassa (Hamelinck, 2005). | 14 |
| Figura 9 – Efeito do pré-tratamento do material lignocelulósico (Mosier <i>et al.</i> , 2005). | 15 |
| Figura 10 – Reações que ocorrem durante o pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos (Palmqvist e Hahn-Hägerdal, 2000). | 16 |
| Figura 11 – a) Reatores de fluxo cruzado, b) Reatores contracorrente em batelada e c) Reatores concorrentes em batelada (Mosier <i>et al.</i> , 2005). | 20 |
| Figura 12 – Processo de hidrólise ácida diluída (Sivers e Zacchi, 1996). | 25 |
| Figura 13 – Processo de hidrólise ácida concentrada (Sivers e Zacchi, 1996). | 25 |
| Figura 14- Hidrólise enzimática de compostos com vinculação tipo β -1,4 mediante celulase (Genencor®, 2007) | 26 |

| | |
|---|----|
| Figura 15. Diagrama de fluxo para o processo de bioconversão da biomassa utilizando o processo de hidrólise enzimática (Hahn-Hägerdal <i>et al.</i> , 2006)..... | 27 |
| Figura 16 – Processo de hidrólise e fermentação separada (SHF) (Balat <i>et al.</i> , 2008). | 29 |
| Figura 17 – Processo de sacarificação e fermentação simultânea com a fermentação de açúcares combinada (SSCF) (Balat <i>et al.</i> , 2008)..... | 31 |
| Figura 18 – Gaseificador de leito fixo concorrente “downdraft” (McKendry, 2002). | 41 |
| Figura 19 – Esquema de gaseificador de leito fluidizado circulante (Olofsson, 2005). | 42 |
| Figura 20 – Limpeza úmida de gases a baixa temperatura (Hamelinck <i>et al.</i> , 2002)..... | 44 |
| Figura 21 – Limpeza seca de gases a alta temperatura (Hamelinck <i>et al.</i> , 2002)..... | 45 |
| Figura 22 – Esquema do processo de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa (Hamelinck e Faaij, 2001)..... | 50 |
| Figura 23 – Etapas do processo de produção do bioetanol a partir da hidrólise do bagaço de cana. | 57 |
| Figura 24 – Diagrama do processo de co-geração usando o simulador de processos térmicos Gate-Cycle™ para o Caso I..... | 59 |
| Figura 25 – Diagrama do processo de co-geração usando o simulador de processos térmicos Gate-Cycle™ para o Caso II. | 60 |
| Figura 26 – Etapas do processo de produção de metanol a partir da gaseificação da biomassa. | 61 |
| Figura 27- Gaseificador pressurizado de leito fluidizado borbulhante diretamente aquecido IGT (Katofsky, 1993, apud Hamelinck e Faaij, 2001)..... | 62 |
| Figura 28 – Distribuição dos custos envolvidos na produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSF) para uma planta de 400 MWt..... | 70 |
| Figura 29 – Análise de sensibilidade do custo de produção do bioetanol para o processo de hidrólise enzimática SSF..... | 71 |
| Figura 30 – Influência da escala de produção de bioetanol a partir de hidrólise (SSF) no custo total de investimento específico..... | 72 |
| Figura 31 – Distribuição dos custos envolvidos na produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSCF) para um planta de 400 MWt..... | 72 |
| Figura 32 – Análise de sensibilidade do custo de produção do bioetanol para o processo de hidrólise enzimática SSCF. | 73 |
| Figura 33 – Influência da escala de produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSCF) no custo total de investimento..... | 74 |
| Figura 34 – Comparação dos processos de hidrólise enzimática SSF e SSCF para a produção de bioetanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt.. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 35 – Influencia da capacidade de produção no custo de produção do bioetanol..... | 75 |
| Figura 36 – Comparação dos custos de produção de bioetanol a partir do processo de hidrólise enzimática e do processo convencional da cana de açúcar e do milho..... | 75 |
| Figura 37 – Comparação dos custos de produção de bioetanol a partir da hidrólise enzimática para diferentes cenários..... | 77 |
| Figura 38 - Análise de sensibilidade para o processo de produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSF). | 78 |
| Figura 39 – Análise de sensibilidade para o processo de produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSCF)..... | 78 |
| Figura 40 - Distribuição dos custos envolvidos na produção de biometanol a partir da gaseificação para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt.. | 80 |
| Figura 41 – Análise de sensibilidade do custo de produção do biometanol a partir da gaseificação da biomassa. | 81 |
| Figura 42 – Custo de produção de metanol a partir de biomassa e de gás natural. | 82 |
| Figura 43 – Influencia da escala de produção do processo de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa, no investimento total de capital específico. | 83 |
| Figura 44 - Análise de sensibilidade para o processo de produção de biometanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt (Valor Presente Líquido - VPL)..... | 84 |
| Figura 45 – Análise de sensibilidade para o processo de produção de biometanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt (Taxa interna de retorno - TIR)..... | 85 |
| Figura 46 – Custo total de investimento (barra, eixo esquerdo) e custo de produção do biocombustível (ponto, eixo direito) para as plataformas bioquímica e termoquímica para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração..... | 86 |
| Figura 47 – Produção Total anual (barra, eixo esquerdo) e custo de produção do biocombustível (ponto, eixo direito) para as plataformas bioquímica e termoquímica para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração..... | 86 |
| Figura 48 – Comparação das Plataformas, quando se considera o cenário mais otimista para a Plataforma Bioquímica. (Custo das enzimas $\approx 0,05$ USD\$/LETOH). | 87 |
| Figura 49 – Eficiência dos processos de produção para as Plataformas Bioquímica e Termoquímica..... | 88 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Composição em base seca de vários materiais lignocelulósicos (*Lee, 1997; **Hamelinck <i>et al.</i> ; 2005,*** Stahl <i>et al.</i> ; 2004, Tiffany <i>et al.</i> , 2008). | 6 |
| Tabela 2 – Algumas propriedades dos álcoois combustíveis (Balat <i>et al.</i> ,2008). | 9 |
| Tabela 3 – Comparação de várias opções de pré-tratamento (remoção de lignina e hidrólise de hemicelulose) (Mosier <i>et al.</i> , 2005; Balat <i>et al.</i> , 2008)..... | 23 |
| Tabela 4 – Requerimentos essenciais e desejados dos microorganismos (Abril <i>et al.</i> , 2006) .. | 32 |
| Tabela 5 – Espécies de bactérias nativas e modificadas capazes de fermentar xilose em bioetanol (Balat <i>et al.</i> , 2008). | 33 |
| Tabela 6 – Vantagens e dificuldades técnicas da gaseificação para diferentes agentes de gaseificação (Adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2008)..... | 39 |
| Tabela 7. Classificação dos gaseificadores (Ciferno e Marano, 2002). | 41 |
| Tabela 8 – Principais parâmetros utilizados nos balanços de massa e energia do processo. | 56 |
| Tabela 9 – Principais parâmetros de operação do processo de gaseificação. | 62 |
| Tabela 10 – Composição do gás produzido num gaseificador IGT, livre de impurezas (Cardenas, 2006). | 62 |
| Tabela 11 – Principais parâmetros econômicos | 64 |
| Tabela 12. Índice de Custos de Equipamentos para a indústria química (Chemical Engineering, 2008)..... | 64 |
| Tabela 13. Fatores de Instalação de vários equipamentos. | 65 |
| Tabela 14 - Custos dos principais componentes do sistema selecionado para a produção de bioetanol em Milhões de US\$ ₂₀₀₈ | 66 |
| Tabela 15 – Custos dos componentes do sistema selecionado para a produção de biometanol em milhões de US\$ ₂₀₀₈ | 67 |
| Tabela 16 – Resultados dos balanços de massa e energia da rota bioquímica para a produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática. | 69 |

| | |
|---|----|
| Tabela 17 – Custos envolvidos na produção de bioetanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt em R\$ ₂₀₀₈ | 70 |
| Tabela 18 - Comparação de custos de produção de bioetanol lignocelulósico a partir da hidrólise enzimática. | 76 |
| Tabela 19 – Principais resultados dos balanços de massa e energia do processo de biometanol a partir da gaseificação da biomassa. | 79 |
| Tabela 20 – Custos envolvidos na produção de biometanol para uma planta de com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt em R\$ ₂₀₀₈ | 80 |
| Tabela 21 – Comparação de custos de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa. | 82 |

Simbologia

Letras Gregas

β – beta

η - Eficiência

Subscritos

sat – saturação

Abreviaturas

AEHC - álcool etílico hidratado combustível

AFEX - Ammonia Fibre Explosion

BEST - BioEthanol for Sustainable Transport

C5 – Açúcares de cinco carbonos

C6 – Açúcares de seis carbonos

CDM - Conversão direta pelo microorganismo

CEI – Custo dos equipamentos instalados

COS -sulfeto de carbonila

CTI – Custo total de Investimento

ETBE - etil-terciário-butil éter

ETOH – Etanol
FA – fator de ar
FFV- veículos de combustível flexível
FPU -unidade de papel filtro
GEE - gases de efeito estufa
GRAS - Geralmente considerado seguro Agencia FDA dos Estados Unidos
HMF – hidroximetilfurfural
HRSG -heat recovery steam generator
ICE - Índices de Custos de Equipamentos
LFB -leito fluidizado borbulhante
LFC - leito fluidizado circulante
LPMeOH – Síntese de metanol em fase líquida
MeOH - Metanol
ND – Não disponível
O&M – Operação e Mão de obra
PCI – poder calorífico inferior
PCS – poder calorífico superior
SHF- hidrólise e fermentação separadas
SMR -Reformador de metano a vapor
SSCF -hidrólise e co-fermentação simultâneas
SSF- processo de hidrólise e fermentação simultâneas
Syngas – gás de síntese
TIR – Taxa Interna de Retorno
TMA – Taxa Mínima de Atratividade
VPL – Valor Presente Líquido
WGS – water gas shift reation
ZnO – Oxido de zinco

Siglas

BTG - BigWorld Technology
CIEMAT - Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
CTBE – O Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol

DOE - Departamento de Energia dos Estados Unidos

EU – União Europeia

EUA – Estados Unidos de America

FDA - Food and Drug Administration

FICFB-Fast Internal Circulating Fluidized Bed

IEA – International Energy Agency

IEE - Instituto de Eletrotécnica e Energia

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo

NILE – New Improvements for Lignocellulosic Ethanol

UDOP - União dos Produtores de Bioenergia

Unica - União dos Municípios Canavieiros do Estado de São Paulo

USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

USP -Universidade de São Paulo

TUV - Universidade Técnica de Viena

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Emissões de gases efeito estufa, poluição, esgotamento dos recursos, e um fornecimento desbalanceado relativo à demanda, são as principais desvantagens dos combustíveis derivados do petróleo. No entanto, estes problemas podem ser mitigados com o uso dos biocombustíveis.

Biocombustíveis derivados da biomassa lignocelulósica, podem ser produzidos através de duas rotas de conversão, a rota bioquímica e a rota termoquímica, e recebem o nome de biocombustíveis de segunda geração.

Dos biocombustíveis da primeira geração, apenas o etanol de cana-de-açúcar é considerado uma alternativa sustentável, economicamente viável e madura aos combustíveis fósseis. Uma das várias dificuldades para o uso das demais fontes de etanol e biodiesel, tais como: milho, beterraba, palma e oleaginosas, é a pressão no preço dos alimentos, por causa da competição com o uso alimentar das culturas. Daí, o apelo da segunda geração, de biocombustíveis de origem celulósica.

A produção de etanol lignocelulósico a partir do pré-tratamento, hidrólise e fermentação dos açúcares resultantes dos materiais lignocelulósicos corresponde à rota de conversão bioquímica. Enquanto a obtenção de biocombustíveis derivados da conversão do gás de síntese obtido da gaseificação/pirólise da biomassa (Diesel Fischer-Tropsch, metanol e outros hidrocarbonetos), pertence à rota de conversão termoquímica (Schwietzke *et al.*, 2008).

Embora essas tecnologias estejam disponíveis, não têm sido aplicadas em grande escala (Balat, 2008). Ambas as rotas ainda apresentam sérios desafios científicos e tecnológicos que

serão discutidos neste trabalho, todavia perspectivas de crescimento do mercado mundial de etanol celulósico são enormes.

Quanto à rota termoquímica, espera-se que o metanol desempenhe um papel muito importante nesse contexto dos biocombustíveis de segunda geração, como um transportador de energia líquida, aditivo de combustíveis ou transportador intermediário de energia (e.g. para a produção de hidrogênio) (Van Swaaij, *et al.*, 2004). Atualmente o metanol é produzido a partir do gás de síntese obtido do gás natural. Embora, tem-se argumentado que o gás de síntese obtido da biomassa pode substituir ao produzido do gás natural.

No Brasil, estão sendo levados a cabo vários projetos de pesquisa e desenvolvimento visando a obtenção desses tipos de biocombustíveis. Um claro exemplo disso é a parceria formada entre a empresa brasileira RAUDI e o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo) para a produção de metanol a partir da gasificação do bagaço de cana (Ushima, 2006).

Nesta ordem de idéias, no presente trabalho propõe-se comparar mediante indicadores técnicos – econômicos as plataformas bioquímica e termoquímica visando à obtenção de biocombustíveis de 2ª geração através do estudo dos processos de produção do bioetanol e do biometanol a partir do bagaço de cana.

Finalmente, espera-se obter uma visão do estado atual das duas tecnologias e qual delas tem as maiores perspectivas de desenvolvimento, do ponto de vista técnico e econômico para as condições brasileiras.

Porém, vale salientar que este estudo não pretende dar valores absolutos de custos de produção, e foi realizado como um trabalho acadêmico que permitira estudar a viabilidade técnica e econômica das rotas de conversão mencionadas acima.

1.1 CONTEÚDO

No capítulo 2, faz-se uma breve introdução ao uso da biomassa lignocelulósica para a produção de biocombustíveis de 2ª geração.

Nos capítulos 3 e 4, faz-se uma revisão bibliográfica das principais tecnologias existentes para a obtenção do bioetanol e do biometanol a partir de matérias lignocelulósicas.

Além disso, apresentam-se os principais parâmetros técnicos de cada uma das etapas envolvidas nos processos a serem estudados.

No capítulo 5, faz-se uma revisão dos conceitos básicos utilizados para realizar a análise econômica dos processos escolhidos para cada plataforma.

No capítulo 6, descrevem-se as metodologias adotadas no estudo tanto para a rota bioquímica como para a rota termoquímica, a partir dos processos de produção do bioetanol e o biometanol, respectivamente.

No capítulo 7, apresenta-se a análise dos principais resultados técnicos e econômicos obtidos após o desenvolvimento deste estudo.

No capítulo 8, finaliza-se com a apresentação das conclusões.

Capítulo 2

BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO

Neste capítulo são introduzidos alguns conceitos básicos sobre a biomassa lignocelulósica e as suas tecnologias de conversão. Introduzindo os conceitos de rotas bioquímicas e termoquímicas para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração. Especificamente, são estudados os biocombustíveis que apresentam mais perspectivas de desenvolvimento no caso de Brasil, o bioetanol e o biometanol, respectivamente.

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica está composta basicamente de carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina e uma pequena parte constituída por extrativos, ácidos, sais e minerais, conforme mostrado na Figura 1. A celulose e hemicelulose, são polissacarídeos que podem ser hidrolisados em açúcares e, eventualmente fermentados para obter bioetanol (Hamelinck *et al.*, 2005).

2.1.1 Celulose

É um polímero linear de celobiose (glicose – dímero de glicose); as orientações dos enlaces de hidrogênio adicional fazem que o polímero seja rígido e difícil de quebrar. Na

hidrólise, os polissacarídeos são quebrados em moléculas de monossacarídeos, mediante a adição de água. Isto é também chamado sacarificação. O produto, glicose, é um açúcar C6 ou hexose (40 – 60 % da biomassa seca).

2.1.2 Hemicelulose

Consta de pequenas cadeias altamente ramificadas de vários açúcares: principalmente xilose (C5), arabinose (C5), galactose, glicose e manose (todas C6) (20–40%, da biomassa seca). Esta também contém pequenas quantidades de compostos diferentes dos açúcares, tais como os grupos acetil. A hemicelulose é relativamente fácil de hidrolisar devido a sua natureza amorfa e ramificada (Hamelinck *et al.*, 2005).

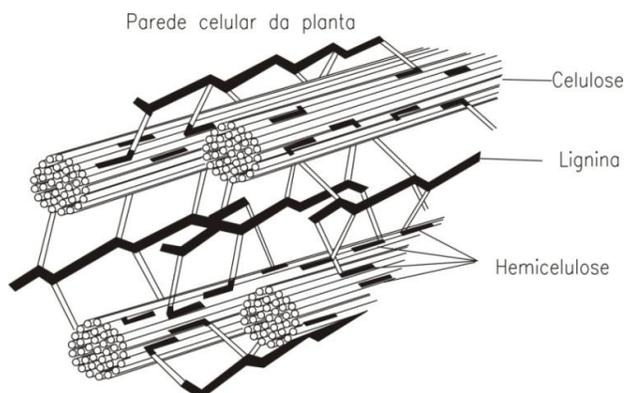


Figura 1 – Parede celular da planta (Schlessler, 1994, apud Cardenas, 2006).

2.1.3 Lignina

Representa 10–15% da biomassa seca, está presente em toda a biomassa lignocelulósica. Portanto, qualquer processo de produção de bioetanol terá lignina como resíduo. Esta é um polímero muito complexo de fenilpropano e grupos metoxílicos, uma substância polifenólica sem carboidratos que cobre as paredes celulares e as das células vizinhas (Figura 2). A lignina é degradável por alguns microorganismos, com vistas à produção de produtos de alto valor, tais como: ácidos orgânicos, fenóis e vanilina. Mediante processos via química podem ser produzidos aditivos valiosos para combustíveis (Hamelinck *et al.*, 2005).

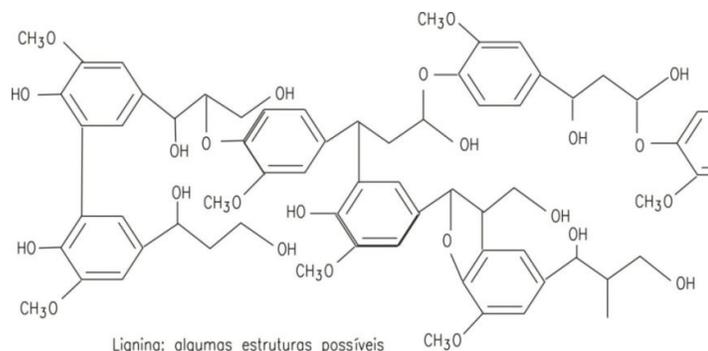


Figura 2 – Fórmula estrutural da lignina (Ohio State University, 2008).

2.2 TIPOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Uma grande parte dos materiais com alto teor de celulose susceptíveis de serem utilizados como matéria-prima para a produção de etanol-combustível, são gerados como resíduos nos processos produtivos dos sectores agrícola, florestal e industrial. Entre estes podem ser citados os resíduos agrícolas procedentes dos cultivos lenhosos e herbáceos, dos quais vale salientar, os produzidos nos cultivos de cereais e alguns outros cultivos de plantas com utilidade industrial têxtil, e para a produção de óleos vegetais. Na Tabela 1, apresenta-se a composição de alguns materiais lignocelulósicos.

Tabela 1 – Composição em base seca de vários materiais lignocelulósicos (*Lee, 1997; **Hamelinck *et al.*; 2005, *** Stahl *et al.*; 2004, Tiffany *et al.*, 2008).

| | Resíduos de milho (%)* | Palha de trigo (%)* | Palha de arroz (%)* | Bagaço de cana (%)* | Eucalipto (%)** |
|---|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| Celulose | | | | | |
| glicose (C6) | 39,0 | 36,6 | 41,0 | 38,1 | 49,50 |
| Hemicelulose | | | | | |
| xilose (C5) | 14,8 | 19,2 | 14,8 | 23,3 | 10,73 |
| arabinose (C5) | 3,2 | 2,4 | 4,5 | 2,5 | 0,31 |
| galactose (C6) | 0,8 | 2,4 | 0,4 | 1,1 | 0,76 |
| manose (C6) | 0,3 | 0,8 | 1,8 | ND | 1,27 |
| Lignina | 15,1 | 14,5 | 9,9 | 18,4 | 27,71 |
| Cinzas | 4,3 | 9,6 | 12,4 | 2,8 | 1,26 |
| Proteínas | 4,0 | 3,0 | ND | 3,0 | ND |
| Poder calorífico*** (GJ_{PCS}/t_{seca}) | 17,9 | 17,1 | 15,4 | 19,26 | 19,50 |

Outro tipo de biomassa residual que pode ser utilizada é a de origem florestal, ou seja, a procedente dos tratamentos silvícolas e de melhora e manutenção dos montes e massas florestais. Assim, poderiam considerar-se os resíduos gerados em algumas indústrias, como a indústria do papel e celulose, açúcar e álcool (bagaço e palha) e fração orgânica dos resíduos industriais. Muitos destes resíduos não somente não tem valor econômico no contexto que são gerados, senão que geralmente provocam problemas ambientais durante sua eliminação.

Por outro lado, os materiais lignocelulósicos também podem ser produzidos nos cultivos dedicados especificamente à produção de biomassa com fins energéticos. Entre estes podem distingui-se dois tipos: os orientados a produção de materiais lenhosos com espécies de crescimento rápido e cultivadas em ciclos curtos, como o eucalipto, e os orientados à produção de espécies vegetais herbáceas com elevado teor de biomassa lignocelulósica, como o capim elefante.

Todas estas matérias-primas se caracterizam pelo seu alto teor de celulose, um polissacarídeo formado por longas cadeias de glicose muito resistentes que tem que ser rompidas para extração de energia. As tecnologias de produção de etanol de biomassa lignocelulósica (denominadas de segunda geração) triplicam a produção por hectare, e ao contrário das matérias-primas das tecnologias de primeira geração, não competem com a produção de alimentos. Ademais, embora a maior parte dos estudos científicos coincida em que os biocombustíveis supõem menores emissões de gases de efeito estufa (entre 35 e 50%) o bioetanol produzido usando tecnologias de segunda geração (que deve começar a ser comercializado entre 2010 e 2015) poderia diminuí-las 100% (Figura 3).

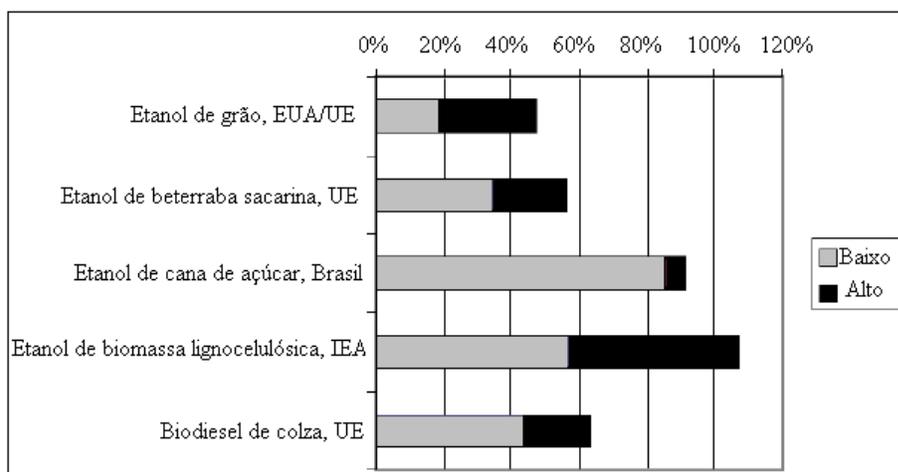


Figura 3.- Reduções nas emissões dos gases de efeito estufa expressos em CO₂ equivalente por km, dos biocombustíveis, comparados com a gasolina (para o etanol) e o diesel combustível (para o biodiesel) (IEA, 2004).

2.2.1 Bagaço de Cana de Açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar é um dos subprodutos da indústria da cana, assim como a sacarose e a palha. É constituído por celulose, hemicelulose e lignina. Na safra 2007/2008, a agroindústria sucroalcooleira brasileira, composta por aproximadamente 300 usinas, processou $4,32 \times 10^8$ toneladas de cana para produzir $2,0 \times 10^7$ m³ de álcool. A quantidade de cana processada gerou cerca de $1,2 \times 10^8$ toneladas de bagaço (UDOP, 2009).

Existe um amplo reconhecimento de que a produção anual de bagaço de cana atinge cifras vultosas e que o aproveitamento deste resíduo é uma necessidade nacional, com amplo espaço para o desenvolvimento de atividades mais nobres do que a geração direta de energia por combustão ou gaseificação (Pitarelo, 2007).

Atualmente o bagaço gerado na usina é consumido para produção de energia por meio da co-geração, tornando a usina auto-sustentável energeticamente. Porém, o bagaço pode também ser utilizado como matéria-prima na produção de etanol por meio da hidrólise ácida ou enzimática, representando uma grande oportunidade para a agroindústria nacional.

2.3 O BIOETANOL COMBUSTIVEL

O bioetanol (álcool etílico CH₃-CH₂-OH ou ETOH) é um biocombustível líquido que pode ser produzido a partir de diferentes tipos de biomassa e por diferentes tecnologias de conversão. É um combustível alternativo muito atrativo porque é feito a partir de recursos renováveis e possui grande quantidade de oxigênio em sua composição (Balat *et al.*, 2008).

O bioetanol tem maior número de octano, limite mais amplo de inflamabilidade, maiores velocidades de chama e maior calor latente de vaporização que a gasolina. Estas propriedades permitem uma maior relação de compressão e menor tempo de combustão. Suas desvantagens incluem: baixa densidade energética comparado com a gasolina (o bioetanol tem 66% da energia da gasolina), corrosividade, baixa luminosidade de chama, baixa pressão de vapor, miscibilidade com água, e a toxicidade (Balat *et al.*, 2008). Algumas propriedades dos álcoois combustíveis estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Algumas propriedades dos álcoois combustíveis (Balat *et al.*,2008).

| Propriedades do combustível | Isoctano | Metanol | Etanol |
|--------------------------------------|-----------------|----------------|---------------|
| Número de cetano | - | 5 | 8 |
| Número de octano | 100 | 112 | 107 |
| Temperatura de auto-ignição (°C) | 530 | 737 | 606 |
| Calor latente de vaporização (MJ/kg) | 0,26 | 1,18 | 0,91 |
| Poder calorífico inferior (MJ/kg) | 44,4 | 19,9 | 26,7 |

A presença do oxigênio no etanol melhora a combustão e, portanto reduz as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e de particulados; porém, combustíveis oxigenados também tendem a incrementar as emissões de óxidos de nitrogênio. O etanol é apropriado para ser usado como combustível misturado em motores a gasolina devido a seu alto número de octano, baixo número de cetano, e alto calor de vaporização.

O bioetanol como combustível de transporte pode ser utilizado de diferentes formas:

- Em misturas de etanol ou ETBE com gasolina convencional em baixas porcentagens (menor que 5-10%). O ETBE (etil-terciário-butil éter) é um aditivo “oxigenado” para as gasolinas automotivas que melhora seu índice de octano, o que supõe uma melhora no desempenho do veículo, menor consumo e menores emissões poluentes.

- Em misturas de etanol em porcentagens entre 10 – 85%, o que requer modificações nos veículos. O E-85 é um combustível que contém até 85% de etanol e só 15% de gasolina e pode ser utilizado nos veículos denominados FFV (veículos de combustível flexível). Os FFV estão projetados para utilizar tanto gasolina com misturas em qualquer porcentagem, até um teor máximo de etanol de 85%. Estes veículos estão equipados com um sensor de oxigênio que adapta os sistemas de injeção e ignição às características da mistura que está sendo utilizada.

- Misturado com um aditivo para melhorar a ignição. Utiliza-se em motores diesel especialmente para este propósito, como ocorre nos ônibus de transporte público urbano de Estocolmo, na Suécia, evitando, substancialmente, a emissão dos GEE (gases de efeito estufa) que ocorreria em caso de uso do óleo diesel (Szwarc, 2007).

No Brasil, a UNICA encaminhou uma proposta para investigar a viabilidade do uso de etanol como aditivo em motores diesel em abril de 1997. A mistura está constituída por um aditivo da marca comercial Dalco e 15% de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) (Koike *et al.*, 2003). Atualmente, o ônibus movido a etanol (álcool hidratado combustível) entrou em operação em dezembro de 2007 e tem sido testado satisfatoriamente no estado de São Paulo, no corredor Jabaquara-São Matheus. Os testes de demonstração com o veículo,

fazem parte do Projeto BEST (BioEthanol for Sustainable Transport), coordenado pelo Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE), da USP (Universidade de São Paulo).

2.3.1 Aspectos Econômicos da Produção de Bioetanol

Atualmente o custo de produção de bioetanol a partir de lignocelulose é muito alto, o que é a principal razão pela qual o bioetanol lignocelulósico não tenha ainda entrado no mercado. Quando se usa milho ou cana-de-açúcar para a produção do bioetanol, os custos da matéria-prima constituem cerca de 40-70% dos custos de produção total. Portanto, usar produtos residuais baratos como os resíduos florestais, agrícolas e industriais, seria uma boa alternativa para diminuir estes custos. Porém, segundo um estudo realizado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), mesmo que os custos dos materiais lignocelulósicos sejam quase a metade dos não lignocelulósicos, o custo global de produção de bioetanol celulósico ainda é muito alto quando comparado com o processo tradicional, como se apresenta na Figura 4. Isto se deve aos custos de capital muito elevados e as baixas receitas pela comercialização dos co-produtos.

O custo de produção do etanol lignocelulósico depende grandemente da escala de produção e do tipo de hidrólise empregada, tal como mostrado na Figura 5. O custo de produção para uma planta de 100 t/h (base seca) é reduzido quase à metade se comparado com o de uma planta de 25 t/h.

Wooley *et al.* (1999), estimou um custo de produção de etanol celulósico de 0,38 USD\$/L, para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MW_t (2000 t/dia).

Num estudo recente, Sassner *et al.* (2008), apresenta a avaliação tecno-econômica da produção de bioetanol a partir de três tipos de materiais lignocelulósicos diferentes, resultando em custos de produção na faixa de 0,87 a 0,66 US\$/L, dependendo da matéria-prima.

Nos últimos tempos, o Brasil tem sido o maior produtor de bioetanol no mundo utilizando o caldo da cana-de-açúcar como matéria-prima, que é mais eficiente para a produção de bioetanol que o milho. Os custos de produção no Brasil são os mais baixos do mundo (US\$ 0,18 a US\$0,25 por litro). Os fatores que favorecem a competitividade incluem as condições climáticas ideais, baixo custo de mão-de-obra, e uma infra-estrutura bem madura construída durante ao menos 30 anos (Balat. *et al.*, 2008).

Estimativa do mínimo preço de venda do etanol (US\$/l), amido vs. materiais celulósicos

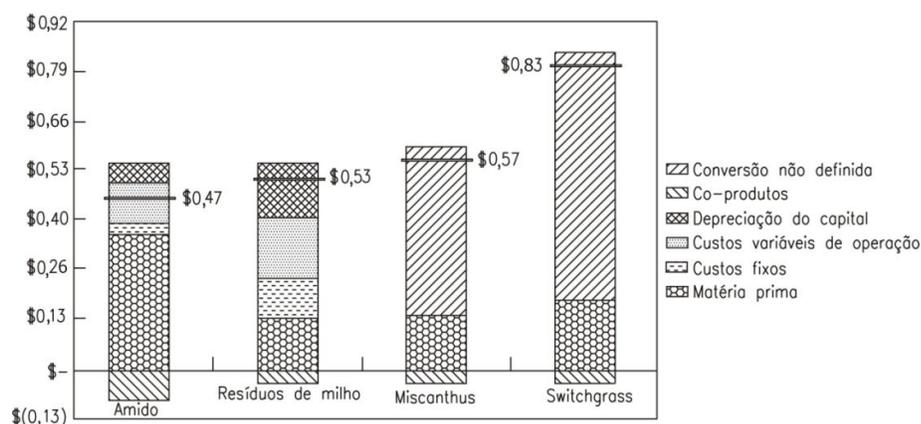


Figura 4 – Comparação do processo de produção de etanol tradicional com o processo a partir de resíduos de milho (Ethanol Statistics, 2008).

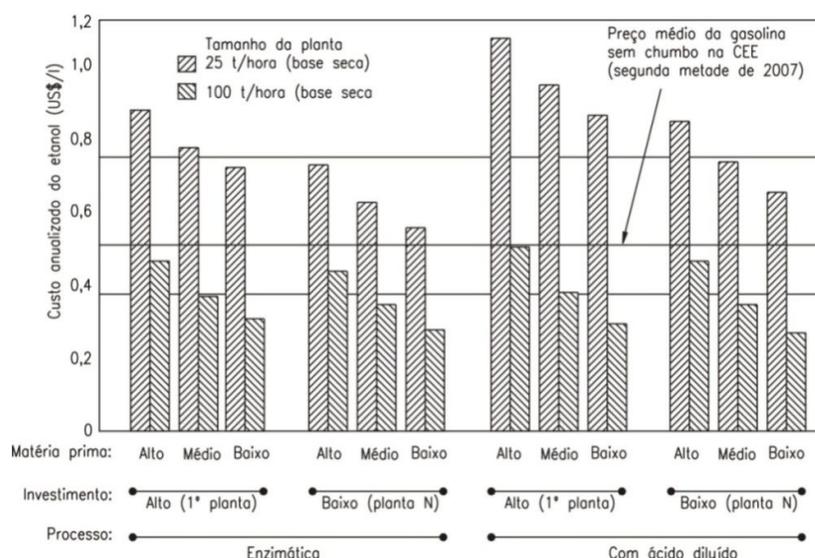


Figura 5 – Influência da capacidade, tipo de processo de hidrólise empregado, custo da matéria-prima e número de plantas implementadas sobre o custo anualizado do etanol obtido pela plataforma bioquímica (NILE, 2008).

Estudos demonstram que o bioetanol na União Europeia torna-se competitivo quando os preços do petróleo alcançam US\$70 por barril, enquanto nos Estados Unidos torna-se competitivo a US\$50-60 por barril. Para o Brasil a barreira é mais baixa, entre US\$25 e US\$30 por barril (Balat *et al*, 2008).

Prognósticos em relação ao custo do bioetanol para o período até 2012 realizados pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE – U.S Department of Energy) são mostrados na Figura 6.

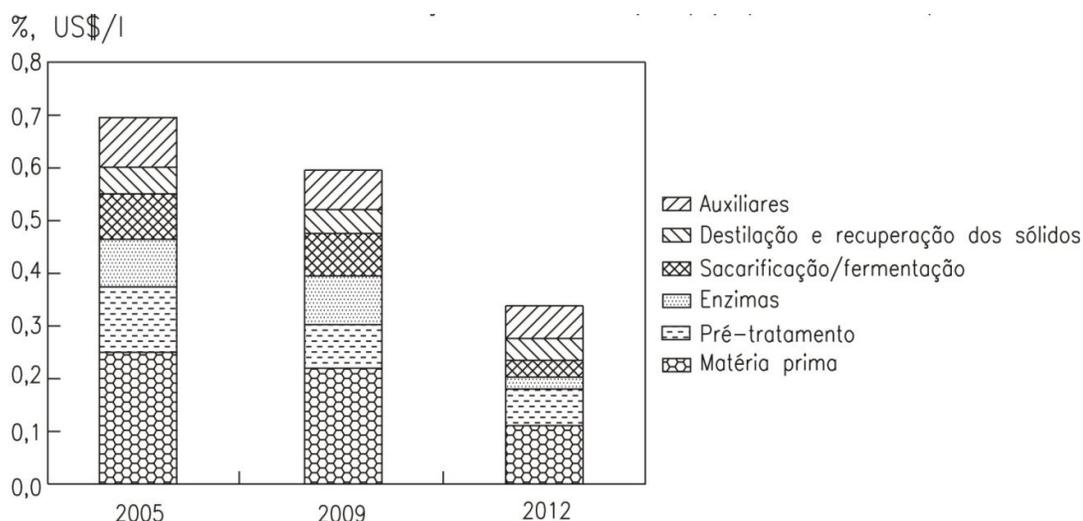


Figura 6 – Prognóstico de redução dos custos das diferentes etapas de produção da rota bioquímica (Ethanol Statistics, 2008).

2.4 O BIOMETANOL

O Metanol (CH_3OH) é um composto químico pertencente à família dos álcoois. Sua principal característica técnica é a de ser um composto muito versátil, podendo ser utilizado como combustível direto ou em misturas com outros combustíveis (etanol, combustíveis derivados do petróleo e biocombustíveis, etc.), ou mesmo como matéria-prima na produção de outros combustíveis e produtos químicos. Porém, sua alta toxicidade representa uma grande desvantagem.

Do ponto de vista termodinâmico a sua utilização em motores de combustão interna traz algumas vantagens como o aumento da potência devido ao aumento da taxa de compressão do motor e da eficiência energética, além de reduzir as emissões de gases poluentes como os NO_x (Chmielniak e Sciazko, 2003). Seu baixo calor latente de vaporização permite a obtenção de ganhos em eficiência volumétrica do motor reduzindo-se o trabalho de compressão.

2.4.1 Aspectos Econômicos da Produção de Biometanol

Embora existam grandes restrições ambientais ao uso do metanol um número considerável de avaliações tecno-econômicas preliminares, baseadas na sua produção a partir de tecnologias não convencionais e ainda não comerciais, têm sido reportadas.

Segundo Hamelick e Faaij (2001), o custo de produção do metanol varia, em média, entre US\$ 9 - 12/GJ para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt. (biomassa disponível a 2 US\$/ GJ).

Porém, custos de produção mais baixos de 8,04 US\$/GJ para uma planta de 400 MWt (biomassa disponível a 2 US\$/GJ), podem ser alcançados quando considera-se a tecnologia de síntese de metanol em fase líquida LPMeOHTM (Sørensen, 2005).

Na Figura 7, apresentam-se os custos de produção de metanol calculados para plantas com capacidade de processamento de biomassa na faixa de 10 a 1000 MWt.

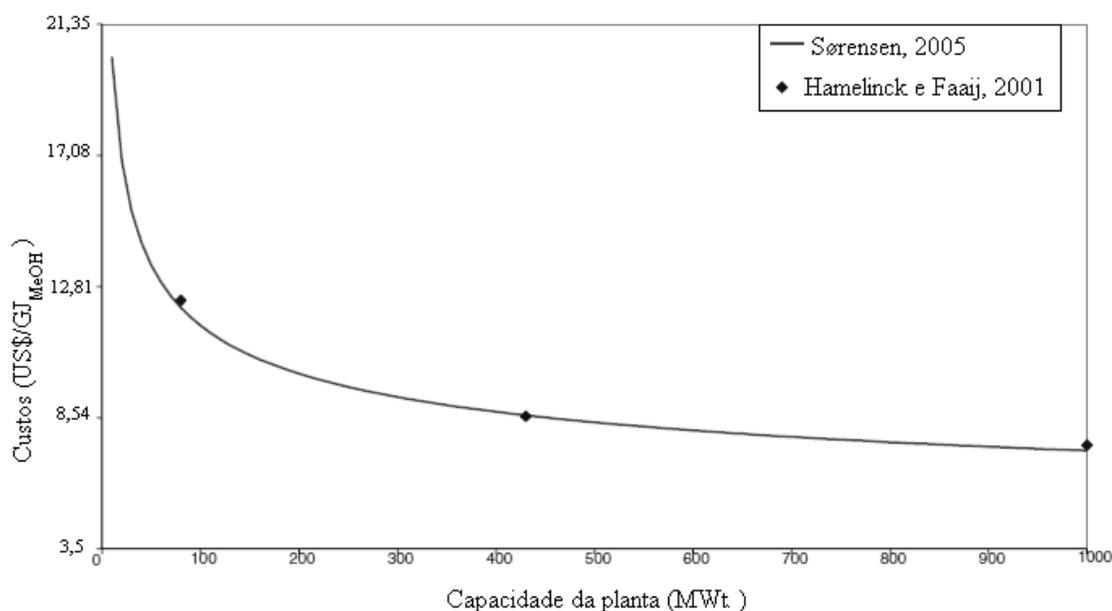


Figura 7 – Custos de produção calculados para plantas de produção de biometanol com capacidades de processamento de biomassa na faixa de 10 – 1000 MWt (Sørensen, 2005).

Quando comparados os custos de produção de etanol e metanol a partir de materiais lignocelulósicos apresentados acima, observa-se que para o primeiro se obtém menores custos que no caso do segundo, 37,18-16,24 US\$/GJ e 8-12 US\$/GJ respectivamente.

Capítulo 3

PLATAFORMA BIOQUÍMICA

Neste capítulo introduzem-se alguns conceitos importantes do processo de produção de bioetanol a partir de matérias lignocelulósicas, focando-se principalmente na produção quando se utiliza bagaço de cana como matéria-prima.

3.1 PRÉ-TRATAMENTO OU HIDRÓLISE DA HEMICELULOSE

A maioria dos processos de produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos têm as mesmas etapas: pré-tratamento das matérias-primas, hidrólise, fermentação, destilação. Adicionalmente pode-se considerar uma etapa de produção de vapor utilizando os resíduos sólidos do processo. Uma configuração genérica simples do processo de hidrólise-fermentação se mostra na Figura 8.

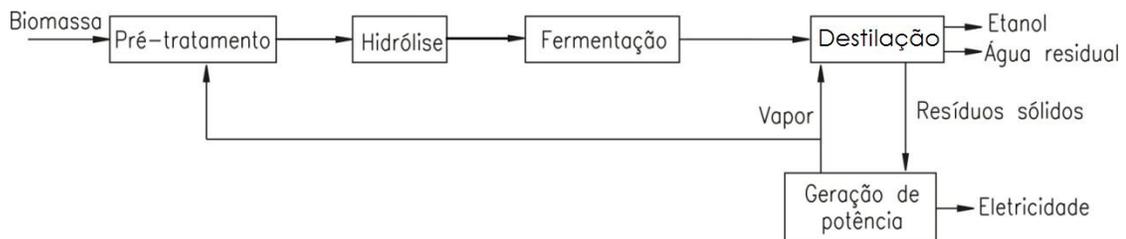


Figura 8 – Processo generalizado do bioetanol a partir da biomassa (Hamelinck, 2005).

No processo de produção de etanol a partir da biomassa, o pré-tratamento basicamente refere-se às ações mecânicas e físicas para limpar e dimensionar a biomassa, e à destruição da sua estrutura celular para os tratamentos químicos ou biológicos posteriores. A celulose da biomassa é naturalmente resistente ao ataque enzimático. Por isto, faz-se necessária uma etapa de pré-tratamento. Esta etapa deve facilitar a conversão das frações celulósicas e hemicelulósicas da biomassa em açúcares enquanto minimiza a degradação das mesmas em componentes que não podem ser logo fermentados. Cada tipo de biomassa requer um método de pré-tratamento particular para minimizar a degradação do substrato, e maximizar o rendimento de açúcar (Sun e Cheng, 2002).

O propósito do pré-tratamento é remover a lignina e a hemicelulose, incrementar a porosidade dos materiais e reduzir a cristalinidade da celulose para fazê-la mais acessível ao ataque das enzimas, as quais convertem os polímeros carboidratados em açúcares fermentáveis, conforme mostrado na Figura 9.

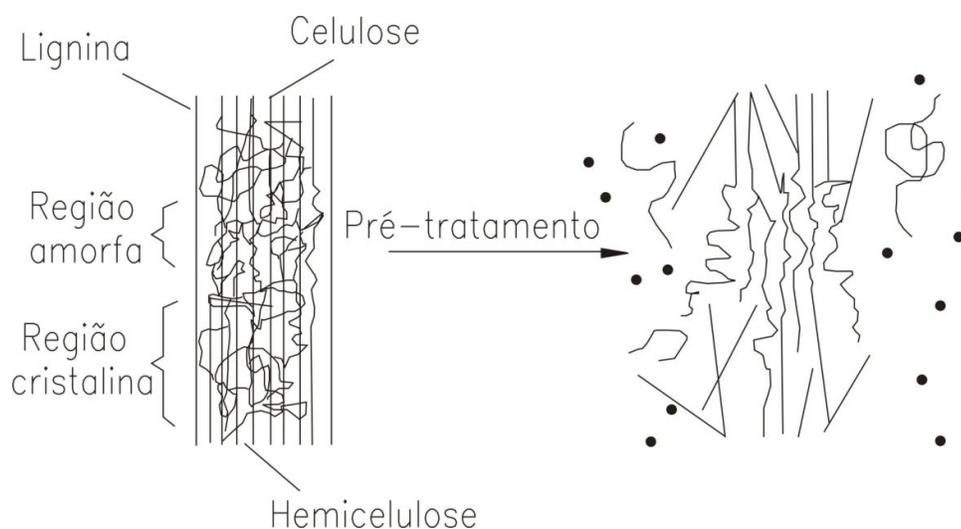


Figura 9 – Efeito do pré-tratamento do material lignocelulósico (Mosier *et al.*, 2005).

O pré-tratamento da biomassa tem como principais objetivos (Sun e Cheng, 2002):

- Melhorar a formação de açúcares ou a habilidade para formar açúcares mediante a hidrólise enzimática.
- Evitar a degradação ou perda de carboidratos
- Evitar a formação de co-produtos inibidores que possam afetar negativamente os processos de hidrólise e fermentação.

Aspectos associados ao uso de catalisadores de baixo custo, reciclagem de insumos e geração de subprodutos de alto valor agregado a partir da lignina caracterizam os sistemas de pré-tratamento eco-eficientes (Macedo, 2008).

Os processos de hidrólise que incluem o tratamento de materiais lignocelulósicos a altas temperaturas sob condições ácidas promovem a formação e liberação de uma ampla gama de componentes. As principais vias de degradação apresentam-se na Figura 10.

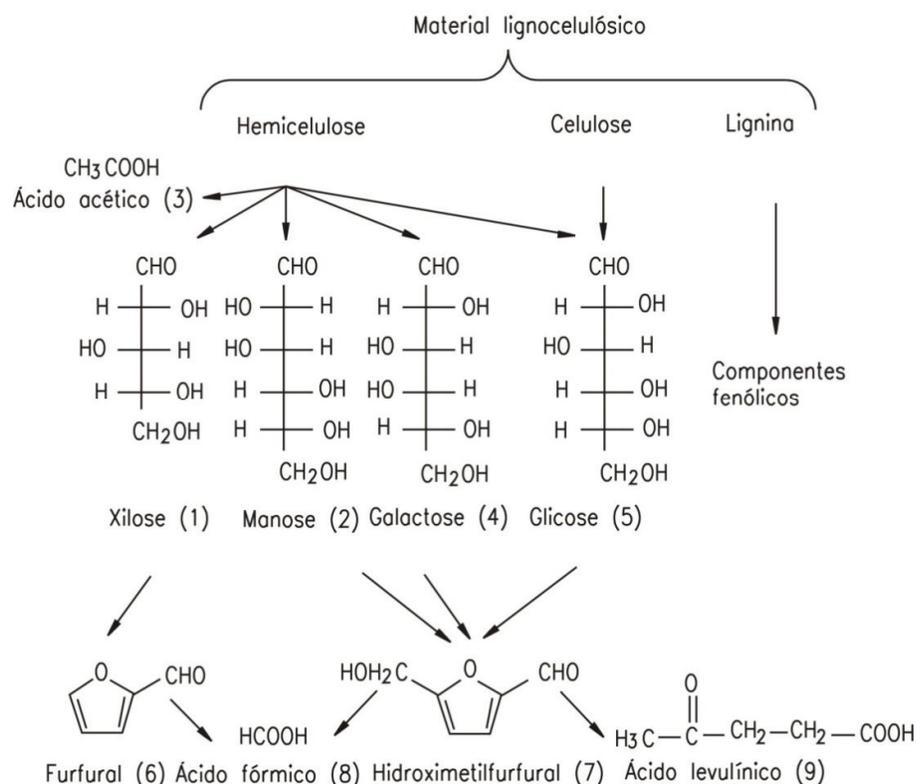


Figura 10 – Reações que ocorrem durante o pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos (Palmqvist e Hahn-Hägerdal, 2000).

Quando a hemicelulose é degradada, xilose, manose, ácido acético, galactose, e glicose são liberadas. Por outro lado, a celulose é hidrolisada em glicose. Sob altas temperaturas e pressões a xilose pode ser degradada a furfural. Similarmente, o 5-hidroximetilfurfural (HMF) é formado durante a degradação da hexose. Enquanto o ácido acético é formado quando o furfural e o HMF são quebrados. O Furfural degrada-se, formando ácido fórmico; e o HMF origina quantidades equimolares de ácido fórmico e levulínico. O ácido acético forma-se dos restos acetílicos das hemiceluloses.

Os pré-tratamentos podem ser classificados como pré-tratamentos físicos, físico-químicos e biológicos.

3.1.1 Pré-tratamentos Físicos

A redução mecânica de tamanho (e.x. moagem)

Processos que convertem a biomassa em pó fino, incrementando a superfície específica da celulose, de modo que a hidrólise ocorra com relativa facilidade. A maior desvantagem associada a este método consiste no elevado consumo energético.

3.1.2 Pré-tratamentos Físico-Químicos

Os processos físico-químicos de pré-tratamento utilizando ácido diluído, vapor de alta pressão ou água quente possibilitam a remoção seletiva das hemiceluloses, produzindo soluções sacarídicas (pré-hidrolisados) com elevado teor de pentoses e reduzido teor de lignina. Processos alcalinos tendem a promover maior dissolução da lignina e menor solubilização/fragmentação das hemiceluloses. Basicamente, extrações seletivas de compostos não-celulósicos (lignina e hemicelulose) utilizando-se álcalis ou ácidos têm sido obtidas a custos relativamente razoáveis. Em particular, pré-tratamentos utilizando vapor de água, ácido sulfúrico diluído, amônia e hidróxido de cálcio, têm emergido dentre as opções mais promissoras.

Porém, nenhum dos métodos pode ser aplicado de forma genérica às diferentes matérias-primas (Claassen *et al.*, 1999). Por isto, encontram-se muitos estudos detalhados para diferentes casos particulares (Abril *et al.*, 2006).

Os principais pré-tratamentos físico-químicos da biomassa lignocelulósica são detalhados a continuação:

Explosão a vapor

Nesta técnica de pré-tratamento o material lignocelulósico é rapidamente aquecido com vapor saturado, sem a adição de nenhum agente químico. A mistura biomassa/vapor é mantida pressurizada por um período de tempo para promover a hidrólise da hemicelulose e se finaliza com uma súbita descompressão do equipamento, produzindo uma lama de cor marrom resultante da fragmentação da biomassa. A explosão a vapor, com ou sem prévia impregnação

de água ou soluções de ácido sulfúrico é um método de pré-tratamento eficiente com o qual atingem-se produções de até 7,2 g de etanol/100 g de biomassa (Cara *et al.*, 2008)

O pré-tratamento com vapor atua química e fisicamente na transformação da lignocelulose, tendo-se as reações químicas como parâmetro dominante. A biomassa é tratada com vapor saturado a 160-240 °C (cerca de 6-34 bar) durante um tempo de reação entre 1-15 minutos. Após este tempo, ocorre a descompressão do sistema e o material é coletado em um tanque de expansão. Durante o processo de explosão a vapor a hemicelulose é hidrolisada mediante ácido acético e outros ácidos liberados durante este pré-tratamento, observando-se, neste caso, auto-hidrólise das hemiceluloses, caracterizando o processo como auto-catalítico. Os carboidratos liberados das hemiceluloses podem sofrer degradação térmica, enquanto pode ocorrer fragmentação parcial da lignina e arraste da mesma para o hidrolisado. Os compostos de degradação produzidos podem exercer efeito inibitório nas operações subseqüentes. Catalisadores ácidos (SO_2 e H_2SO_4) e ácidos de Lewis (FeCl_3 , ZnCl_2) podem ser utilizados, resultando em um incremento da recuperação de açúcares hemicelulósicos, além de facilitar a hidrólise da celulose presente na polpa pré-tratada em etapas posteriores (Macedo, 2008; Prasad *et al.*, 2007). Condições de pré-tratamento para atingir máximos valores de produção de bioetanol incluem a impregnação da biomassa com 1% de ácido sulfúrico e a explosão a vapor a 230 °C (Cara *et al.*, 2008).

O processo físico-químico de explosão a vapor (“Steam Explosion”) em presença de catalisador consiste numa tecnologia promissora de pré-tratamento do bagaço de cana no curto, médio e longo prazo, tanto para o processo de hidrólise e fermentação separadas (SHF, da sigla em inglês) quanto para o processo de hidrólise e fermentação simultâneas (SSF, da sigla em inglês) ou hidrólise e co-fermentação simultâneas (SSCF, da sigla em inglês) (Macedo, 2008).

Experimentos realizados na Universidade de Lund (Suécia) evidenciaram que o processo de explosão a vapor catalisada com SO_2 , com cargas de sólidos da ordem de 25-40% em peso seco de bagaço com 50-75% de umidade resultaram em extrações seletivas de xilose (60-80% recuperados no líquido) com reduzida perda de glicose (3- 5%), produzindo polpas com elevada reatividade de fibra (85-95%). A influência da quantidade de água no bagaço sobre a deslignificação do mesmo não foi bem evidenciada (Sendelius, 2005).

Segundo Macedo (2008), recomenda-se proceder a uma lavagem do bagaço antes da carga do reator, com vistas a promover densificação/compactação da biomassa, bem como facilitar a impregnação da mesma com os agentes químicos utilizados no pré-tratamento. Considera-se que, no caso do sistema “Steam Explosion”, a carga do reator com 25% de

sólidos utilizando bagaço com 75% de umidade conduz a elevada recuperação de hemiceluloses no hidrolisado, enquanto se obtém elevada reatividade de fibra e rendimento glicosídico global.

Atualmente o processo é aplicado comercialmente pela empresa sueca Masonite, para hidrolisar a hemicelulose na produção de aglomerados de madeira. No Brasil, a empresa Madeira Sintética, localizada em Alagoas, tem utilizado bagaço de cana na produção de aglomerados para a indústria moveleira (Macedo, 2008). No ano 2007, a Abengoa Bioenergy anunciou a construção de uma planta em Salamanca, Espanha, com a finalidade de produzir etanol celulósico. A planta utiliza um processo de pré-tratamento com explosão a vapor, produzido pela SunOpta. Além disso, o pré-tratamento a vapor tem sido extensamente utilizado em plantas-piloto como a Iogen (Canadá), Souston (França) e SEKAB (Suécia). (Iogen, 2008; Sekab, 2008).

Hidrotermólise ou lavagem com água quente

Também denominada solvólise não-catalítica ou aquasolv, utiliza água pressurizada em contato com a biomassa durante 1-15 minutos sob temperaturas entre 170 e 230 °C (Bobleter, 1994). Nestas temperaturas, a água promove a cisão das ligações hemiacetálicas dos carboidratos, liberando ácidos durante a hidrólise da biomassa. Neste processo, não existe necessidade de se reduzir o tamanho das partículas da biomassa, as quais tendem a romper ao contato com a água durante o processo de “cocção”. Aproximadamente 40-60% da biomassa é dissolvida no processo, com remoção de celulose variando entre 4-22%. Acima de 90% das hemiceluloses são recuperadas quando se usa ácido como catalisador da hidrólise do líquido produzido, porém concentrações sacarídicas reduzidas, da ordem de 0,5-6,0 g/L, são obtidas. O pré-tratamento por hidrotermólise atinge um ótimo desempenho a altas temperaturas (≥ 220 °C), curtos tempos de residência (≤ 2 min), e baixas concentrações de sólidos ($\leq 5\%$) (Laser *et al.*, 2002)

Existem três tipos de configurações de reatores para este processo, conforme mostrado na Figura 11.

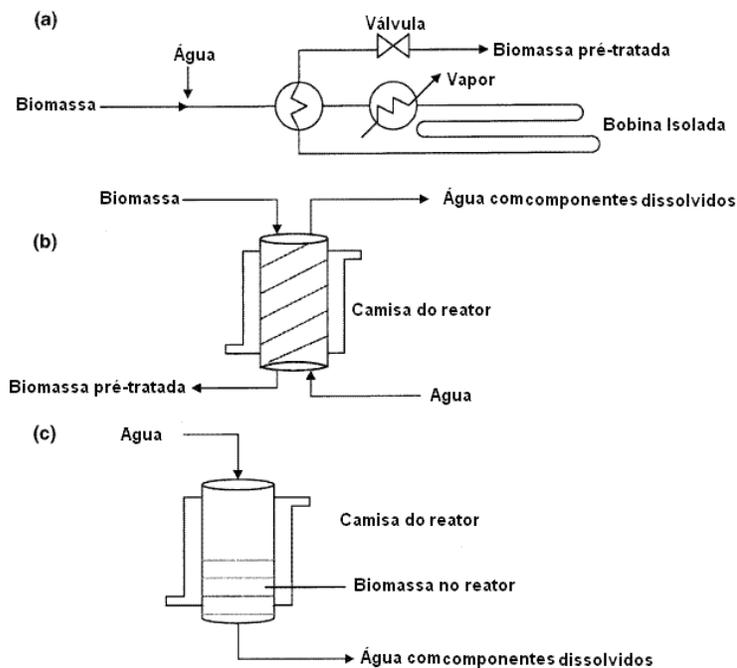


Figura 11 – a) Reatores de fluxo cruzado, b) Reatores contracorrente em batelada e c) Reatores concorrentes em batelada (Mosier *et al.*, 2005).

Durante o pré-tratamento concorrente, a lama composta de biomassa e água, é aquecida até a temperatura desejada, e se mantém as condições do pré-tratamento mediante um tempo de residência controlado antes de se proceder ao resfriamento. O pré-tratamento em contracorrente caracteriza-se pela movimentação da água e dos sólidos em direções opostas através do reator de pré-tratamento. Nos reatores de fluxo cruzado (ou transversal), a água quente passa por um leito fixo de biomassa, promovendo a hidrólise dos componentes lignocelulósicos, os quais são transportados para fora do reator (Mosier *et al.*, 2005). Neste processo, remove-se grande quantidade de lignina (35-60%). Geralmente, devido à solubilização de lignina, demanda-se a utilização de sistemas especiais de separação com vistas a obter a adequada recuperação das hemiceluloses.

Em geral, polpas celulósicas com elevada reatividade de fibra são produzidas. O hidrolisado produzido na hidrólise destas polpas geralmente apresenta adequada fermentabilidade para a obtenção de bioetanol. O emprego de catalisadores ácidos torna o método de hidrotermólise semelhante ao pré-tratamento com ácido diluído (Macedo, 2008).

Ácido diluído

Tem sido utilizado industrialmente na produção de furfural, configurando uma opção tecnológica potencialmente interessante no pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas (Prasad *et al.*, 2007). Geralmente, utiliza-se ácido sulfúrico como agente hidrolítico, embora outros ácidos (e.g. nítrico, clorídrico e fosfórico) possam ser utilizados. Neste processo a mistura (solução do ácido e biomassa) pode ser aquecida indiretamente no reator, ou diretamente por injeção de vapor, apresentando, neste caso, relativa semelhança ao sistema de explosão a vapor. Adiciona-se o ácido ao líquido, percolando através do leito fixo de biomassa, espargido sobre a massa, ou ainda misturado com a biomassa por meio de agitação mecânica (Mosier *et al.*, 2005; Macedo, 2008). A configuração do reator é análoga à apresentada na Figura 11.

Apesar dos excelentes rendimentos de produção de açúcares atingidos das hemiceluloses e a alta digestibilidade da celulose com baixos teores de ácido, as configurações dos equipamentos e a alta razão de água/sólidos utilizada nos sistemas de fluxo cruzado requerem grande quantidade de energia e água para o pré-tratamento e a recuperação do produto.

Processos Alcalinos

Os processos de pré-tratamento alcalinos geralmente utilizam condições moderadas de operação, em termos de temperaturas e pressões, em comparação aos sistemas ácidos. O principal efeito do pré-tratamento consiste na remoção da lignina da biomassa, promovendo maior reatividade da fibra. O álcali (geralmente soda ou cal) tende a causar um “inchamento” da biomassa, de modo que a cristalinidade da celulose decresce, enquanto ocorre um incremento da superfície específica de contato e da porosidade da mesma. Diferentemente dos sistemas ácidos, uma limitação importante acontece porque alguns álcalis são convertidos em sais ou são incorporadas como sais na biomassa mediante reações de pré-tratamento (Holtzaple e Kaar, 2000). Uma vez que os processos alcalinos promovem uma intensa deslignificação da biomassa, tais sistemas devem ser preferencialmente utilizados no pré-tratamento de materiais com reduzido teor de lignina (e.g. resíduos agro-industriais), com vistas à minimização da quantidade da mesma, presente no hidrolisado. As técnicas de pré-tratamento alcalino visando à produção de bioetanol vêm sendo testadas apenas em escala de laboratório e unidades piloto (Holtzaple e Kim, 2005; Saha e Cotta, 2008). A adição de

oxigênio ou ar (a exemplo da oxidação úmida alcalina) tende a promover uma remoção da lignina da ordem de 80%. Entretanto, tais processos produzem hidrolisados com elevado teor de lignina, demandando a utilização de sistemas de separação lignina-carboidrato, de modo a recuperar hemiceluloses.

O processo de pré-tratamento com hidróxido de cálcio (cal) inclui a mistura de hidróxido de cálcio com água, o espargimento dentro do material biomássico, e o armazenamento do material em uma pilha por um período de horas ou até semanas (Wyman *et al.*, 2005). O tamanho de partícula da biomassa é aproximadamente de 10 mm ou menos. As temperaturas elevadas reduzem o tempo de contato.

Processo de oxidação úmida alcalina

Consiste no tratamento da biomassa com água e oxigênio a temperaturas superiores a 120 °C. Uma variação do método consiste em utilizar H₂O₂ como oxidante (oxidação úmida alcalina com peróxidos) com tempos de reação de 2-8 horas sob temperaturas entre 30-70 °C. Geralmente, se utiliza carbonato de sódio, hidróxido de cálcio ou de sódio como agente de hidrólise e deslignificação. Pré-tratamentos alcalinos oxidativos produzem polpas com elevada reatividade da fibra, em virtude da acessibilidade da matriz celulósica às enzimas. Entretanto, uma grande quantidade de lignina é oxidada e solubilizada durante estes processos, de modo que a mesma não pode ser utilizada como combustível, comprometendo a eficiência energética do sistema global. Adicionalmente, ocorre formação de alguns inibidores de fermentação (e.x. ácidos orgânicos e fenólicos) nos hidrolisados produzidos, comprometendo as etapas subsequentes (Macedo, 2008).

O processo AFEX (“Ammonia Fibre Explosion”)

Consiste na versão alcalina do processo de pré-tratamento de explosão a vapor. Basicamente, ocorre incremento da reatividade da fração celulósica devido ao “inchamento” da mesma, combinado com hidrólise das hemiceluloses e desintegração da fibra (Dien *et al.*, 2008). Este pré-tratamento atinge ótimas taxas de hidrólise para compostos lignocelulósicos com rendimentos de produção muito próximos aos teóricos sob baixos teores de enzimas (< 5 FPU (unidade de papel filtro) por grama de biomassa ou 20 FPU/g de celulose) (Mosier *et al.*, 2005).

Entre as vantagens deste método, relaciona-se a elevada reatividade da fibra, mínima geração de compostos inibidores de fermentação, além da recuperação da amônia. Entretanto, o AFEX não promove uma elevada solubilização das hemiceluloses, como se verifica nos processos ácidos (Prasad *et al.*, 2007), de modo que se torna difícil recuperá-las nos hidrolisados produzidos. Valores moderados de temperatura ($< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pH ($< 12,0$) no tratamento AFEX minimizam a formação de produtos de degradação de açúcares enquanto se atingem altos rendimentos dos produtos.

3.1.3 Pré-tratamentos Biológicos

Pré-tratamentos biológicos usam fungos para solubilizar a lignina. A biodeslignificação é a degradação biológica da lignina mediante microorganismos. Até agora, este processo é custoso, com baixos rendimentos de produção e longos tempos de reação. Além disso, ocorre o envenenamento dos microorganismos pelos derivados da lignina. Estes processos têm como vantagens o reduzido consumo de energia e as condições ambientais moderadas. Porém, a baixa taxa de hidrólise impede a sua implementação (Hamelinck *et al.*, 2005).

Na Tabela 3, apresenta-se uma comparação entre várias das opções de pré-tratamento mencionadas acima, especificando temperaturas, pressões, tempo de reação entre outros parâmetros.

Tabela 3 – Comparação de várias opções de pré-tratamento (remoção de lignina e hidrólise de hemicelulose) (Mosier *et al.*, 2005; Balat *et al.*, 2008).

| Método de Pré-tratamento | Reagente | T(°C) / P (bar) | T. de reação (min) | Produção de xilose (%) | Hidrólise enzimática (%) |
|---------------------------------------|---------------|--|--------------------|------------------------|--------------------------|
| Hidrólise com ácido diluído | Ácido | $>160^{\circ}\text{C}$ | 2-10 | 75-90 | < 85 |
| Hidrólise alcalina | Base | | | 60-75 | 55 |
| Explosão a vapor não catalisada | - | 160 - 260°C | 2 | 45-65 | 90 |
| Explosão a vapor catalisada com ácido | Ácido | 160 - 220°C | | | 88 (2 estágios) |
| Hidrotermólise | Nenhum | 190 - 230°C $p > p_{sat}$ | 45s- 4min | 88-98 | > 90 |
| Processo AFEX | Amônia | 90°C | 30 | | 50-90 (2 estágios) |
| Explosão com CO_2 | CO_2 | 56,2 bar | | | 75 (2 estágios) |

Um tratamento prévio do material com ultra-som, melhora a etapa de degradação da biomassa lignocelulósica para a obtenção de bioetanol (United States Patent 6333181). Este tratamento reduz as demandas de celulase em 33 – 50% (Abril, 2008).

3.2 HIDRÓLISE DA CELULOSE

A maior diferença nos processos de obtenção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica usualmente radica no processo de hidrólise utilizado. Por isto, os processos de hidrólise de celulose podem se dividir em três grupos: processo de hidrólise enzimática, processo de hidrólise ácida diluída e processo de hidrólise ácida concentrada.

3.2.1 Hidrólise Ácida Diluída

Na maioria dos processos que utilizam ácidos diluídos não é possível atingir rendimentos de recuperação de açúcares superiores a 50% (Wyman *et. al.*, 1993). Durante a hidrólise ácida da celulose acontecem duas reações de primeira ordem consecutivas. A primeira reação hidrolisa a celulose para glicose, enquanto a segunda transforma os açúcares em outras substâncias químicas. Lamentavelmente, as condições que favorecem a primeira reação também favorecem à segunda. Assim, uma vez que as moléculas de celulose se hidrolisam a glicose, esta se degrada principalmente a furfural. A degradação da glicose não somente conduz a uma baixa eficiência do processo, senão que o furfural e outros produtos de degradação são tóxicos para os microorganismos fermentadores. No processo de hidrólise ácida diluída se usam dois estágios diferentes de hidrólise, conforme mostrado na Figura 12.

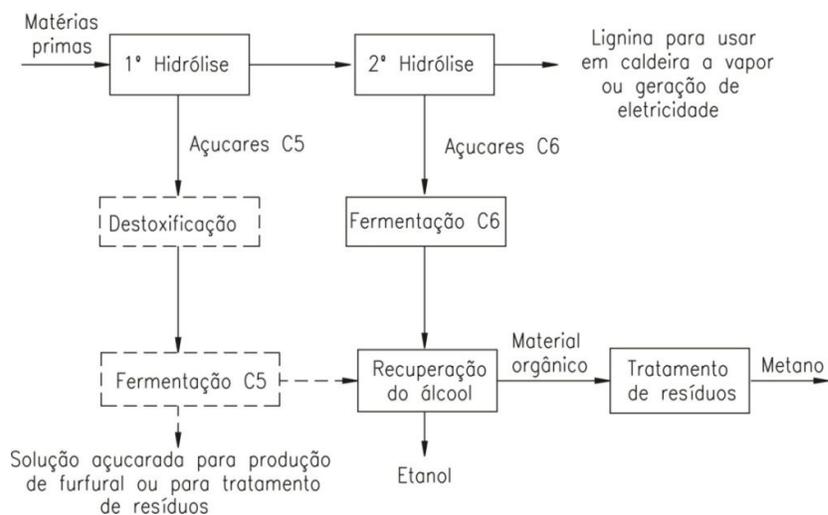


Figura 12 – Processo de hidrólise ácida diluída (Sivers e Zacchi, 1996).

3.2.2 Hidrólise Ácida Concentrada

No processo de hidrólise ácida concentrada, a matéria-prima deve ser seca com vistas à obtenção de um teor de umidade abaixo de 10%, para evitar a diluição do ácido no estágio da hidrólise. Usualmente a hidrólise ocorre em um só estágio, a baixa temperatura, geralmente abaixo de 35 °C, e com tempos de residência entre 5 e 60 min (Sivers e Zacchi, 1996). Na Figura 13, mostra-se um esquema do processo.

A empresa americana, Arkenol Inc, tem desenvolvido um processo comercial baseado na hidrólise ácida concentrada para a produção de açúcares fermentescíveis (Arkenol, 2008).

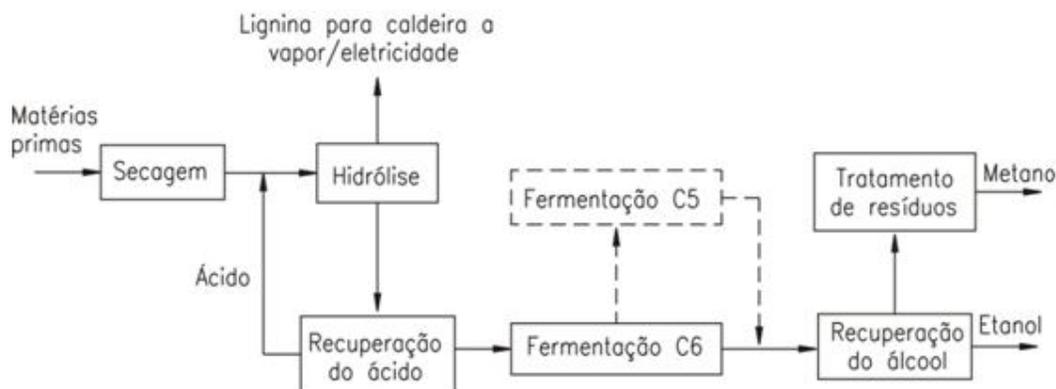


Figura 13 – Processo de hidrólise ácida concentrada (Sivers e Zacchi, 1996).

3.2.3 Hidrólise Enzimática

O processo de hidrólise enzimática oferece muitas vantagens em comparação com os dois processos anteriores. Este atinge altos rendimentos de produção sob condições moderadas. Porém, ainda são necessários avanços consideráveis para a obtenção de uma tecnologia aplicável economicamente.

Geralmente, o processo de hidrólise enzimática apresenta vantagens associadas à obtenção de rendimentos superiores a 0,85 g glicose/g celulose, sob temperaturas moderadas (40-50 °C) e pressão atmosférica. Entretanto, aspectos operacionais relacionados à elevada duração do processo (48-72 h), desativação catalítica por inibição da atividade enzimática, bem como do elevado custo das enzimas, têm acarretado incertezas quanto à viabilidade econômica do processo de hidrólise enzimática no contexto da produção de bioetanol a partir de biomassas lignocelulósicas (Macedo, 2008; Bon, 2007).

A maioria das enzimas é biodegradável. As enzimas celulase são uma mistura complexa de enzimas que trabalham juntas sinergeticamente para atacar partes típicas da fibra celulosa, conforme mostrado na Figura 14. As enzimas celulase são produzidas por vários microorganismos, incluindo bactérias e fungos, que podem viver no material celulósico (Hamelinck et al, 2005).

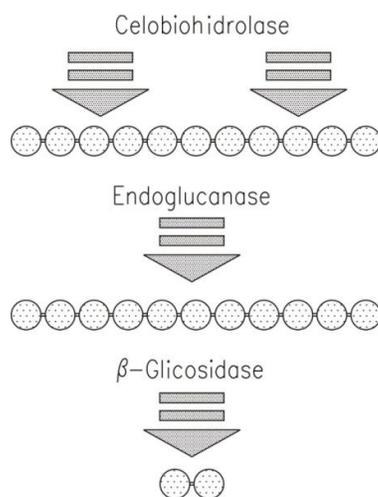


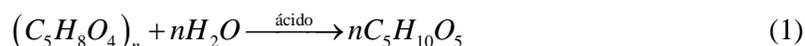
Figura 14- Hidrólise enzimática de compostos com vinculação tipo β -1,4 mediante celulase (Genencor®, 2007)

Na Figura 15, se apresenta o diagrama de fluxo do processo de bioconversão da biomassa utilizando o processo de hidrólise enzimática.

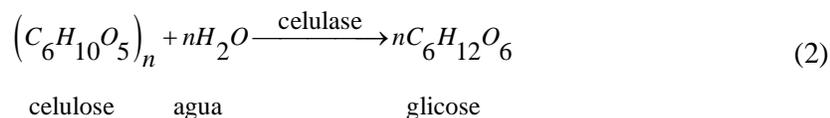


Figura 15. Diagrama de fluxo para o processo de bioconversão da biomassa utilizando o processo de hidrólise enzimática (Hahn-Hägerdal *et al.*, 2006).

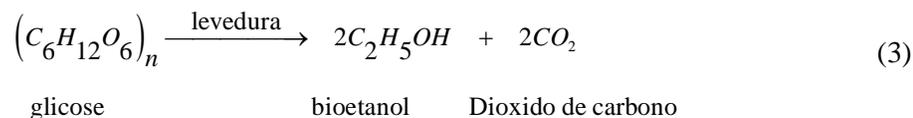
A reação primária, hidrólise da hemicelulose para obter xilose, pode ser representada mediante a seguinte equação:



Na etapa da hidrólise da celulose, as enzimas celulase catalisam a hidrólise da celulose até glicose, mediante a seguinte reação:



Logo, a levedura pode fermentar a glicose em bioetanol, assim:



A *Zymomonas mobilis* é um dos microorganismos mais promissores para fermentação do licor de hidrólise. Possui forte tolerância ao bioetanol e aos inibidores e alta produtividade de fermentação; porém, tem uma variedade de substratos muito limitada. A manipulação genética de *Z. mobilis* tem sido estudada por diferentes grupos de pesquisa (Zhang, 2000; Krishnan *et al.*, 2000). Este é considerado um dos microorganismos recombinantes mais

promissores para realizar com sucesso a fermentação das pentoses. Mesmo assim, subsistem sem solução, a curto prazo, os problemas relacionados à instabilidade do microorganismo geneticamente modificado.

Outras bactérias mesofílicas capazes de metabolizar as pentoses em ausência de oxigênio são: *Escherichia coli* e *Klebsiella*. Estas depois de submetidas às modificações genéticas estão sendo estudadas como alternativas para fermentação alcoólica do licor de hidrólise (United States Patent 5028539).

Os principais problemas referentes à eficiência de conversão dos hidrolisados lignocelulósicos em bioetanol estão relacionados com os seguintes aspectos: (1) Após o pré-tratamento, os hidrolisados contêm açúcares fermentescíveis e componentes que causam a inibição dos microorganismos usados na fermentação; (2) os hidrolisados da hemicelulose contêm hexoses e pentoses. As primeiras podem ser fermentadas mediante a *Saccharomyces cerevisiae* com processos amplamente conhecidos, enquanto as segundas são mais difíceis de fermentar via esse microorganismo (Olsson e Hahn-Hägerdal, 1996).

Algumas alternativas propostas direcionadas à fermentação tanto de hexoses quanto pentoses é o desenvolvimento genético de microorganismos. Outra alternativa é a utilização de pentoses em processos que não incluam a fermentação. A xilose, por exemplo, pode servir como fonte de carbono à bactérias sintetizantes de plásticos (CTBE, 2008).

Embora, quase a metade do peso da glicose se perde como dióxido de carbono, o qual não tem valor calorífico, cerca de 96% do calor de combustão da celulose é preservada no bioetanol produzido (Wyman *et al.*, 1993). Assim, a hidrólise e a fermentação convertem eficientemente a energia de um substrato sólido em uma forma líquida muito mais útil.

Uma série de leveduras, tal como a *Saccharomyces cerevisiae*, assim como a bactéria *Zymomonas mobilis*, são produtoras muito eficientes de bioetanol com conversões da glicose em bioetanol de 92 a 95 % ou mais (Wyman *et al.*, 1993). Porém, estes microorganismos não metabolizam a xilose nem a arabinose (Zhang, 2000).

Os processos de hidrólise e fermentação podem ser levados a cabo de maneira simultânea (SSF) ou separada (SHF). Estes tipos de configurações são descritos a continuação:

Hidrólise e fermentação separadas (SHF):

Este processo possui etapas distintas para a produção das enzimas, hidrólise da celulose e fermentação da glicose (Figura 16). A vantagem deste processo é que permite operar

separadamente cada uma das etapas mencionadas, o que minimiza as interações entre as mesmas. Porém, as enzimas celulase são inibidas pela acumulação dos açúcares, o que impede atingir concentrações razoáveis de bioetanol a altas taxas e com produções elevadas, mesmo usando grandes quantidades de enzimas (Wyman *et al.*, 1993).

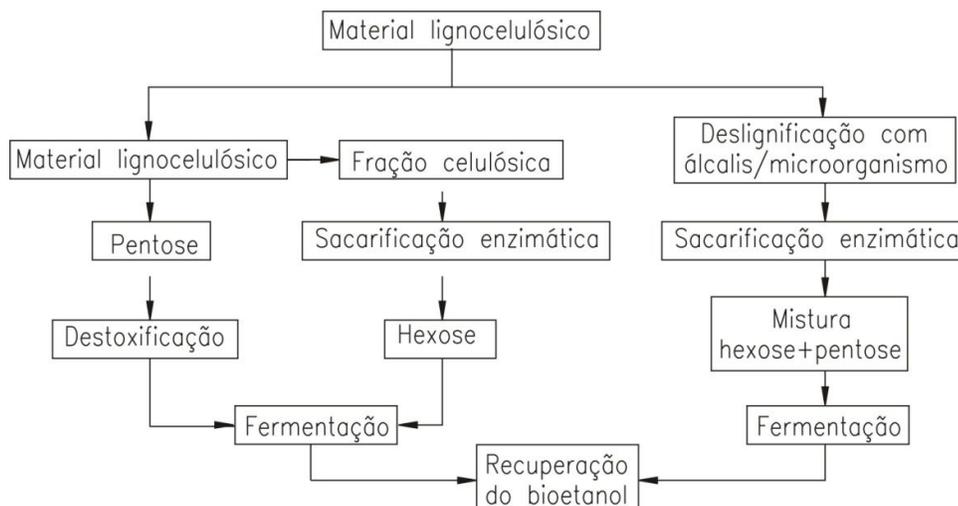


Figura 16 – Processo de hidrólise e fermentação separada (SHF) (Balat *et al.*, 2008).

Sacarificação e fermentação simultânea (SSF):

Neste processo a glicose é convertida continuamente em bioetanol, conforme mostrado na Figura 17. A presença das leveduras juntamente com as enzimas minimiza a acumulação de açúcares no reator. Por isto, maiores taxas, produções e concentrações de bioetanol são possíveis para o sistema SSF do que para o SHF com menores cargas de enzimas. Um valor típico de quantidade de enzimas utilizada no processo é 7 FPU (unidade de papel filtro)/g de celulose no sistema SSF (Sivers e Zacchi, 1996). Além disso, a presença do bioetanol faz que a mistura seja menos vulnerável a invasão de microorganismos não desejados (Wyman *et al.*, 1993).

Neste processo geralmente utilizam-se enzimas produzidas pelos fungos *Trichoderma reesei* e a levedura fermentativa *Saccharomyce cerevisiae*. As temperaturas ótimas para este processo estão ao redor de 38 °C, valor localizado entre as temperaturas ótimas da hidrólise (45 – 50 °C) e da fermentação (30 °C) (Sun e Cheng, 2002). Para um pH 4,5 e 55 °C as celulasas *T. reesei*, apresentam sua atividade ótima, enquanto as *Saccharomyces* são tipicamente controladas com pH 4,5 e temperatura de 37 °C (Balat *et al.*, 2008).

O CIEMAT (Ballesteros, 1998) desde 1998 tem desenvolvido pesquisas visando à obtenção de leveduras capazes de produzir bioetanol, desde 1998. Entre os trabalhos

realizados pelo CIEMAT destaca-se a obtenção de uma cepa mutante de *Kluyveromyces marxianus* que é capaz de produzir bioetanol com produções superiores a 50% (Abril, 2008).

Comparado com o processo SHF, este processo tem as seguintes vantagens: (1) incrementa a taxa de hidrólise mediante a conversão de açúcares que inibem a atividade da celulase; (2) requer menor carga enzimática; (3) altas produções; (4) baixos requerimentos referentes às condições de esterilização, já que, a glicose é removida imediatamente e o bioetanol é produzido; (5) menores tempos de processo; e (6) menor volume do reator, já que só é usado um reator. Porém, o bioetanol pode inibir a atividade da celulase neste processo (Sun e Cheng, 2002). A principal desvantagem do processo SSF, refere-se às diferentes temperaturas ótimas para os processos de sacarificação e fermentação.

Recentemente, a tecnologia SSF tornou-se vantajosa para realização da fermentação simultânea de hexose e pentose com um processo simultâneo de sacarificação e co-fermentação (SSCF). Neste processo, a hidrólise enzimática libera continuamente açúcares hexose, o que incrementa a taxa de glicólise, de modo que os açúcares do tipo pentose são fermentados mais rapidamente e com maiores rendimentos de produção (Balat *et al.*, 2008).

Conversão direta pelo microorganismo (CDM):

O processo CDM combina a produção de enzimas, a hidrólise da celulose e a fermentação dos açúcares em um único estágio. Geralmente são usados dois tipos de bactérias para produzir as enzimas celulase e fermentar os açúcares formados mediante a decomposição da celulose e hemicelulose em etanol. A conversão direta da celulose em bioetanol parece ser um método viável economicamente, devido à interconexão de todos os estágios necessários para a produção de bioetanol (biosíntese de celulase, hidrólise enzimática e fermentação). O processo CDM está baseado na utilização de mono ou co-cultivos de microorganismos que fermentam celulose em bioetanol. Este tipo de atividade é mostrada por várias bactérias termofílicas anaeróbicas, tal como a *Clostridium thermocellum*; e por filamentos fúngicos, como o *Monilia sp.*, *Neurospora crassa* e *Paecilomyces sp* (Szczo drak e Fiedurek, 1996). Porém, a grande desvantagem deste processo é a produção de uma série de produtos adicionais à produção de bioetanol, e rendimentos de produção muito menores que os atingidos nos dois processos anteriores.

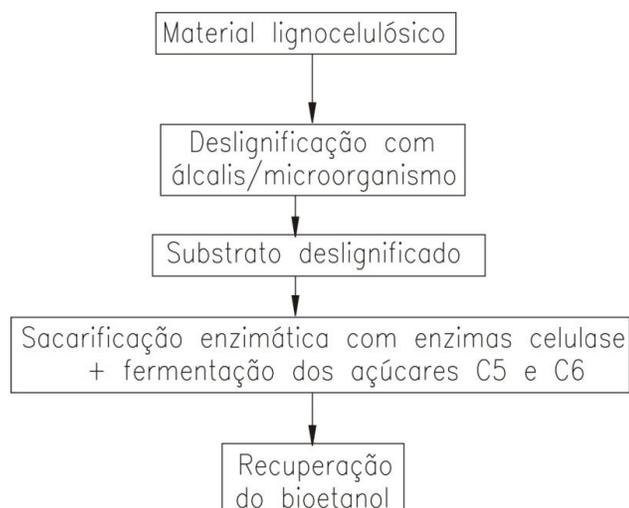


Figura 17 – Processo de sacarificação e fermentação simultânea com a fermentação de açúcares combinada (SSCF) (Balat *et al.*, 2008)

3.3 FERMENTAÇÃO

Uma grande quantidade de microorganismos, geralmente bactérias, leveduras ou fungos, fermentam os carboidratos em bioetanol sob condições livres de oxigênio. Assim, eles podem obter energia e crescer. De acordo com as reações, a produção teórica máxima é 0,51 kg de bioetanol e 0,49 kg de dióxido de carbono por kg de xilose e glicose (Balat *et al.*, 2008; Hamelinck *et al.*, 2005).



Métodos para a fermentação de açúcares C6 já eram bem conhecidos há pelo menos 6000 anos, quando os sumérios, babilônios e egípcios começaram a descrever e aperfeiçoar o processo de fazer cerveja a partir do amido, enquanto não se pode dizer o mesmo dos açúcares C5. Assim, a conversão dos açúcares C5 torna-se de muito interesse devido a que representam uma alta porcentagem dos açúcares disponíveis; portanto, a habilidade de recuperá-los e fermentá-los em etanol é muito importante para a eficiência e economia do processo.

Como se mencionou anteriormente uma das leveduras mais eficientes para a produção de bioetanol, a *Saccharomyces cerevisiae*, tem muitas vantagens no referente à alta produção

de bioetanol a partir de hexoses e à alta tolerância ao bioetanol e a outros componentes inibidores nos hidrolisados ácidos de biomassa lignocelulósica. Porém, não pode ser utilizada para a fermentação de pentose (Balat *et al.*, 2008).

Os microorganismos para a fermentação do bioetanol podem ser descritos em termos de seus parâmetros de desempenho e outros requerimentos como sua compatibilidade com produtos, processos e equipamentos existentes, conforme mostrado na Tabela 4. Os principais parâmetros de desempenho são: faixa de temperatura, faixa de pH, tolerância ao álcool, taxa de crescimento, produtividade, tolerância osmótica, produção, estabilidade genética, e tolerância aos inibidores (Balat *et al.*, 2008).

Tabela 4 – Requerimentos essenciais e desejados dos microorganismos (Abril *et al.*, 2006)

| Requerimentos essenciais | Requerimentos desejados |
|---|--|
| Faixa ampla de substratos | Atuar sob diferentes açúcares |
| Alto rendimento e produtividade | Hidrolisar celulose e hemicelulose |
| Mínima formação de subprodutos | Estatus GRAS* |
| Alta tolerância ao bioetanol | Reciclável |
| Alta tolerância aos inibidores | Mínimo fornecimento de nutrientes |
| Resistência ao médio (pH, força iônica, temperatura, concentração de bioetanol) | Resistência a baixos pH e altas temperaturas |

* GRAS – Geralmente considerado seguro Agencia FDA dos Estados Unidos

Porém, vale salientar que a fermentação de xilose a bioetanol é um processo antigo. Na atualidade a tendência é construir cepas recombinantes de *S. cerevisiae*, introduzindo os genes que codificam para o metabolismo de xilose da levedura *Pichia stipitis* (Rudolf *et al.*, 2007) da bactéria *Thermus thermophilus* (Waldfrisson, 1996) ou do fungo *Piromyces sp.* (Kuyper, 2003).

Bactérias fermentadoras de xilose, incluindo organismos nativos e geneticamente modificados, com muitas características úteis para o processo de sacarificação e fermentação simultânea, são apresentadas na Tabela 5.

Quanto aos processos de fermentação, estes se classificam em: processo de fermentação em batelada, em batelada alimentada e contínua. A escolha do processo depende das propriedades cinéticas dos microorganismos, do tipo de hidrolisado lignocelulósico e de aspectos econômicos.

Segundo Hahn-Hägerdal *et al.* (2006), somente as cepas recombinantes de *S. cerevisiae* têm conseguido fermentar xilose em hidrolisados não destoxificados, onde a tecnologia em batelada alimentada também permite a fermentação de hidrolisados de madeiras macias extremamente inibidores.

Tabela 5 – Espécies de bactérias nativas e modificadas capazes de fermentar xilose em bioetanol (Balat *et al.*, 2008).

| Espécies | Características |
|------------------------------------|--|
| <i>Clostridium acetobutylicum</i> | Útil na fermentação de xilose em acetona e butanol; baixa produção de bioetanol |
| <i>Clostridium thermocellum</i> | Capaz de converter diretamente a celulose em bioetanol e ácido acético: as concentrações de bioetanol são geralmente menores que 5g/l |
| <i>Escherichia coli</i> | Estirpes nativas que fermentam xilose em uma mistura de bioetanol, ácido succínico e ácidos acéticos, mas com pouca tolerância ao etanol; estirpes geneticamente modificadas produzem predominantemente bioetanol. |
| <i>Klebsiella oxytoca</i> | Estirpes nativas que fermentam rapidamente a xilose e a celobiose; modificadas para fermentar celulose e produzir bioetanol principalmente |
| <i>Lactobacillus pentoaceticus</i> | Consume a xilose e arabinose, ácido acético é produzido juntamente com ácido láctico (razão 1:1) |
| <i>Lactobacillus casei</i> | Fermenta a lactose muito bem; particularmente úteis para a bioconversão do soro |
| <i>Lactobacillus xylosus</i> | Usa celobiose se nutrientes são fornecidos: usa <i>n</i> -glicose, D-xilose, e L-arabinose |
| <i>Lactobacillus pentosus</i> | Fermentação homoláctica. Algumas estirpes produzem ácido láctico dos caldos residuais de sulfito |
| <i>Lactobacillus plantarum</i> | Consume a celobiose mais rapidamente que a glicose, xilose ou arabinose. Aparece para despolimerizar as pectinas; produz ácido láctico a partir de resíduos agrícolas |
| <i>Zymomonas mobilis</i> | Normalmente fermenta glicose e frutose; modificadas para fermentar xilose |

3.4 RECUPERAÇÃO DO PRODUTO E RESÍDUOS SÓLIDOS

A corrente de produto proveniente da fermentação, também conhecida como “caldo”, é uma mistura de bioetanol, massa celular e água. O primeiro passo é recuperar o bioetanol em

uma coluna de destilação, onde a maioria da água fica junto com a parte sólida no fundo da coluna. O produto (37% de bioetanol) é concentrado em uma coluna de retificação, justo abaixo do ponto azeotrópico (95%). O produto remanescente no fundo é levado à coluna de lavagem para remover a água adicional. Logo, o bioetanol destilado da lavagem é alimentado ao retificador. A recuperação de bioetanol nas colunas de destilação na planta é fixada em 99,6% para reduzir as perdas. Para atingir concentrações acima do ponto azeotrópico são usadas colunas de destilação extrativa (e.g benzeno), secagem com dissecante, ou a pervaporação (Hamelinck *et al.*, 2005; Balat *et al.*, 2008).

Os sólidos são separados usando uma centrífuga, e secos com um secador rotatório. Uma fração (25%) do efluente da centrífuga é reciclado para fermentar; o resto é enviado a uma etapa opcional de evaporação (Wooley *et al.*, 1999). A maioria do condensado nestes estágios de evaporação retorna ao processo como um condensado razoavelmente limpo (uma pequena porção, 10% é enviado ao processo de tratamento de águas residuais). Finalmente o xarope concentrado tem um peso total de sólidos entre 15-20% (Balat *et al.*, 2008).

A destilação é um processo de separação energointensivo, especialmente quando se utiliza biomassa lignocelulósica, devido à baixa concentração final de bioetanol no meio de cultivo (próximo de 4%). Portanto, é necessário maximizar a etapa de fermentação para tornar o processo de separação economicamente viável.

O principal resíduo sólido é a lignina, sua quantidade vai depender do tipo de biomassa utilizada e do teor de microorganismos utilizados no processo. Hoje em dia, a principal proposta para seu uso é a produção de vapor e eletricidade pela queima direta em caldeiras e centrais de cogeração. Com o objetivo de reduzir a demanda de energia externa ao processo, após a destilação, os sólidos possuem uma umidade de 60% e é necessário secá-los até atingir 15% de umidade, para uma queima adequada (Hamelinck *et al.*, 2005).

Capítulo 4

PLATAFORMA TERMOQUÍMICA

Neste capítulo faz-se uma revisão da bibliográfica da rota termoquímica para obtenção de biocombustíveis a partir da gaseificação da biomassa. Aprofunda-se, especificamente no processo de obtenção de biometanol a partir do bagaço de cana.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

Como se mencionou anteriormente, a plataforma termoquímica compreende a obtenção do gás de síntese (syngas) a partir da gaseificação da biomassa para a produção de biocombustíveis de segunda geração, entre eles o biometanol. Porém, essa biomassa a ser utilizada precisa de ser pré-tratada antes de entrar no processo.

A continuação apresentam-se algumas técnicas de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para processos de conversão termoquímicos:

4.1.1 Estocagem

A etapa de estocagem pode ser realmente crítica no pré-tratamento da biomassa. Ela deve ser adequada para garantir o fornecimento constante, evitar mudanças nas características

fundamentais da matéria-prima (apodrecimento, deterioração, etc.) e permitir, por exemplo, a perda de umidade desejada de forma natural (Rocha, 2008).

4.1.2 Secagem

Nos processos térmicos é desejável que o biocombustível seja seco ou tenha umidade compatível podendo variar entre 8-15 %, e para isso há necessidade do uso de energia. Muitos processos têm geralmente excedente de energia térmica que pode ser usada para secagem.

Embora no Brasil a indústria canavieira tenha se especializado na queima direta de bagaço com alta umidade, outros processos de conversão termoquímica como a pirólise rápida e a gaseificação trabalham geralmente com menor teor de umidade (< 20 %).

4.1.3 Picagem, Moagem e Peneiração

Essas operações unitárias são usadas para a redução e uniformização do tamanho das partículas. No caso da gaseificação em leito fluidizado esse tamanho deve estar entre 0 e 50 mm (Pierik & Curvers, 1995, apud Cardenas, 2006, p. 10).

Equipamentos como picadores de toras, moinhos de bola, moinhos de facas, moinhos de martelos e sistemas de peneira vibratórios são equipamentos disponíveis no mercado brasileiro (referencia brasileira).

4.1.4 Compactação

Existem várias formas de compactar biomassa: enfardamento, briquetagem e peletização. O objetivo principal é aumentar a densidade aparente do material e uniformizar o tamanho de partícula. O enfardamento apresenta as maiores dimensões no produto final. A briquetagem, também, aumenta a densidade energética (sem alterar o poder calorífico) de resíduos particulados.

A peletização de bagaço de cana é de grande interesse, porém a natureza fibrosa e abrasiva do material ainda requer inovações tecnológicas sendo que as matrizes planas funcionam relativamente bem (Rocha, 2008).

4.1.5 Torrefação

A torrefação é um tratamento térmico a temperaturas na faixa de 200-300 °C, com pressões próximas à atmosférica e em ausência de oxigênio. Este tratamento térmico não somente destrói a estrutura fibrosa e a tenacidade da biomassa (no caso da madeira), mas, também, aumenta o poder calorífico.

4.1.6 Pirólise

A pirólise é a conversão da biomassa em líquidos, sólidos e gases pelo seu aquecimento em ausência de oxigênio a temperatura em torno de 500 °C. A pirólise pode ser utilizada para produzir bio-óleo com uma eficiência de até 80%, dependendo do processo empregado. A distribuição dos produtos nas frações depende da temperatura e tempo de residência no reator. Os produtos da pirólise podem ser gaseificados visando a obtenção de gás de síntese.

A pirólise rápida é um processo relativamente novo e ainda não atingiu o estágio comercial. Neste processo, partículas de biomassa relativamente pequenas (< 6 cm) são rapidamente aquecidas até 450–600 °C a pressão atmosférica (BTG, 2008; Van *et al.*, 2004). Os vapores formados são rapidamente extinguidos para evitar o craqueamento secundário.

4.2 GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

A gaseificação pode ser definida como o processo de conversão termoquímica de um material sólido ou líquido (que contém carbono na sua composição) em um produto gasoso combustível (gás de síntese), através da oxidação parcial a temperaturas elevadas (reações termoquímicas numa faixa de temperaturas de 800°C a 1100°C) e em pressões atmosféricas ou maiores, até 33 bar. Utiliza-se um agente gaseificador que pode ser ar, vapor de água, oxigênio ou uma mistura destes gases em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão). Estes gases combustíveis contêm CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, outros hidrocarbonetos, gases inertes e diversos contaminantes (ex. particulados e alcatrões). Os sistemas de gaseificação operam de forma a limitar a oxidação completa do hidrogênio para água, e do monóxido de carbono para dióxido de carbono.

Os fatores que afetam o desempenho do sistema de gaseificação são: Fator de ar (FA), a temperatura de operação, o tipo de agente de gaseificação, pressão, tempo de residência, a qualidade da biomassa em termos físico-químicos e energéticos, bem como a utilização de catalisadores.

Na Tabela 6, resumem-se as vantagens e dificuldades técnicas apresentadas no processo de gaseificação quando são utilizados diferentes tipos de agentes gaseificantes.

O gás produzido num gaseificador cujo agente de gaseificação é o ar tem poder calorífico entre 4-6 MJ/Nm³, como consequência do efeito de diluição do nitrogênio. O gás resultante da gaseificação da biomassa com ar é conhecido como gás pobre, devido ao seu poder calorífico ser consideravelmente menor que o do gás natural. Quando se utiliza O₂ puro é possível obter um gás com PCI próximo de 10-20 MJ/Nm³. O oxigênio tipicamente custa de US\$ 40-60 por tonelada e normalmente é utilizado numa taxa de 0,25-0,3 kg/kg de biomassa, um custo equivalente a US\$ 10-20 por tonelada de biomassa (Wyman *et al.*, 1992).

Os gases combustíveis com baixo poder calorífico são usados diretamente em combustão ou num acionador primário para gerar energia, enquanto gases com poder calorífico médio/alto são usados como matéria-prima para subsequente conversão em produtos químicos, principalmente metano e metanol. (Lucas, 2005, apud Concha, 2007, p. 68).

O processo de gaseificação resulta de complexas reações sendo que estas transcorrem em diferentes regiões do gaseificador ou em todo o volume do mesmo simultaneamente. Assim, o processo pode ser subdividido em várias etapas:

1. Etapa de pirólise ou decomposição térmica, que ocorre a temperaturas próximas de 600 °C;
2. Oxidação de parte do carbono fixo do combustível, método que constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação;
3. Gaseificação propriamente dita que inclui reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, assim como reações homogêneas entre os produtos já formados;
4. Craqueamento do alcatrão, processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO, CO₂, CH₄ e outros gases como produtos;
5. Oxidação parcial dos produtos da pirólise.

Tabela 6 – Vantagens e dificuldades técnicas da gaseificação para diferentes agentes de gaseificação (Adaptado de Wang *et al.*, 2008).

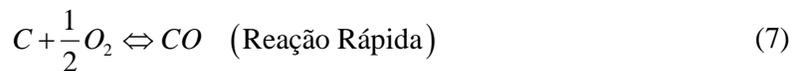
| Agentes de gaseificação | Vantagens | Dificuldades técnicas |
|--------------------------------|---|--|
| Ar | <ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo. É o mais barato. - Combustão parcial da biomassa para fornecimento da energia necessária ao processo. - Teor de partículas e alcatrão moderado e dependente do tipo de gaseificador. | <ul style="list-style-type: none"> - Baixo poder calorífico do gás. - O N₂ afeta a seletividade para compostos C₅. - Dificuldade de determinação do fator de ar, parâmetro que determina o desempenho. |
| Vapor | <ul style="list-style-type: none"> - Altos valores do poder calorífico do gás. - Alto teor de H₂ no gás. | <ul style="list-style-type: none"> - Requer de fornecimento de calor externo (caldeira). - Alto teor de alcatrão no gás e necessidade de limpeza catalítica. |
| Oxigênio | <ul style="list-style-type: none"> - O gás de síntese não está diluído por nitrogênio. - Ausência de partículas e alcatrão no gás como consequência das altas temperaturas de operação. | <ul style="list-style-type: none"> - Necessidade de planta de separação do oxigênio do ar. - Altas temperaturas de gaseificação (a mistura com vapor pode modular a temperatura do processo). - Uso de oxigênio puro apenas em gaseificadores de leito arrastado. |
| Dióxido de carbono | <ul style="list-style-type: none"> - Altos valores do poder calorífico do gás. - Altos valores de H₂ e CO no gás. | <ul style="list-style-type: none"> - Requer aquecimento indireto. - Requer limpeza catalítica do gás. |
| Água supercrítica | <ul style="list-style-type: none"> - Limpeza do gás “in situ”. A maior parte do CO₂ e de outros poluentes como H₂S, NH₃ e Cl ficam retidos na fase líquida. - Alto teor de hidrogênio no gás (> 50 %). - Permite a gaseificação de biomassa em estado líquido. | <ul style="list-style-type: none"> - Tecnologia recente, necessitando de muito esforço de P & D. |

Nas equações de 6 a 15 são apresentadas as principais reações químicas de cada uma das etapas do processo de gaseificação mencionadas acima.

I. Pirólise:



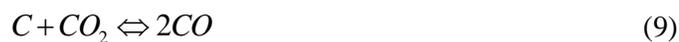
II. Oxidação do carbono



III. Gaseificação

- Reações heterogêneas

Reação de Boudouard



Reação de gás de água ou reação carbono-vapor

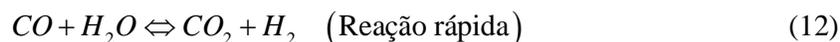


Reação de formação de metano



- Reações homogêneas

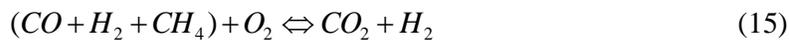
Reação de Shift, água/gás:



IV. Craqueamento do alcatrão



V. Oxidação parcial dos produtos da pirólise



4.2.1 Tipos de Gaseificadores

O gaseificador é o reator no qual acontece a conversão termoquímica da biomassa em gás de síntese. Existem seis tipos principais de gaseificadores: de leito fixo contracorrente

“updraft”, de leito fixo concorrente “downdraft”, de leito fluidizado borbulhante (LFB), de fluxo cruzado, de leito fluidizado circulante (LFC) e de leito arrastado. Ao mesmo tempo todos eles podem ser de aquecimento direto ou indireto. A classificação baseia-se na direção relativa do fluxo de biomassa e do agente de gaseificação, e a forma de fornecimento de calor ao reator. A Tabela 7 indica as configurações mais comumente usadas.

Tabela 7. Classificação dos gaseificadores (Ciferno e Marano, 2002).

| Tipo de Gaseificador | Direção do fluxo | | Apoio | Fonte de Calor |
|------------------------------|------------------|-------------|--------|--|
| | Combustível | Oxidante | | |
| Leito fixo Updraft | Descendente | Ascendente | Grelha | Combustão do resíduo de carbono |
| Leito fixo Downdraft | Descendente | Descendente | Grelha | Combustão parcial dos voláteis |
| Leito Fluidizado Borbulhante | Ascendente | Ascendente | Nenhum | Combustão parcial dos voláteis e do resíduo de carbono |
| Leito Fluidizado Circulante | Ascendente | Ascendente | Nenhum | Combustão parcial dos voláteis e do resíduo de carbono |

Gaseificadores de Leito Fixo

Os diferentes tipos de reatores de leito fixo são caracterizados pela direção relativa da movimentação dos sólidos e da corrente de gás, concorrente (*downdraft*), contracorrente (*updraft*) ou fluxo cruzado (*cross-flow*), respectivamente. Os gaseificadores de leito fixo são relativamente fáceis de projetar e de operar. São eficientes trabalhando com combustíveis de alta densidade e granulometria grossa. Na Figura 18, mostra-se um gaseificador de leito fixo.

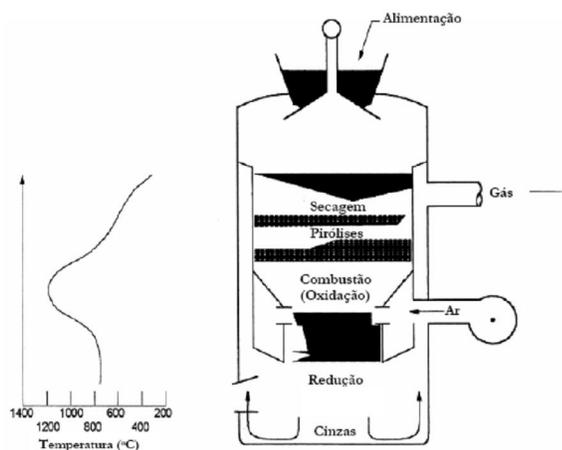


Figura 18 – Gaseificador de leito fixo concorrente “downdraft” (McKendry, 2002).

Gaseificadores de Leito Fluidizado

Este tipo de gaseificador não apresenta zonas diferenciadas de reação como nos reatores de leito fixo. Os reatores de leito fluidizado têm um leito isotérmico que opera usualmente em temperaturas na faixa de 700 a 900°C. Os principais tipos de gaseificadores de leito fluidizado são: de leito borbulhante (“bubbling fluidized bed”) e de leito circulante (“circulating fluidized bed”) (Belgiorno *et al.*, 2003; Klein, 2002).

As principais vantagens dos gaseificadores de leito fluidizado são a flexibilidade quanto ao tipo de biomassa a alimentar, que pode ser de granulometria fina sem a necessidade de ser briquetada. A temperatura do leito pode ser facilmente mantida abaixo do ponto de fusão das cinzas, controlando a mesma através da relação ar/combustível ou do fator de ar (FA). As desvantagens que apresenta este tipo de reator são temperaturas de operação limitada pelas características de fusão das cinzas da biomassa, alto teor de alcatrões no gás produzido devido às baixas temperaturas de operação (700-900 °C) (FAO, 1986; Fernandez, 2004).

Gaseificadores de leito fluidizado borbulhante (LFB) são típicos de aplicações de mediana escala. Enquanto, os gaseificadores de leito fluidizado circulante (LFC) são de fácil escalonamento e típicos de aplicações em grande escala, tanto de gaseificação como de combustão (Hamelinck *et al.*, 2002). Na Figura 19, apresenta-se um esquema de um gaseificador LFC.

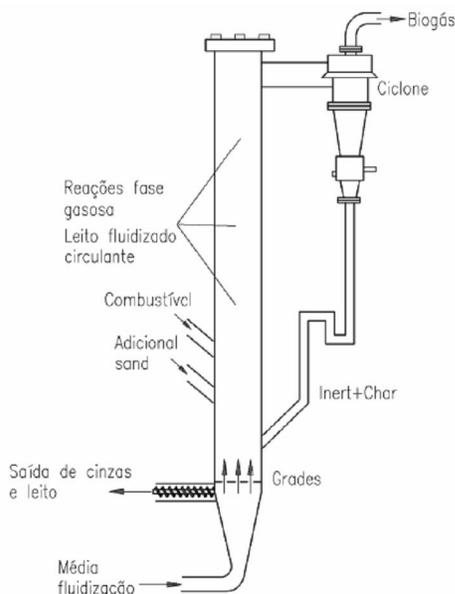


Figura 19 – Esquema de gaseificador de leito fluidizado circulante (Olofsson, 2005).

No processo de gaseificação em leito fluidizado circulante as partículas são arrastadas pelo agente de fluidização no interior do reator e saem pelo topo do reator de gaseificação,

para serem enviadas de volta ao leito. Esses gaseificadores operam de acordo com o regime de arraste pneumático e possui uma maior conversão de carbono devido ao maior tempo de residência das partículas.

No processo de gaseificação de aquecimento direto, ar ou oxigênio é injetado diretamente no gaseificador junto com a biomassa, numa razão em torno de 30% do valor estequiométrico, para gerar a energia necessária para as reações endotérmicas de gaseificação. Esta energia, dependendo do tipo de gaseificador, é liberada a partir da combustão da fração volátil da biomassa (gaseificadores co-correntes, leito fluidizado e de arraste, gerando gases com baixo teor de alcatrão) ou do resíduo carbonoso (gaseificadores contracorrente e de fluxo cruzado, gerando gases com teores elevados de alcatrão). Quando se usa ar como agente gaseificador o poder calorífico do gás resultante é baixo, assim como o teor de hidrogênio, enquanto o teor de CO₂ é relativamente alto comparado com o gás produzido por aquecimento indireto.

Quando se opera com oxigênio puro as temperaturas de operação são relativamente altas (1200-1.500 °C). A principal vantagem deste processo de gaseificação é o baixo teor de hidrocarbonetos no gás comparado com os gaseificadores operados a baixas temperaturas. Porém, como mencionado, a desvantagem desta técnica radica na necessidade de uma unidade de obtenção de oxigênio o qual acrescenta os custos de investimento (Zuberbühler *et al.*, 2006).

A Universidade Técnica de Viena (TUV) desenvolveu o processo de gaseificação Fast Internal Circulating Fluidized Bed (FICFB) para produzir gás de síntese a partir de biomassa usando um gaseificador de aquecimento indireto. A idéia principal do sistema é separar fisicamente a reação de gaseificação e a reação de combustão a fim de se obter um gás livre de nitrogênio.

A biomassa que entra no reator de leito fluidizado é aquecida até ser seca, volatilizada e convertida em CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O_g e carbono fixo. Simultaneamente as reações de gaseificação fortemente endotérmicas (reações com vapor de água, equações 10 e 12) têm lugar.

O sistema de gaseificação FICFB em contraste com os gaseificadores convencionais operados com ar tem a vantagem de produzir um gás livre de nitrogênio, o qual depois de um apropriado sistema de limpeza e tratamento, é usado como gás de síntese na indústria química ou como fonte de energia (Boerrigter e Rauch, 2006).

4.3 LIMPEZA DO GÁS PRODUZIDO

A identidade e teor das impurezas presentes no gás de síntese dependem do processo de gaseificação e o do tipo de biomassa utilizada. Processos de limpeza e condicionamento devem ser implementados para adequar as características e qualidade do gás de síntese à sua utilização prevista. Porém, a concentração de impurezas no gás varia de acordo com o tipo de gaseificador utilizado.

A escolha do sistema de limpeza dos gases depende de uma série de fatores, tais como: a eficiência de remoção, o custo operacional e de investimento, o espaço disponível, a temperatura, a característica do gás, o tamanho das partículas de biomassa, entre outros. A limpeza do gás preferivelmente é realizada na mesma faixa de temperatura das etapas posteriores do processo para evitar perdas na eficiência por resfriamento. Em geral podem-se distinguir duas rotas tecnológicas, as quais são discutidas a seguir.

4.3.1 Limpeza Úmida de Gases a Baixa Temperatura

Após a remoção da maioria das impurezas sólidas num ciclone, o gás de síntese é resfriado até o ponto de orvalho antes de passar por um filtro de mangas, conforme mostrado na Figura 20. Trata-se de uma nova geração de filtros de fibra de vidro e uma temperatura máxima de operação do gás de 260 °C (Perry *et al.*, 1999). Nesta temperatura os particulados e os álcalis podem ser satisfatoriamente removidos (Consonni e Larson, 1994; Tijmensen *et al.*, 2002).

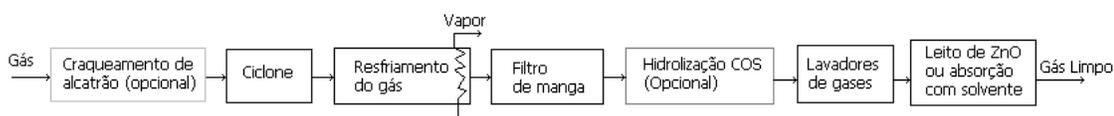


Figura 20 – Limpeza úmida de gases a baixa temperatura (Hamelinck *et al.*, 2002).

Depois o gás de síntese é lavado com água a 40 °C. As partículas residuais, espécies químicas em fase vapor (alcatrão não reagido, condensados orgânicos de gás, traços de outros elementos), gases alógenos e compostos de nitrogênio reduzidos são removidos quase que completamente.

A remoção dos álcalis é finalizada num lavador de gás (Consonni e Larson, 1994). Um leito de ZnO é suficiente para diminuir a concentração de enxofre até valores inferiores a 0,1

ppm. Estes leitos podem ser operados entre 50 e 400 °C. Em baixas temperaturas e pressões, menor quantidade de enxofre é absorvida, portanto, leitos múltiplos serão usados em serie. O ZnO pode ser utilizado somente durante um ano e não é possível regenerá-lo (Katofsky, 1993, apud Cardenas, 2006, p. 15).

Se for necessária a remoção do CO₂, um processo de absorção com solvente poderia ser usado, por exemplo, com Rectisol ou Sulfinol (Tijmensen, 2000). H₂S e COS (sulfeto de carbonila) são reduzidos até concentrações menores que 0,1 ppm e todo ou parte do CO₂ é separado. O enxofre presente no gás ácido, na saída do sistema de limpeza, é concentrado até ácido sulfúrico ou como enxofre elementar numa unidade de Claus.

O método úmido a baixa temperatura tem um consumo de energia alto e requer tratamento do efluente gerado, mas atualmente é mais eficiente que a limpeza seca de gases a alta temperatura (Cardenas, 2006).

A limpeza úmida pode remover até 50% do alcatrão presente no gás, e quando seguida por um lavador venturi, a eficiência de remoção do alcatrão aumenta para 97%. As águas residuais da lavagem do gás precisam de tratamento num sistema composto por: câmara de sedimentação, filtro de areia e filtro de carvão ativado

4.3.2 Limpeza Seca de Gases a Alta Temperatura

Assim como no caso do processo úmido o craqueamento do alcatrão é opcional. Alcatrão e óleos presentes não são removidos durante a passagem pela unidade de limpeza seca de gases porque estes não condensam em temperaturas altas .

Para temperaturas acima de 400 °C, a remoção de partículas se faz em filtros de leito granular fino em vez de ciclones, como se apresenta na Figura 21. A remoção final das partículas é feita usando filtros de cerâmica (“candle”) (Hamelinck *et al.*, 2002) ou placas de metal sinterizado operando a temperaturas acima de 720 °C com eficiências maiores que 99,8% para partículas de 2 – 7 µm (Katofsky, 1993, apud Cardenas 2006, p. 15). Ainda podem ser utilizados filtros cerâmicos para a remoção simultânea de SO_x , NO_x e particulados (White *et al.*, 1992).



Figura 21 – Limpeza seca de gases a alta temperatura (Hamelinck *et al.*, 2002).

Processos de remoção de álcali a 750 – 900 °C ainda estão em desenvolvimento. A remoção de álcalis a temperaturas altas mediante a passagem da corrente gasosa através de um leito fixo adsorvente foi discutida por Turn *et al.* (1998). Sob temperaturas menores que 600 °C os metais alcalinos se condensam em partículas e podem ser mais facilmente removidos com filtros.

Catalisadores base níquel têm demonstrado que são muito eficientes para a decomposição da mistura de alcatrão, amônia e metano, no gás da gaseificação de biomassa a temperaturas em torno de 900 °C. Porém, o enxofre pode envenenar estes catalisadores. Ainda não se tem certeza se os compostos de nitrogênio HCN podem ser removidos.

Os alógenos são removidos mediante adsorventes pulverizados baseados em Na e Ca. Estes são injetados no fluxo de gás e removidos nos separadores de particulados (Verschoor *et al.*, 1991).

4.4 CONDICIONAMENTO DO GÁS DE SÍNTESE

No condicionamento, o gás da gaseificação se dispõe nas condições de composição, pressão e temperatura ótimas para a conversão catalítica (Abengoa, 2008). Este processo consta de três etapas, porém, todas são opcionais.

Para a produção de metanol a partir do gás de síntese, três parâmetros são de particular importância:

a) A razão de CO₂:CO, que pode ser otimizada para a produção de metanol, utilizando um processo similar à reforma a vapor no gás natural.

b) A razão H₂:CO do gás de síntese, em peso molecular. No processo de síntese do metanol, a composição ideal do gás está dada pela Eq. 16:

$$R = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2 \quad (16)$$

c) Para a produção do metanol a partir da biomassa somente se requer uma conversão parcial. Assim, o excesso de CO₂ pode ser removido mediante muitos processos comercialmente disponíveis.

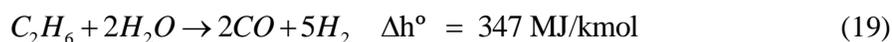
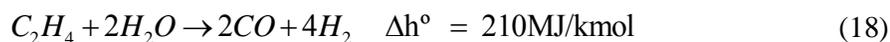
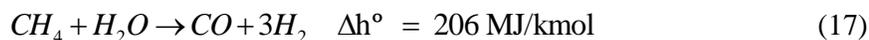
4.4.1 Reforma a Vapor do Metano

Em presença do catalisador adequado (usualmente a base de níquel) e altas temperaturas, o metano, o alcatrão e outros hidrocarbonatos leves são reformados em CO e H₂.

Nesse processo o metano é convertido em moléculas de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), conforme a Eq. 17. Seguidamente, tem lugar a reação de deslocamento do equilíbrio gás-água (WGS – water gas shift reaction) de acordo com a Eq. 20, fornecendo o produto reformado em condições de equilíbrio químico.

Devido à natureza altamente endotérmica das reações, o calor requerido, é fornecido por queimadores localizados na parte exterior dos tubos, e é transferido ao reator por um trocador de calor indireto, para que o metano reaja com o vapor e produza um gás rico em hidrogênio. De todas as tecnologias de conversão, esta é a que possui maior eficiência na conversão do gás (Fuel Cell Handbook, 2002).

A reforma a vapor é o método mais comumente utilizado para a produção de gás de síntese a partir do gás natural ou gás da gaseificação. As reações que tem lugar são as seguintes:



Enquanto as baixas pressões favorecem o processo de reforma, as pressões elevadas o beneficiam economicamente (Cardenas, 2006). Os reformadores tipicamente operam a 1 – 3,5 MPa.

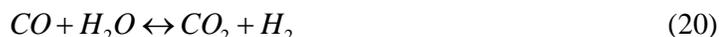
O reformador de metano a vapor (SMR, da sigla em inglês) usa o vapor como reagente de conversão e para prevenir a formação de carbono durante a operação. Danos em tubos ou inclusive rupturas, podem ocorrer quando a razão vapor/carbono cai abaixo dos limites aceitáveis. O tipo específico de reformador catalítico usado, e a temperatura e pressão de operação, são fatores que determinam a razão apropriada de vapor/carbono para uma operação segura e fiável.

Usualmente a conversão completa de hidrocarbonetos pesados no gás alimentado ocorre em um pré-reformador adiabático. Isto faz possível operar o reformador tubular a uma razão

de vapor/carbono de 2,5. Quando os hidrocarbonetos pesados ainda estão presentes, a razão de vapor/carbono dever ser maior que 3,5. Em plantas antigas, onde somente há um reformador a vapor, a razão vapor/carbono é tipicamente 5,5. Razões maiores de vapor/carbono, favorecem a razão $H_2:CO$, e portanto, a produção de metanol. Porém, isto diminui a eficiência do processo, devido à quantidade de vapor requerida.

4.4.2 Reação de Deslocamento do Equilíbrio Gás – Água ou Reação de Shift (WGS)

No reator de shift a razão $CO:H_2$, é modificada mediante a reação de deslocamento do equilíbrio gás-água, mais comumente conhecida como reação de Shift (WGS), conforme a Eq. 19:



Esta reação é exotérmica e ocorre quase completamente sob baixas temperaturas. Os catalisadores modernos são ativos a temperaturas baixas cerca de 200 °C (Cardenas, 2006) ou 400 °C (Maiya *et al.* 2000). Devido às altas seletividades dos catalisadores, todos os gases, exceto os que participam na reação de shift, são inertes. Esta reação é independente da pressão. Convencionalmente a reação de shift é realizada em reatores sucessivos de alta temperatura (360 °C) e baixa temperatura (190 °C). Atualmente, a etapa da reação de shift, é simplificada mediante a instalação somente de um conversor CO-shift operando a temperatura média (210 °C). Para o processo de síntese do biometanol, o gás da gaseificação pode ser parcialmente deslocado para obter uma razão adequada de $H_2:CO$. Teoricamente a razão vapor/monóxido de carbono pode ser 2:1. Em escala laboratório, são atingidos bons resultados com esta razão (Maiya *et al.* 2000). Na prática vapor extra é adicionado para prevenir o coque (Tijmensen, 2000); a razão é definida em 3:1.

4.4.3 Remoção do CO_2

Para obter a razão $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ desejável no processo de síntese do metanol, parte dos óxidos de carbono pode ser removida. Isto se faz mediante a lavagem parcial destes óxidos, especificamente o dióxido de carbono. Para este propósito, diferentes processos

físicos e químicos estão disponíveis. As diferentes tecnologias de remoção do CO₂, têm sido discutidas por muitos autores (Page *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2008).

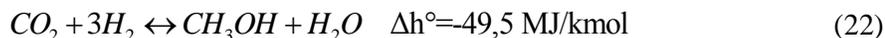
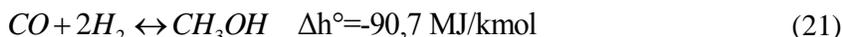
As duas opções de absorção de CO₂, mais amplamente aplicadas na indústria são:

- A absorção química usando aminas, é a mais convencional e a melhor opção provada comercialmente.
- A absorção química usando o processo Selexol, desenvolvida desde os anos setenta. É a tecnologia mais atrativa tecnologicamente para fluxos gasosos com altas concentrações de CO₂.

4.5 SÍNTESE DO METANOL

No processo de síntese do metanol geralmente usam-se catalisadores a base de cobre-zinco, temperaturas na faixa de 200–300 °C e pressões em torno de 50 a 100 bar. Somente uma porção do CO no gás fornecido é convertida em metanol numa etapa através do reator, devido à baixa temperatura à qual opera o catalisador. O gás não reagido é reciclado a uma razão tipicamente entre 2,3 e 6 (Hamelinck e Faaij, 2001).

O metanol é produzido a partir do gás de síntese através das seguintes reações:



A Eq. 21 é a reação primária da síntese do metanol. De acordo com a Eq. 22, parte do hidrogênio se perde em forma de água. Portanto, sob condições ideais, o gás alimentado não deveria ter CO₂ na sua composição. Porém, está bem estabelecido que uma pequena quantidade de CO₂ no gás (1–2 %) atua como um promotor da reação primária da síntese do metanol, e ajuda a manter a atividade do catalisador (Hamelinck e Faaij, 2002).

Outras reações que podem ocorrer no processo apresentam-se a seguir.



O gás produzido no processo de síntese é condensado mediante resfriamento. Logo, este é enviado para uma coluna de destilação, onde finalmente se recupera o produto (Hamelinck *et al.*, 2002, Ohlström *et al.*, 2001).

O metanol cru obtido contém água produzida durante a síntese, assim como também, outros co-produtos menores. Portanto, deve ser purificado através de um processo de destilação multiestágios (Schuck, 2002). Na Figura 22, apresenta-se um esquema do processo de produção de biometanol.

A co-produção de calor e potência poderia ser considerada como uma etapa adicional ao processo, conforme mostrado na Figura 22.

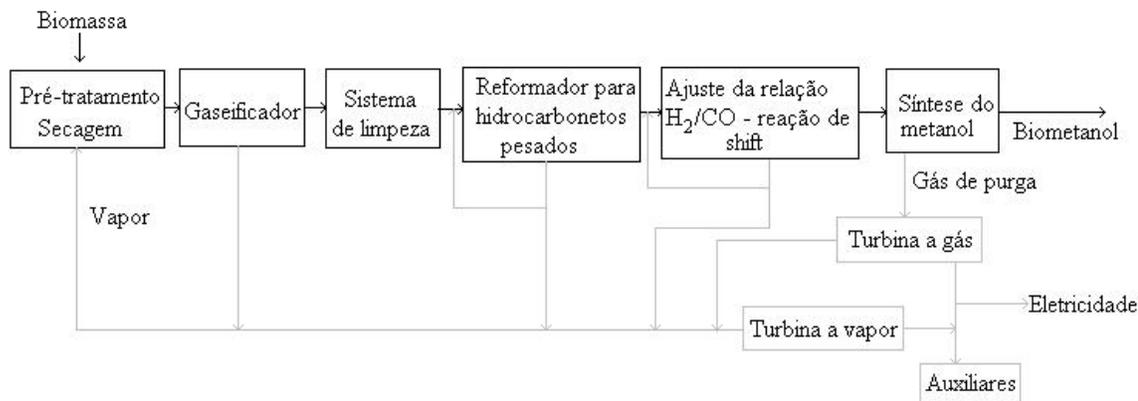


Figura 22 – Esquema do processo de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa (Hamelinck e Faaij, 2001).

Capítulo 5

MODELO DE ANÁLISE ECONÔMICA

Os custos de produção do bioetanol e do biometanol foram calculados dividindo os custos totais anuais do sistema pela quantidade de combustível produzida. Os custos totais anuais consistem dos custos anuais de investimento, operação e manutenção, matérias-primas, e demanda e fornecimento de eletricidade

Os custos totais anuais de investimento foram calculados mediante o método de Estimção Fatorada (Peters e Timmerhaus, 1991), baseado no conhecimento dos custos dos equipamentos maiores encontrados na literatura. Porém, deve se tomar em conta que, a faixa de incerteza para tal estimção é de até $\pm 30\%$. Os custos totais de investimento instalado para cada unidade por separado foram somados. O investimento de cada unidade depende do tamanho dos componentes que foram calculados mediante os balanços de massa para cada etapa. Logo, estes foram escalados usando o tamanho conhecido na literatura, mediante a Eq. 26:

$$\frac{\text{Custo}_a}{\text{Custo}_b} = \left(\frac{\text{Tamanho}_a}{\text{Tamanho}_b} \right)^R \quad (26)$$

Onde R, é o fator de escala.

Vários componentes do sistema têm o tamanho máximo, pelo que múltiplas unidades serão colocadas em paralelo. Assim, o custo total instalado é calculado somando todos os equipamentos. Porém, este valor deve ser corrigido mediante a Eq. 27, que tem em conta a vida útil técnica dos sistemas (Hamelinck e Faaij, 2001).

$$I_c = I_t \cdot \left(1 - \frac{1}{(1+i)^{t_e}} \cdot \frac{t_t - t_e}{t_t} \right) \quad (27)$$

Sendo,

I_c , Investimento Total Instalado Corrigido pela vida útil técnica;

I_t , Investimento Total Instalado;

i , Taxa de desconto;

t_e , Vida útil econômica;

t_t , Vida útil técnica.

O Custo Total de Investimento inclui equipamentos auxiliares e labores de instalação, e as despesas de engenharia e contingência. Segundo Hamelinck e Faaij. (2001), os custos totais de investimento podem calcular-se pela Eq. 28.

$$CTI = I_c (1 + 0,33 + 0,40) \quad (28)$$

O coeficiente 0,33 está baseado nos custos físicos da planta (instrumentação e controle 5%, edificações 1,5 %, conexões de rede, preparação do local 0,5%, trabalho civil 10%, instalações elétricas 7%, e tubulação 4%). O coeficiente 0,4 está baseado nos custos referentes à engenharia e projeto 5%, juros de construção 10%, contingência 10%, despesas gerais 10%, custos de construção 5%.

Os custos de operação fixos (manutenção, labor, e outros) calculam-se como uma porcentagem (4%) do Custo Total de Investimento (Hamelinck e Faaij, 2001; Larson *et al.* 1998)

Fazendo uso da Eq. 26 também pode se estudar a influência das capacidades de produção dos processos escolhidos. Nesse caso para sistemas que utilizam biomassa como matéria prima o R está na faixa de 0,6 – 0,8 (Tijmensen e Hooijdonk, 2000).

A metodologia utilizada para estudar a viabilidade dos processos, é aquela comumente considerada na análise econômica de investimentos, o fluxo de caixa e suas peculiaridades como Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR).

Além desses indicadores econômicos será realizada uma análise de sensibilidade em relação aos custos dos parâmetros de projeto como custo da biomassa, tarifa de energia elétrica, custo de investimento e custo de operação e manutenção (O&M). A variação dos custos será considerada em + ou - 55%.

5.1 PRINCIPAIS INDICADORES ECONÔMICOS

Os principais indicadores econômicos comumente utilizados em análise de investimentos são descritos abaixo:

5.1.1 Fluxo de Caixa

É a representação gráfica do conjunto de entradas (receita) e saídas (despesas) num determinado intervalo de tempo. O fluxo de caixa referente a um empreendimento deve conter informações fiéis de entradas e saídas de dinheiro que devem atuar ao longo do período analisado.

5.1.2 Valor Presente Líquido

O método do Valor Presente (VPL) é muito interessante quando se deseja comparar alternativas excludentes, e caracteriza-se por trazer para o instante inicial todas as variações de caixa, ou seja, transferir para a data zero todas as receitas e dispêndios descontados a taxa mínima de atratividade considerada, (Soares *et al.*, 2001). De acordo com Samanez (2002), o VPL tem como finalidade valorar em termos de valor presente o impacto de eventos futuros relacionados a um certo investimento, ou seja, mede o valor presente dos fluxos de caixa ao longo da vida útil do projeto, sendo expresso pela Eq. 29.

$$VPL = -I + \sum_{i=1}^n \frac{FC_t}{(1+i)^t} \quad (29)$$

Onde,

FC_t , representa o fluxo de caixa no t-ésimo período;

I , representa o investimento inicial de capital;

i , taxa de juros comparativa, ou taxa de desconto.

O método VPL tem o objetivo de indicar projetos ou alternativas de investimentos com melhor atratividade econômica, ou seja, VPL positivo. Outro critério a ser considerado na escolhas das alternativas é que quanto maior o VPL, mais atrativa é a proposta.

5.1.3 Taxa Interna de Retorno

Segundo Gitman (2002), a taxa interna de retorno é definida como a taxa de desconto que iguala o valor presente das entradas de caixa com o investimento inicial de um projeto, ou seja, é a taxa de desconto que faz com que o VPL de um certo investimento se iguale a zero. Em termos matemáticos a TIR é expressa como a Eq. 30.

$$0 = -I + \sum_{i=1}^n \left(\frac{FC_t}{(1+TIR)^t} \right) \quad (30)$$

O método da TIR possui a vantagem de expressar os resultados em termos percentuais, embora possa levar a decisão inconsistente uma vez que este método favorece alternativas de menor escala, (Samanez, 2001). Além dessa característica o método da TIR não representa o valor absoluto do projeto tendendo a mascarar os resultados.

Quando a TIR for superior a taxa de mínima de atratividade (TMA) para o empreendimento, tem - se que este é atrativo. A análise comparativa entre dois empreendimentos através da TIR não é recomendável baseada no princípio de que este método pode maximizar o lucro. Outra maneira de analisar a viabilidade é comparando a TIR com a TMA, se a TIR for maior que a TMA o projeto é viável.

5.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade é uma abordagem comportamental que utiliza inúmeras variáveis a fim de avaliar seu impacto no retorno dos investimentos.

Ao efetuar uma análise de investimentos de um projeto através de um índice, por exemplo, a taxa interna de retorno, alguns valores devem ser assumidos para os diversos parâmetros de cálculo. Quando há modificação nos parâmetros conseqüentemente há variação no índice. A análise de investimento consiste em variar um dado parâmetro a fim de verificar o comportamento desse índice, ou seja, a dependência do valor do índice em relação ao valor utilizado nos cálculos do projeto.

Através da análise de sensibilidade verifica-se a intensidade com que os parâmetros de projeto afetam os resultados finais.

Capítulo 6

METODOLOGIA

Neste capítulo descrevem-se os sistemas de produção de bioetanol e biometanol escolhidos para comparar as Plataformas Bioquímica e Termoquímica, respectivamente. Finalmente, define-se a metodologia adotada para fazer a análise econômica dos processos.

Os balanços de massa e energia foram realizados utilizando suposições e dados encontrados na literatura. Na sua maioria os balanços de massa foram resolvidos manualmente ou utilizando o programa computacional “Microsoft Excel”. Os diagramas de fluxos dos processos, e os balanços de massa e energia, apresentam-se nos Anexos I, II, V, VI. As etapas de geração de vapor e energia elétrica foram simuladas utilizando o software comercial Gate-Cycle.

6.1 DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS DE PRODUÇÃO DA PLATAFORMA BIOQUÍMICA

Como mencionado no Capítulo 3, existem basicamente três rotas tecnológicas para obtenção de bioetanol lignocelulósico a partir da hidrólise enzimática: sacarificação e fermentação separadas (SHF); sacarificação e fermentação simultâneas (SSF); e sacarificação e co-fermentação simultâneas (SSCF). Destes processos, os dois últimos foram os escolhidos para serem estudados neste trabalho, devido a seus altos rendimentos de produção e

desempenho. Os principais parâmetros utilizados para a realização dos balanços de massa e energia dos processos resumem-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Principais parâmetros utilizados nos balanços de massa e energia do processo.

| Tecnologia | SSF | SSCF |
|---|---|---|
| Biomassa de entrada | 400 MW _{PCS} 1.772 t _{seca} /dia | 400 MW _{PCS} 1.772 t _{seca} /dia |
| <i>Pré-tratamento</i> | Explosão com vapor catalisada | |
| Umidade da biomassa (%) ^a | 50 | 50 |
| Catalisador (Kg SO ₂ /kg água no bagaço seco) ^b | 0,02 | 0,02 |
| Recuperação da celulose (%) ^b | 96,3 | 96,3 |
| Recuperação da xilose (%) ^b | 51,9 | 51,9 |
| <i>Hidrólise e Fermentação</i> | | |
| Carga de sólidos (%) ^b | 8 | 8 |
| Carga enzimática (FPU/g celulose) ^b | 10 | 10 |
| Hidrólise da celulose (kg glicose/kg celulose) ^b | 0,85 | 0,85 |
| <i>Fermentação</i> | | |
| Glicose (% do teórico) ^b | 79,86 | 79,86 |
| Xilose (%) ^c | 0 | 50 |
| Potência requerida (MWe) ^d | 3,76 | 3,52 |
| Vapor requerido ^c | | |
| Pré-tratamento (kg/kg bagaço seco) | 0,2 (400 kPa) | 0,2 (400 kPa) |
| Secagem (t/t de água evaporada) | 1,01 (1100 kPa) | 1,01 (1100 kPa) |
| Destilação (kg/kg etanol produzido) | 2,57 (400 kPa) | 2,57 (400 kPa) |

^a Macedo, 2008.

^b Sendelius, 2005.

^c Hamelinck *et al.* 2005.

^d A potência requerida para as diferentes etapas do processo foram estimados tendo em conta o estudo realizado pelo Wooley *et al.* (1999).

A continuação descrevem-se os processos escolhidos para estudar a Plataforma Bioquímica.

6.1.1 Caso I: Sacarificação e Fermentação Simultâneas – SSF

No caso I considera-se a produção de bioetanol a partir do processo de hidrólise SSF. Assume-se que a planta de bioetanol se localizará em Brasil, com uma capacidade de processo de 400 MW_{PCS} (1.772 t_{seca}/dia de biomassa). Na Figura 23, apresenta-se um esquema geral do processo.

O processo está constituído principalmente por 5 etapas, assim:

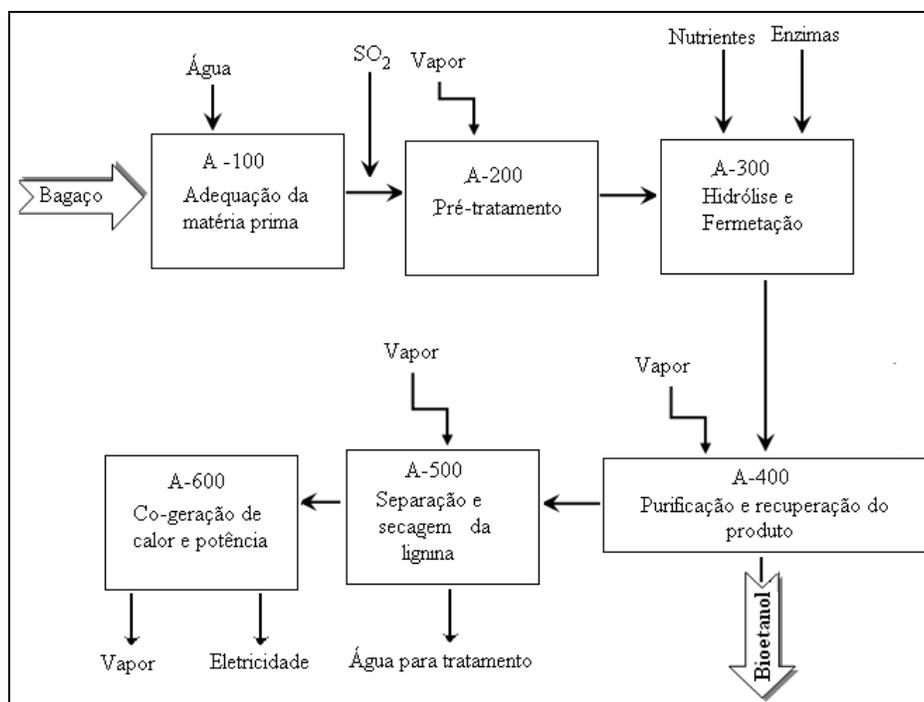


Figura 23 – Etapas do processo de produção do bioetanol a partir da hidrólise do bagaço de cana.

Etapa de manuseio e alimentação da matéria prima (A-100)

Em termos práticos, pode considerar-se que o bagaço é submetido a um pré-tratamento físico no momento de sua produção, após o esmagamento úmido da cana. Além disso, o bagaço dispensa moagem prévia ao pré-tratamento físico-químico em virtude da reduzida granulometria, o que representa uma vantagem em termos de custo de preparação de matéria-prima. Supõe-se que o bagaço de cana recebido na usina chega com 50% de umidade. O bagaço é impregnado com SO_2 gasoso mediante um misturador em linha, de acordo com as condições requeridas pelo processo de pré-tratamento.

Etapa de pré-tratamento ou hidrólise da hemicelulose (A-200)

O bagaço previamente impregnado com SO_2 , entra num reator StakeTech (SunOpta, 2008), onde é injetado vapor diretamente a 400 kPa. Após o pré-tratamento, ocorre descompressão do sistema e a lama é coletada num tanque de expansão.

Etapa de sacarificação e fermentação simultâneas SSF (A-300)

No caso da hidrólise SSF, somente será considerada a fermentação dos açúcares C6. Assume-se que se usam leveduras *Saccharomyces cerevisiae* convencionais e que estas são produzidas no mesmo processo enquanto as enzimas são adquiridas através de fornecedores especializados. As leveduras devem ser produzidas continuamente, devido a que a reciclagem não é possível. As condições de operação do processo (Tabela 8) estão baseadas nos resultados experimentais obtidos em escala laboratório na Universidade de Lund (Sendelius 2005).

Antes do processo SSF deve ajustar-se o pH do bagaço pré-tratado mediante a adição de hidróxido de sódio. Assim, o bagaço pré-tratado, as leveduras e as enzimas são misturadas nos reatores SSF. A lama é diluída até obter o teor de sólidos desejável. Nessa etapa recupera-se 96,3 % da celulose. Alcança-se um rendimento de produção de bioetanol de 76,89% do valor teórico a partir dos açúcares glicose. Assume-se que as frações remanescentes são convertidas em co-produtos.

Etapa de purificação e recuperação do bioetanol (A-400)

O bioetanol é concentrado até 92,5 % numa etapa de destilação que consta de duas colunas. Sendo a primeira, uma coluna de esgotamento, e a segunda, de retificação, operando a diferentes pressões. Seguidamente, o bioetanol é concentrado até 99,5% de pureza mediante um processo em peneira molecular. Para minimizar as perdas de bioetanol pelos vapores de fermentação usa-se um lavador de gases (*scrubber*) que tem uma eficiência de 99,5 %.

Etapa de separação e secagem da lignina (A-500)

Do fundo da coluna de retificação recuperam-se os co-produtos da etapa de destilação misturados com a lignina residual. Esta última é recuperada mediante um processo de centrifugação que separa a fase sólida da líquida. A lignina recuperada é secada num secador a vapor até atingir uma umidade de 48%, antes de ser enviada à caldeira, onde será usada como combustível na etapa de co-geração.

Etapa de co-geração de vapor e energia elétrica (A-600).

Os cálculos correspondentes à etapa de co-geração de vapor e eletricidade realizaram-se utilizando o simulador comercial Gate-Cycle™. Na Figura 24, apresenta-se o esquema da unidade de co-geração estudada.

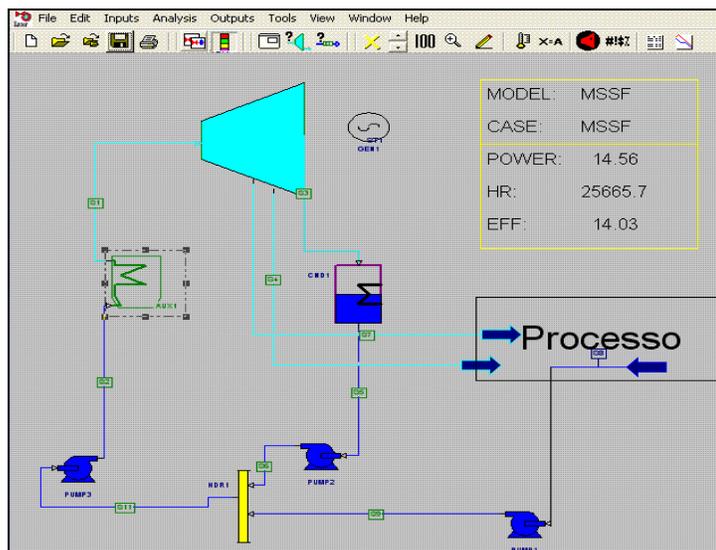


Figura 24 – Diagrama do processo de co-geração usando o simulador de processos térmicos Gate-Cycle™ para o Caso I

A lignina recuperada é queimada numa caldeira que produz 127,08 t/h. Todo o vapor é convertido em eletricidade mediante as turbinas a vapor. A eficiência isentrópica da turbina foi assumida de 0,85. Enquanto a eficiência do alternador foi 0,925 (Eijsberg, 2006). O poder calorífico inferior calorífico superior (PCS) em base seca para a lignina, considerado é de 22 GJ/t (U.S. Department of Energy, 2008).

6.1.2 Caso II: Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas – SSCF

O caso II, basicamente está constituído pelas mesmas etapas do Caso I. A única diferença radica no tipo de leveduras utilizadas. Assume-se que as leveduras usadas no processo são capazes de fermentar tanto açúcares C6 como açúcares C5, conforme as especificações mostradas acima na Tabela 8.

Os tipos de leveduras utilizadas nesse processo recebem o nome de “leveduras engenheiradas” ou “leveduras modificadas geneticamente”. Nesse caso parte do bagaço pré-tratado é utilizada para a produção das leveduras (2%). Assume-se que 50% da xilose

recuperada no pré-tratamento pode ser fermentada pelas leveduras *Saccharomyces cerevisiae modificadas*. Porém, cabe salientar que estudos realizados utilizando este tipo de leveduras ainda não atingem esses rendimentos de produção e estão em etapa de desenvolvimento em escala laboratório (Öhgren *et al.*, 2006).

Quanto à etapa de co-geração de calor e potência seguiu-se a mesma metodologia que no Caso I. Na Figura 25, apresenta-se um esquema do processo de co-geração utilizado o software computacional Gate-Cycle™.

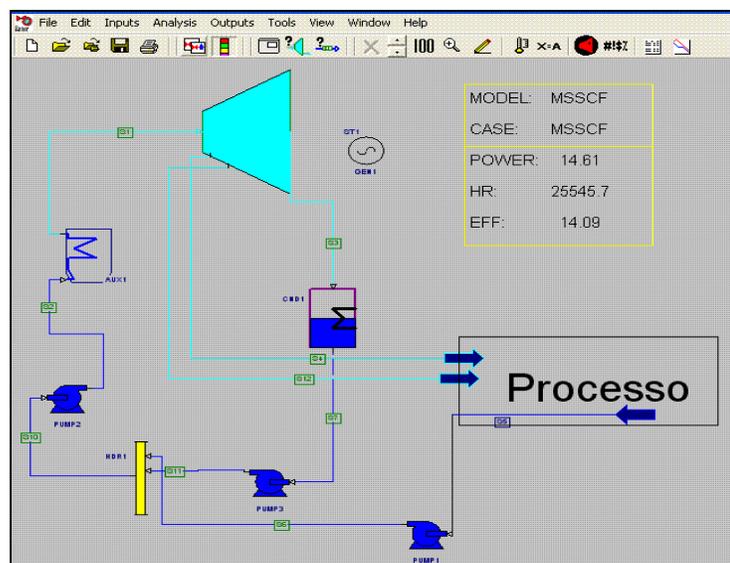


Figura 25 – Diagrama do processo de co-geração usando o simulador de processos térmicos Gate-Cycle™ para o Caso II.

6.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE PRODUÇÃO DA PLATAFORMA TERMOQUÍMICA

Na Figura 26, apresenta-se o esquema geral do processo escolhido para ser estudado. Assume-se que a usina de produção de biometanol se localizará no Brasil, com uma capacidade de processamento de biomassa de $400 \text{ MW}_{\text{PCS}}$ ($1.772 \text{ t}_{\text{seca}}/\text{dia}$ de biomassa).

O processo está constituído principalmente das seguintes etapas:

- Etapa de Secagem (A-100)
- Etapa de Gaseificação (A-200)
- Etapa de Limpeza do gás produzido (A-300)
- Etapa de reforma a vapor (A-400)

- Etapa de condicionamento do gás de síntese (A-400)
- Etapa da síntese do biometanol (A-500)
- Etapa de purificação do biometanol (A-500)
- Etapa de co-geração de calor e potência (A-600)

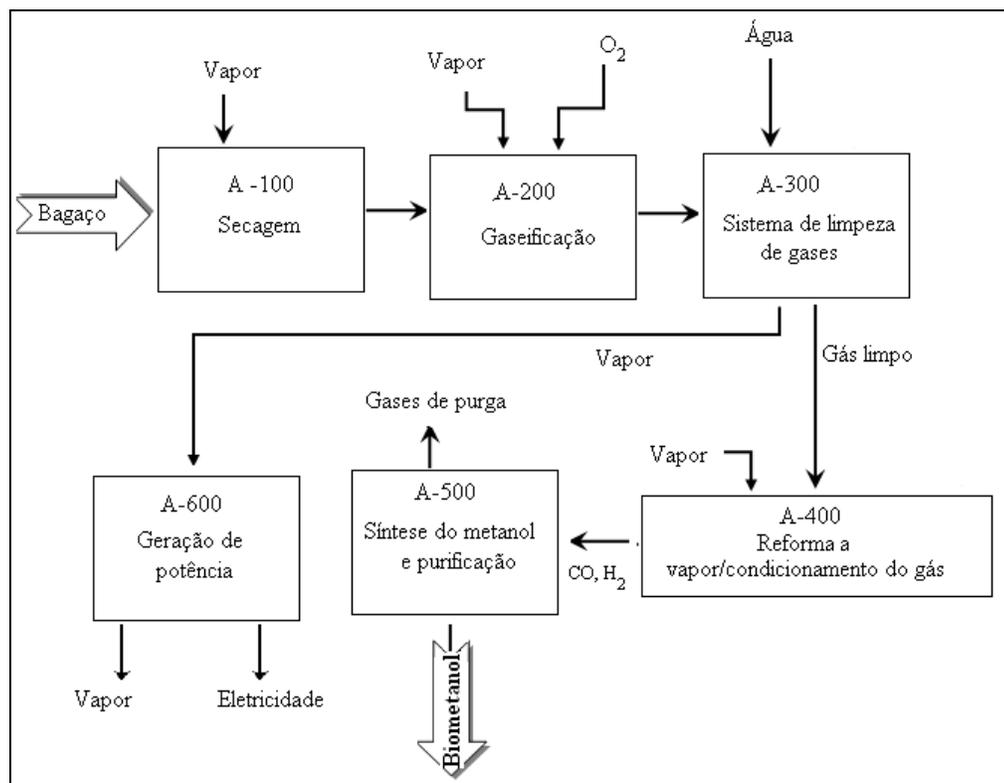


Figura 26 – Etapas do processo de produção de metanol a partir da gaseificação da biomassa.

De acordo com Hamelinck e Faaij (2001), somente os gaseificadores de leito fluidizado circulante são adequados para produção de gás combustível em grande escala. Para o desenvolvimento desta pesquisa escolheu-se o gaseificador pressurizado de leito fluidizado borbulhante do Institute Gas Technology (IGT) (Figura 27). Usa-se como agente de gaseificação uma mistura de vapor e oxigênio. A capacidade máxima de processamento de biomassa em base seca no gaseificador corresponde a 2000 t/dia (Tijmensen, 2000). Na Tabela 9, se apresentam os principais parâmetros de desempenho do reator.

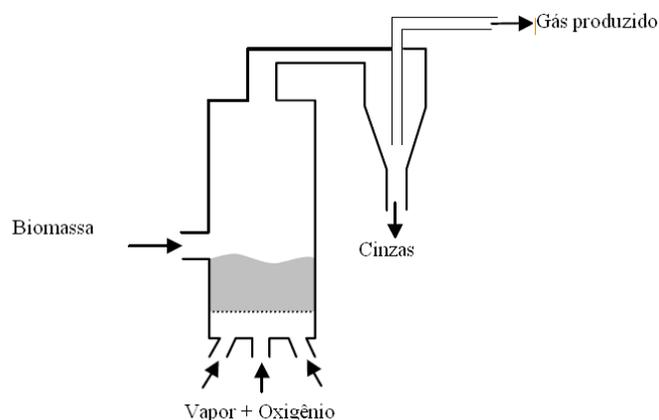


Figura 27- Gaseificador pressurizado de leito fluidizado borbulhante diretamente aquecido IGT (Katofsky, 1993, apud Hamelinck e Faaij, 2001).

Tabela 9 – Principais parâmetros de operação do processo de gaseificação.

| Processo do processo de gaseificação | |
|--|---------|
| Relação [(vapor+oxigênio)/biomassa] (kg/kg) ^a | 0,6 |
| Temperatura do leito (K) ^a | 1.173 |
| Pressão (Pa) ^a | 3039,75 |
| Umidade do bagaço alimentado (%) | 20 |
| Bagaço alimentado _(base seca) (kg/s) | 20,51 |

^aHamelinck e Faaij, 2001

Uma vez que o bagaço de cana chega à usina com uma umidade de 50%, este precisa ser seco até atingir as especificações requeridas pelo processo de gaseificação. Assume-se que o bagaço pode ser utilizado em natura e não precisa passar pela etapa de moagem.

O gás produzido contém alcatrão, poeira, álcalis e alógenos, que podem causar alguns problemas a jusante do sistema. Na Tabela 10, apresenta-se a composição do gás produzido na etapa de gaseificação livre de impurezas.

Tabela 10 – Composição do gás produzido num gaseificador IGT, livre de impurezas (Cardenas, 2006).

| Composto | PM (kg/kmol) | % mol | % mássico |
|--------------------|---------------------|--------------|------------------|
| H ₂ | 2 | 33 | 3 |
| CO | 28 | 27 | 39 |
| CO ₂ | 44 | 15 | 34 |
| CH ₄ | 16 | 3 | 2 |
| N ₂ | 28 | 0 | 0 |
| H ₂ O | 18 | 22 | 20 |
| CH ₃ OH | 32 | 0 | 0 |
| Total | | 100 | 100 |

Conforme descrito no Capítulo 4, existem duas tecnologias para a limpeza de gases. Nesse estudo escolheu-se a tecnologia de limpeza úmida de gases a baixa temperatura, onde as partículas presentes no gás são removidas completamente pelos ciclones, filtros de manga e lavadores. O trocador de calor de alta temperatura utilizado nessa etapa para resfriar o gás foi simulado no software comercial Gate-Cycle™ como um HRSG (heat recovery steam generator).

O gás produzido tem baixo teor de CO₂. Porém, tem uma quantidade considerável de metano e outros hidrocarbonetos leves. Por isto, uma etapa de reforma a vapor é incluída para maximizar a quantidade de produto, mediante a conversão de CH₄ e C₂H₆ em CO e H₂. Numa etapa seguinte a razão H₂:CO do gás de síntese é ajustada mediante a reação de deslocamento do equilíbrio gás-água, mais comumente conhecida como reação de Shift (WGS), onde gás é parcialmente deslocado. Logo, o gás de síntese passa por uma etapa de remoção de CO₂. Seguidamente, o gás de síntese acondicionado entra no reator de síntese de metanol em fase gasosa. Finalmente, o gás cru obtido da síntese passa pela etapa de purificação para obter o biometanol puro requerido.

Adicionalmente se incorporou uma etapa de geração de potência, onde o vapor gerado no trocador de calor de alta temperatura, na saída do gaseificador é utilizado para gerar a eletricidade requerida no processo.

6.3 DESCRIÇÃO DA ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica dos processos consistiu na estimativa do Custo Total de Investimento (CTI) baseado no Custo dos Equipamentos Instalados (CEI) e outros custos associados com os processos de produção de bioetanol e biometanol, correspondentes às Plataformas Bioquímica e Termoquímica, respectivamente. Os principais parâmetros utilizados na análise apresentam-se na Tabela 11.

O custo de produção do biocombustível calcula-se dividindo o custo total anual de cada sistema pela quantidade de biocombustível produzida. O custo total anual consiste dos custos anuais fixos (operação e manutenção (O&M) e depreciação de capital) e dos custos variáveis (biomassa e consumíveis).

Tabela 11 – Principais parâmetros econômicos

| Parâmetros | | Referência |
|--------------------------------|-----------------------------|---|
| Vida útil econômica (t_e) | 15 anos | Hamelinck <i>et al.</i> 2005 |
| Vida útil técnica (t_t) | 25 anos | Hamelinck <i>et al.</i> 2005 |
| Taxa de desconto (i) | 10 % | Assumido |
| Taxa de câmbio | 1 USD\$ = 2,2972 R\$ | 14/10/2008 |
| Custo do Bagaço | 25 R\$/ $t_{(base\ úmida)}$ | Assumido |
| Custo das Enzimas | 0,32 USD\$/L bioetanol | Ministério de Relações Exteriores do Brasil, 2008 |
| Preço de venda do etanol | 909,2 R\$/m ³ | Udop, 2008 |
| Preço de venda do metanol | 911,59 R\$/m ³ | Methanex, 2008 |
| Preço de venda da eletricidade | 114,68 R\$/MWh | Aneel, 2008. |

Como os custos dos equipamentos envolvidos nos processos encontram-se na literatura para diferentes anos de referência, estes precisaram ser corrigidos até o ano 2008. Para isto, usou-se a Eq.31 (Peters e Timmerhause, 1991).

$$P_{ano\ Atual} = P_{ano\ Base} \times \frac{\text{Índice}_{ano\ Atual}}{\text{Índice}_{ano\ Base}} \quad (31)$$

Onde,

$P_{ano\ atual}$, representa o preço do equipamento no ano atual;

$P_{ano\ base}$, representa o preço do equipamento no ano base;

$\text{Índice}_{ano\ atual}$, representa o índice de custo no ano atual;

$\text{Índice}_{ano\ base}$, representa o índice de custo no ano base.

Os Índices de Custos de Equipamentos (ICE) utilizados apresentam-se na Tabela 12.

Tabela 12. Índice de Custos de Equipamentos para a indústria química (Chemical Engineering, 2008)

| Ano | Índice | Ano | Índice |
|------|---------|------|---------|
| 1990 | 915,1 | 1998 | 1.061,9 |
| 1991 | 930,6 | 1999 | 1.068,3 |
| 1992 | 943,1 | 2000 | 1.089,0 |
| 1993 | 964,2 | 2001 | 1.093,9 |
| 1994 | 993,4 | 2004 | 1.178,5 |
| 1995 | 1.027,5 | 2005 | 1.244,5 |
| 1996 | 1.039,1 | 2007 | 1.373,3 |
| 1997 | 1.056,8 | 2008 | 1.444,3 |

Nota: O índice correspondente ao ano 2008 foi extrapolado.

Tendo os preços atualizados continua-se com o escalamento dos equipamentos conforme explicado no Capítulo 5. Logo, esses preços devem multiplicar-se pelo chamado *fator de instalação*, que inclui os custos referentes à instalação física de cada equipamento (Peters e Timmerhause, 1991). Alguns fatores de instalação usados neste estudo apresentam-se na Tabela 13.

Tabela 13. Fatores de Instalação de vários equipamentos.

| Tipo de Equipamento | Fator de Instalação | Referência |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Separadores Centrífugos | 1,4 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Compressores | 1,45 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Secadores | 1,425 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Filtros | 1,725 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Trocadores de Calor | 1,45 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Tanques metálicos | 1,45 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Misturadores | 1,3 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Bombas | 1,425 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Torres | 1,75 | Peters e Timmerhause, 1991 |
| Caldeira | 1,5 | McAloon <i>et al.</i> , 2002 |
| Transportadores | 1,2 | McAloon <i>et al.</i> , 2002 |
| Tanques de flasheo | 1,4 | McAloon <i>et al.</i> , 2002 |
| Separadores magnéticos | 1,3 | Efe, 2005 |
| Turbo geradores | 1,5 | Efe, 2005 |

O preço da biomassa é assumido como 25 R\$/t de bagaço úmido. O tempo anual de operação das plantas são 8000 h. Assume-se que a eletricidade excedente é vendida à rede nacional, e se considera na análise econômica dos processos.

Os custos dos equipamentos em escala base encontrados na literatura para a produção de bioetanol apresentam-se na Tabela 14. Enquanto para a produção de biometanol na Tabela 15.

Tabela 14 - Custos dos principais componentes do sistema selecionado para a produção de bioetanol em Milhões de US\$₂₀₀₈.

| Componente | Custo de Investimento base | Fator de escala | Escala Base |
|--|-----------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| <i>Manuseio e alimentação da matéria prima</i> | | | |
| Transportadores ^a | 0,19 | 0,76 | 160 t _(base úmida) /h |
| Sistema de alimentação ^a | 0,0081 | 0,76 | 160 t _(base úmida) /h |
| <i>Pré-tratamento</i> | | | |
| Explosão a vapor ^b | 1,48 | | 83,3 t _(base seca) /h |
| <i>Hidrólise e Fermentação</i> | | | |
| Tanques SSF ^a | 3,02 | 0,8 | 17,65 t etanol/h |
| Tanques SSFC ^a | 3,02 | 0,8 | 17,65 t etanol/h |
| Unidade de produção de leveduras ^a | 0,79 | 0,6 | 17,65 t etanol/h |
| <i>Destilação e purificação do bioetanol</i> | | | |
| Esgotamento ^b | 1,04 | 0,7 | 18,47 t etanol/h |
| Retificação ^b | 0,90 | 0,7 | 18,47 t etanol/h |
| Peneiramento molecular ^b | 2,80 | 0,7 | 18,47 t etanol/h |
| <i>Recuperação da lignina</i> | | | |
| Secador ^c | 0,074 | 0,76 | 184 m ³ |
| <i>Geração de potência e vapor</i> | | | |
| Caldeira ^c | 2,79 | 0,76 | 52 kg vapor/s |
| Sistema de turbina a vapor ^b | 5,36 | 0,7 | 10,3 MWe |

^a Wooley et al., 1999

^b Hamelinck, 2005

^c Eijsberg, 2006

Tabela 15 – Custos dos componentes do sistema selecionado para a produção de biometanol
em milhões de US\$₂₀₀₈.

| Componente | Custo de Investimento base | Fator de escala | Escala Base |
|---|----------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| <i>Pré-tratamento</i> | | | |
| Transportadores ^a | 0,085 | 0,76 | 54,5 t _(base seca) /h |
| Secador ^b | 0,074 | 0,76 | 184 m ³ |
| Sistema de alimentação ^c | 0,44 | 1,00 | 33,5 t _(base úmida) /h |
| <i>Sistema de gaseificação</i> | | | |
| IGT ^c | 38,1 | 0,7 | 68,8 t _(base seca) /h |
| Planta de oxigênio (instalada) ^c | 47,51 | 0,85 | 41,7 t O ₂ /h |
| <i>Sistema de limpeza</i> | | | |
| Ciclone ^c | 2,79 | 0,7 | 34,2 m ³ /s |
| Trocador de calor de alta temperatura ^c | 7,50 | 0,6 | 39,2 kg vapor/s |
| Filtro de manga ^c | 1,72 | 0,65 | 12,1 m ³ /s |
| Lavador de gases ^c | 2,79 | 0,7 | 12,1 m ³ /s |
| <i>Condicionamento do gás de síntese</i> | | | |
| Compressor | 11,92 | 0,85 | 13,2 MWe |
| Reformador a vapor ^c | 10,09 | 0,6 | 1.390 kmol total/h |
| Reator de Shift (instalado) ^c | 39,61 | 0,85 | 15,6 Mmol CO+H ₂ /h |
| Removedor de CO ₂ Selexol (instalado) ^c | 58,08 | 0,7 | 9.909 kmol CO ₂ /h |
| <i>Produção de metanol</i> | | | |
| Síntese do metanol em fase gasosa ^c | 7,51 | 0,6 | 87,5 t MeOH/h |
| Refinamento ^c | 16,21 | 0,7 | 87,5 t MeOH/h |
| <i>Geração de potência</i> | | | |
| Sistema de turbina a vapor ^c | 5,36 | 0,7 | 10,3 MWe |

^a Wooley et al., 1999

^b Eijsberg, 2006

^c Hamelinck et al., 2001

Capítulo 7

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentam-se, os principais resultados obtidos a partir dos balanços de massa e energia, da análise econômica e da análise de sensibilidade, para cada caso estudado. Comparam-se as Plataformas, Bioquímica e Termoquímica, para obtenção de biocombustíveis de segunda geração, através dos processos de bioetanol e biometanol, respectivamente.

7.1 PLATAFORMA BIOQUÍMICA – PRODUÇÃO DE BIOETANOL LIGNOCELULÓSICO

Como mencionado acima, no caso da plataforma bioquímica, estudou-se a produção de bioetanol a partir da hidrólise enzimática do bagaço de cana de açúcar, mediante os processos de hidrólise e fermentação simultânea (SSF) e hidrólise e co-fermentação simultânea (SSCF).

Na Tabela 16, resumem-se os principais resultados dos balanços de massa e energia. Observa-se um acréscimo na produção de bioetanol de 32%, quando se considera a co-fermentação dos açúcares C5 para a tecnologia SSCF (50% dos açúcares xilose recuperados após o pré-tratamento). Porém, deve salientar-se que a fermentação dos açúcares C5 é bem mais complexa do que no caso dos açúcares C6, e ainda está em etapa de desenvolvimento em escala laboratório. Pelo contrário a tecnologia de hidrólise enzimática SSF tem alcançado certo grau de maturidade em escala piloto e semi-industrial (Petrobras, 2008; Abengoa, 2008; Iogen, 2008).

Tabela 16 – Resultados dos balanços de massa e energia da rota bioquímica para a produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática.

| Tecnologia de produção | | Hidrólise enzimática SSF | Hidrólise enzimática SSCF |
|---|---------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Bagaço de cana | t/dia | 1.772 | 1.772 |
| | MWt | 400 | 400 |
| Bioetanol produzido | m ³ /dia | 381 | 503 |
| | MWt | 103 | 136 |
| Lignina recuperada (48% umidade) | t/h | 40,08 | 37,00 |
| Vapor total produzido | t/h | 127,08 | 127,08 |
| Vapor requerido | | 121,87 | 126,79 |
| Prétratamento | t/h | 14,77 (400 kPa) | 14,77 (400 kPa) |
| Purificação e recuperação do produto | t/h | 40,57 (400 kPa) | 53,64 (400 kPa) |
| Secagem da lignina | t/h | 66,53 (11 kPa) | 58,41 (11 kPa) |
| Eletricidade Produzida | MWe | 14,56 | 14,61 |
| Eletricidade requerida ^a | MWe | 3,12 | 3,48 |
| Excedente | MWe | 11,44 | 11,13 |

^aA eletricidade total requerida pelos processos estimou-se a partir do estudo realizado por Wooley *et al.* (1999).

Dos sistemas de co-geração, obteve-se um excedente de eletricidade de 11,42 e 11,13 MWe, para os processo SSF e SSCF, respectivamente. Este excedente de eletricidade é vendido à rede nacional, e se considera na análise econômica dos processos.

Os custos de investimento envolvidos na produção de bioetanol lignocelulósico para as diferentes unidades dos processos, resumem-se na Tabela 17. O detalhamentos do cálculo dos custos dos equipamentos, os fatores de escala, os fatores de instalação e os custos dos equipamentos estimados atualizados para o ano 2008 apresentam-se nos Anexos III e IV.

Para a planta de produção de etanol a partir de hidrólise enzimática SSF com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt, encontrou-se que os custos das enzimas representam 74% dos custos anuais totais, seguido pelos custos do bagaço de cana, custos de depreciação de capital, custos de O&M e custos de eletricidade, com 24%, 7% e -4% respectivamente, conforme mostrado na Figura 28. Deve salientar-se, que a eletricidade produzida nos sistemas de co-geração é uma receita negativa nos custos anuais totais. O que resulta numa diminuição do custo de produção do bicomcombustível.

Fazendo uma análise de sensibilidade, variando os custos $\pm 55\%$, observa-se que diminuições de 55% nos custos das enzimas, reduzem fortemente o custo de produção do

bioetanol até 0,589 R\$/L. Além disso, mostra-se que as variações nos outros parâmetros não afetam significativamente o custo de produção total, conforme mostrado na Figura 29.

Tabela 17 – Custos envolvidos na produção de bioetanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt em R\$₂₀₀₈.

| Tecnologia de produção | Hidrólise enzimática SSF | Hidrólise enzimática SSCF |
|--|---------------------------------|----------------------------------|
| <i>Etapas do processo</i> | | |
| Manuseio e alimentação da matéria-prima | R\$ 2.963.708 | R\$ 2.958.921 |
| Pré-tratamento ou hidrólise da hemicelulose | R\$ 7.117.256 | R\$ 7.117.256 |
| Hidrólise e Fermentação da celulose | R\$ 32.889.471 | R\$ 40.772.098 |
| Purificação e Recuperação do bioetanol | R\$ 17.764.033 | R\$ 21.556.914 |
| Recuperação da lignina | R\$ 31.430.488 | R\$ 29.289.385 |
| Co-geração de calor e potência | R\$ 38.057.584 | R\$ 45.519.700 |
| Investimento Total Instalado (I) | R\$ 130.222.539 | R\$ 147.214.275 |
| Investimento Total Instalado corrigido (Ic) | R\$ 117.752.843 | \$133.117.504 |
| Investimento Total de Capital (ITC) | R\$ 203.712.419 | \$230.293.282 |
| <i>Custos Anuais</i> | | |
| Depreciação do capital | R\$ 8.681.503 | R\$ 9.814.285 |
| Custos de M&O | R\$ 4.710.114 | \$5.324.700 |
| Custos das enzimas | R\$ 92.566.490 | R\$ 122.369.141 |
| Custo do bagaço de cana | R\$ 29.538.462 | R\$ 29.538.462 |
| Custo da eletricidade | -R\$ 10.499.635 | -R\$ 10.207.238 |
| Custos Totais Anuais (CTA) | R\$ 124.996.932 | \$156.839.349 |
| Produção anual de bioetanol | 126.930 m ³ | 167.797 m ³ |
| Custo total de produção (C_{bioetanol}) | 985 R\$/m³ | 935 R\$/m³ |

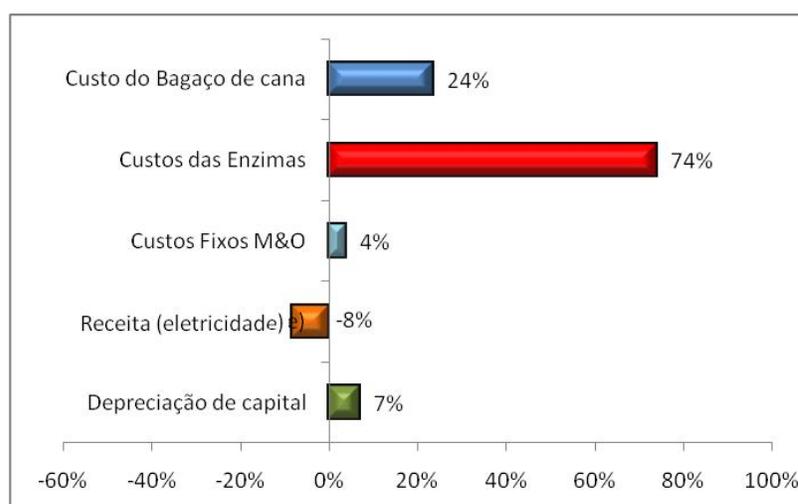


Figura 28 – Distribuição dos custos envolvidos na produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSF) para uma planta de 400 MWt.

A influência de escala de processo estudou-se mediante a comparação dos custos totais de investimento específico para diferentes capacidades de processamento de bagaço de cana, conforme mostrado na Figura 30. Observa-se, que os custos totais específicos diminuem quando a escala do processo aumenta. Enquanto para o processo de 80 MWt o custo total de investimento específico é de R\$ 969.495 para o processo de 2000 MWt é de R\$ 267.528.

Observa-se também que a maior contribuição nos custos de investimento corresponde à etapa de hidrólise enzimática SSF, enquanto a menor, à etapa de manuseio e alimentação da matéria-prima.

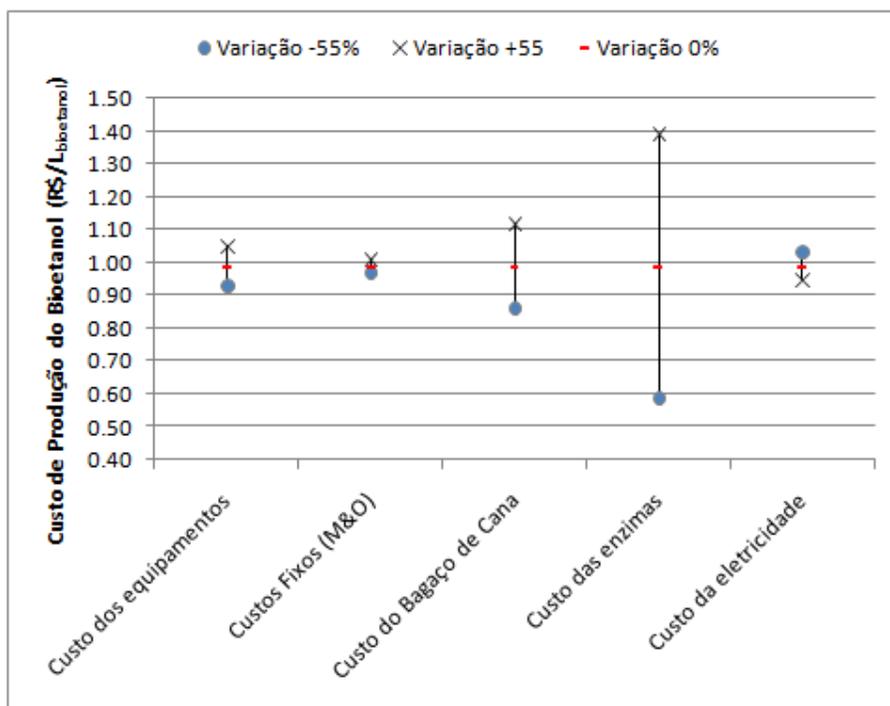


Figura 29 – Análise de sensibilidade do custo de produção do bioetanol para o processo de hidrólise enzimática SSF.

Na Figura 31, apresenta-se a distribuição dos custos de produção para o processo de produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática SSCF para uma planta com capacidade de processamentos de biomassa de 400 MWt. Daí observa-se que para este caso, os custos das enzimas representam uma porcentagem mais alta que no caso da hidrólise enzimática SSF, com 78% do custo total de produção do bioetanol. Os custos do bagaço de cana, depreciação de capital, custos de M&O e custos de eletricidade, representam 19%, 6% e 3% e -7% do custo total de produção do biocombustível.

O comportamento dos custos de produção para o caso da hidrólise enzimática SSCF, é muito similar ao caso da hidrólise enzimática SSF. Diminuições de 55% nos custos das

enzimas, resultam num custo de produção de 0,534 R\$/L de bioetanol produzido. Não se observam mudanças significativas do custo de produção para variações nos outros parâmetros econômicos. Na Figura 32, apresenta-se a análise de sensibilidade do custo de produção para o processo SSCF.

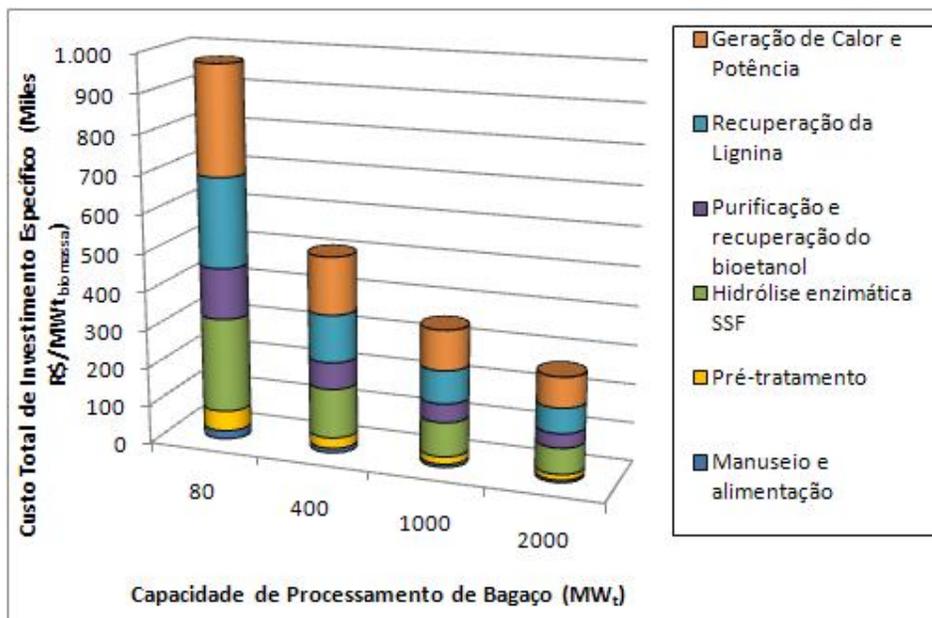


Figura 30 – Influencia da escala de produção de bioetanol a partir de hidrólise (SSF) no custo total de investimento específico.

O custo do bagaço de cana é o mesmo para as duas tecnologias e os custos fixos (M&O e depreciação de capital) não variam significativamente de uma tecnologia para outra. Os custos das enzimas estão expressos em R\$/m³ de bioetanol produzido.

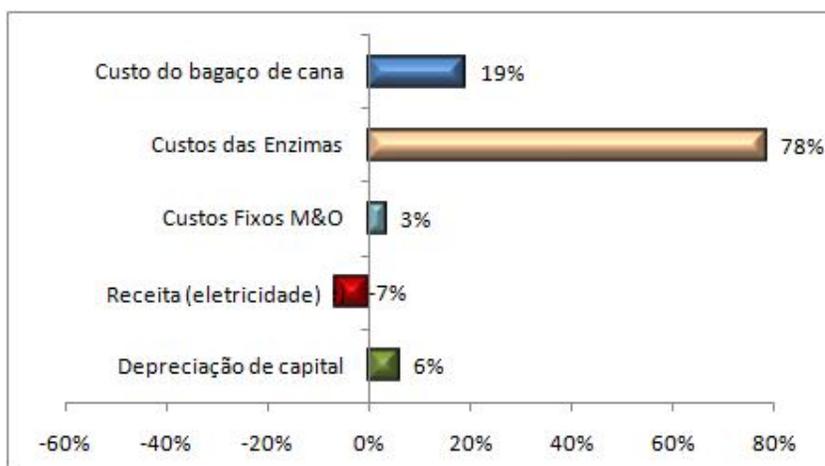


Figura 31 – Distribuição dos custos envolvidos na produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSCF) para um planta de 400 MWt.

Seguindo a metodologia explicada acima, abordou-se a influência de escala de processo. Encontrou-se que para o processo de produção de bioetanol a partir da hidrólise SSCF, os custos de investimento específicos diminuem na medida em que a escala aumenta, conforme mostrado na Figura 33. Para 80 MWt de capacidade de processamento de biomassa, o custo total de investimento corresponde a R\$ 1.095.997, enquanto para 2000 MWt, o custo é de R\$ 302.436.

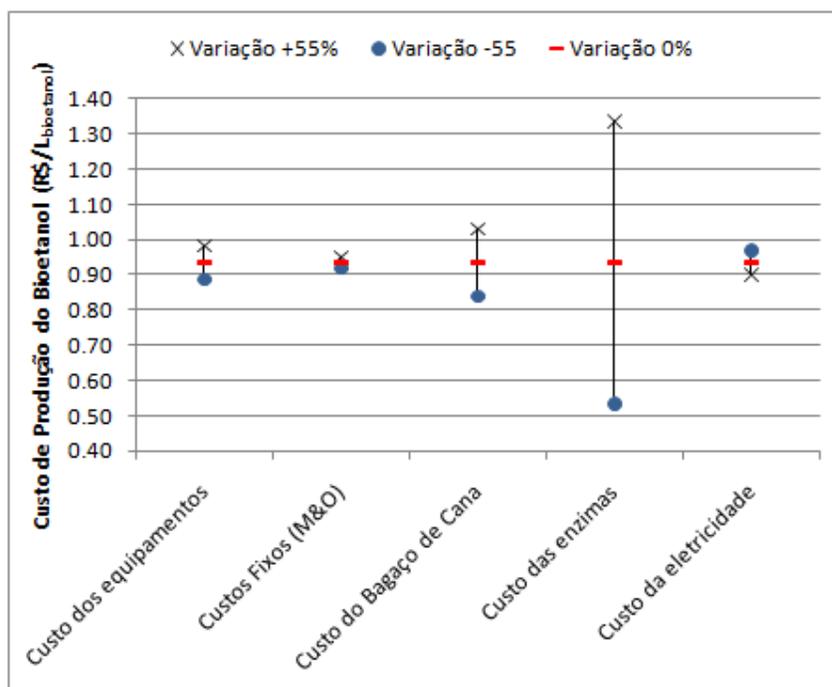


Figura 32 – Análise de sensibilidade do custo de produção do bioetanol para o processo de hidrólise enzimática SSCF.

Com relação à contribuição dos custos envolvidos em cada etapa do processo, encontrou-se um comportamento semelhante à contribuição dos custos no processo de hidrólise SSF. Os maiores custos correspondem à etapa de hidrólise enzimática SSCF e os menores à etapa de manuseio e alimentação da matéria prima (Figura 33).

Com a finalidade de se comparar as duas tecnologias escolhidas para a produção de bioetanol lignocelulósico (hidrólise enzimática SSF e SSCF), apresentam-se na Figura 34, os custos totais de investimento (barras, eixo esquerdo) e os custos totais de produção do bioetanol (ponto, eixo direito) para cada processo. Devido à faixa de incerteza da metodologia dos fatores de escala ($\pm 30\%$), indicam-se com traço vermelho, os valores máximos (+30%) e mínimos (-30%) referentes ao custo de produção do bioetanol.

Para uma planta com capacidade de processamento de bagaço de cana de 400 MWt, o custo total de investimento para as tecnologias SSF (R\$ 203.712.419) é menor que para a

tecnologia SSCF (\$230.293.282). Porém, o custo de produção da primeira (42,32 R\$/GJ) é maior que o custo da segunda (39,94 R\$/GJ) (Figura 34).

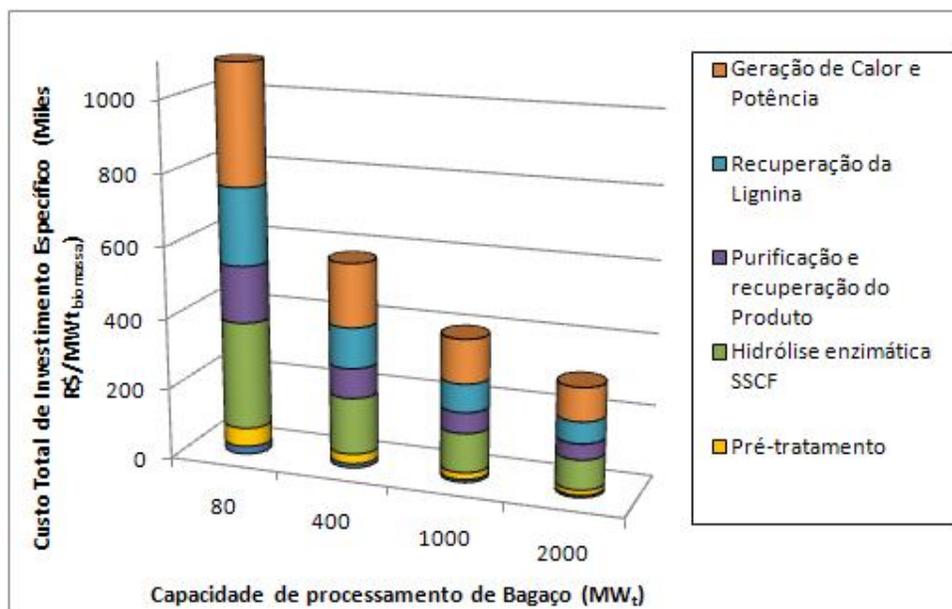


Figura 33 – Influência da escala de produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSCF) no custo total de investimento.

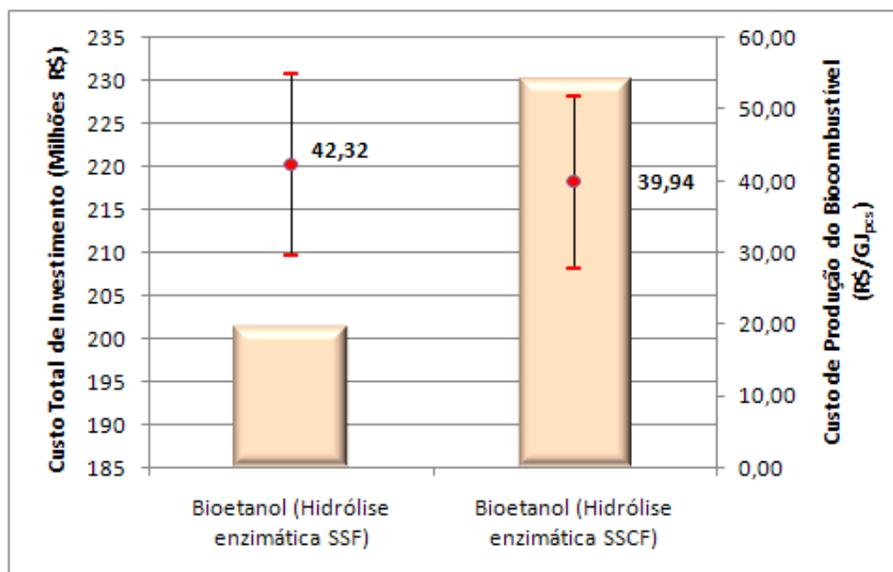


Figura 34 – Comparação dos processos de hidrólise enzimática SSF e SSCF para a produção de bioetanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MW_t.

Na Figura 35, observa-se que mesmo que o acréscimo na produção de bioetanol diminuía o custo de produção para o processo de hidrólise enzimática SSCF, esta diminuição não é bastante significativa (5,6%). Isto se deve principalmente a que a maior contribuição

dos custos corresponde aos altos custos das enzimas expressos em R\$/m³ de bioetanol produzido.

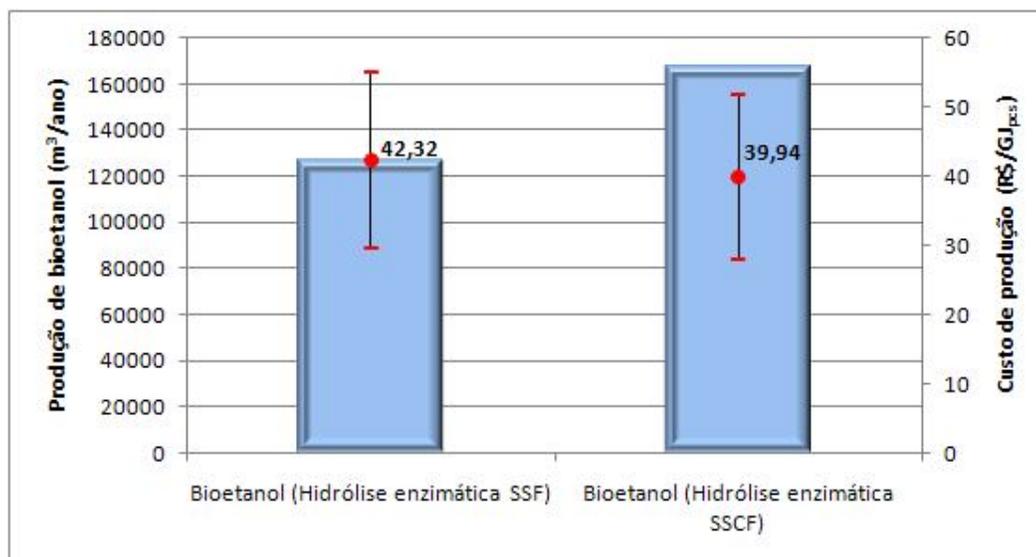


Figura 35 – Influência da capacidade de produção no custo de produção do bioetanol.

Embora, o custo de produção do bioetanol da primeira tecnologia seja maior que o custo de produção da segunda (0,99 e 0,94 R\$/L de bioetanol, respectivamente), estes ainda são muito altos quando comparados com os custos de produção de etanol a partir da cana de açúcar e do milho, conforme mostrado na Figura 36.

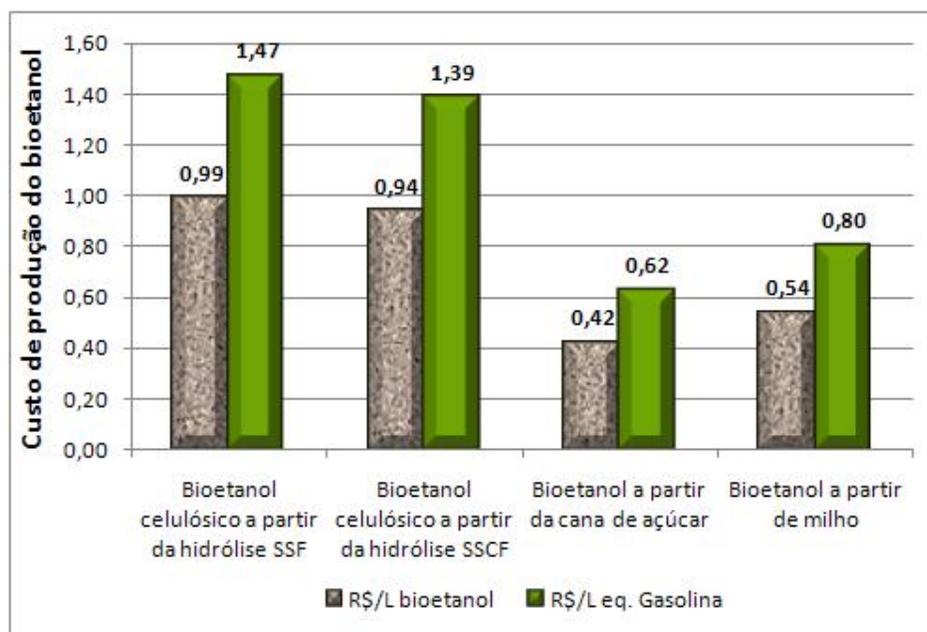


Figura 36 – Comparação dos custos de produção de bioetanol a partir do processo de hidrólise enzimática e do processo convencional da cana de açúcar e do milho.

O custo das enzimas utilizado neste trabalho foi dado pelo Riisgaard (funcionário da empresa Novozymes), numa entrevista publicada no noticiário do Ministério de Relações Exteriores do Brasil (0,32 \$USD/L bioetanol). Segundo ele, os esforços da empresa Novozymes, estão focalizados em reduzi-lo a um sexto, o que tornaria o processo rentável (Ministério de Relações Exteriores do Brasil, 2008).

Na Tabela 18, compara-se os custos de produção encontrados na literatura com os obtidos nesta pesquisa. Observa-se, que estes custos, variam numa ampla faixa de 0,22 a 0,87 USD\$/L bioetanol. Isto se deve principalmente a que os custos de produção estão fortemente influenciados pelo custo das enzimas considerados. Assim, para diferentes valores de custos das enzimas, se obterão diferentes custos de produção. No entanto, vale salientar que os custos estimados nesta pesquisa encontram-se dentro do rango.

Tabela 18 - Comparação de custos de produção de bioetanol lignocelulósico a partir da hidrólise enzimática.

| Tecnologia | Capacidade de processamento de biomassa (ton_{seca}/dia) | Custo de produção (USD\$/L_{Bioetanol}) | Referência |
|---------------------------|---|--|--------------------------------|
| Hidrólise enzimática SSCF | 2000 | 0,34 | Wooley <i>et al.</i> , 1997 |
| Hidrólise enzimática | - | 0,22 | Macedo, 2008 |
| Hidrólise enzimática SSF | 2000 | 0,54 | Hamelinck <i>et al.</i> , 2005 |
| Hidrólise enzimática SSF | 548 | 0,87 - 0,66 | Sassner <i>et al.</i> , 2008 |
| Hidrólise enzimática SSCF | 729 – 2915 | 0,30 - 0,22 | Bain, 2007 |
| Hidrólise enzimática SSF | 2000 | 0,43 | Autores, 2008 |
| Hidrólise enzimática SSCF | 2000 | 0,41 | Autores, 2008 |

Para evidenciar melhor esse comportamento, prosseguiu-se a comparar o custo de produção do biocombustível para diferentes cenários, conforme apresentado na Figura 37. O cenário 1, corresponde ao mais otimista, com um custo das enzimas de 0,05 USD\$/L bioetanol produzido (Novozymes, 2008; Bon, 2007). O cenário 2, é o mais pessimista com um custo de 2 USD\$/L bioetanol (Bon, 2007). O cenário 3, corresponde ao cenário em torno ao qual foi desenvolvida esta pesquisa.

Da metodologia de avaliação econômica de investimentos obtiveram-se valores presentes líquidos (VPL) negativos para as duas tecnologias. Para a tecnologia de hidrólise enzimática SSF obteve-se um VPL de -R\$ 240.418.790. Enquanto para a tecnologia SSCF obteve-se um VPL de -R\$ 208.363.790. O que dá como resultado a inviabilidade econômica dos processos.

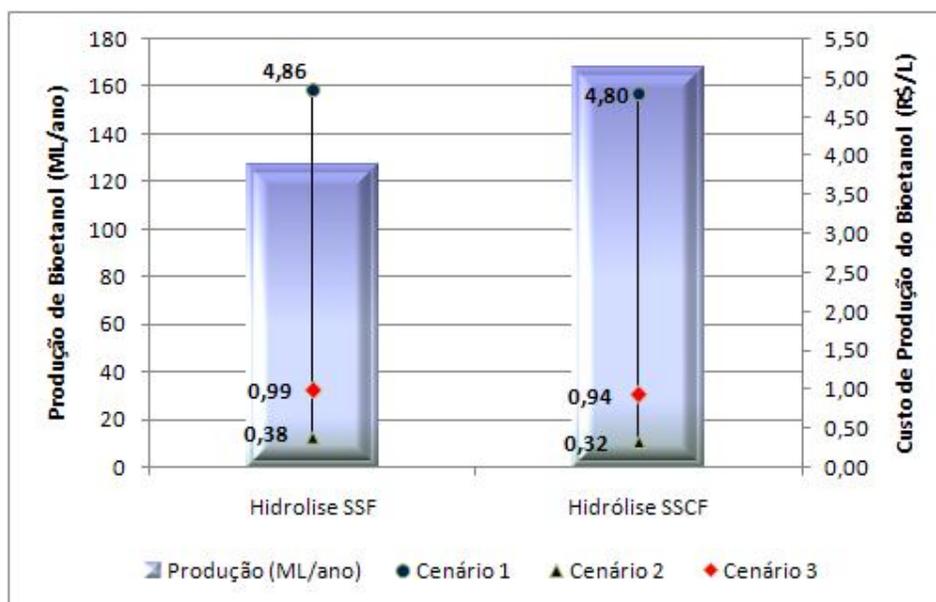


Figura 37 – Comparação dos custos de produção de bioetanol a partir da hidrólise enzimática para diferentes cenários.

Na Figura 38, apresenta-se a análise de sensibilidade realizada para o processo de hidrólise enzimática SSF. Observa-se que variações nos custos das enzimas menores que -55% e maiores que +42% nos preços de venda do etanol, resultam em VPL positivos. As variações dos outros parâmetros na faixa de $\pm 55\%$ não influenciam significativamente o VPL.

Outro cenário é mostrado pelo processo de hidrólise enzimática SSCF, para o qual variações menores que -40% nos custos das enzimas, já tornariam o processo viável economicamente, conforme mostrado na Figura 39. A viabilidade econômica do processo também é alcançada para variações no preço de venda do etanol maiores que +30%. De maneira similar que no caso do processo SSF variações nos outros parâmetros de $\pm 55\%$ não resultam na viabilidade econômica do processo nem influenciam significativamente o VPL.

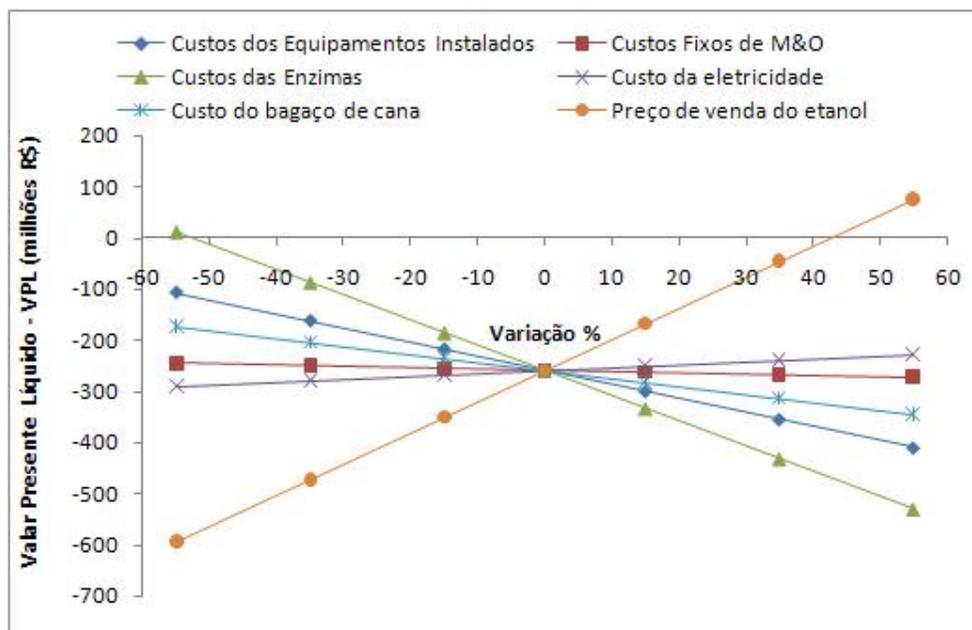


Figura 38 - Análise de sensibilidade para o processo de produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSF).

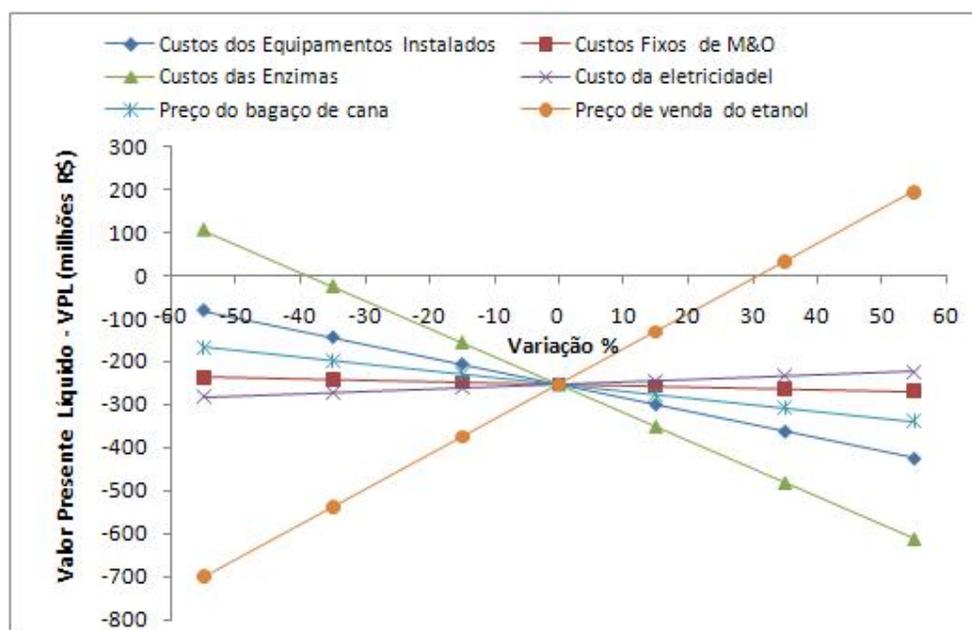


Figura 39 - Análise de sensibilidade para o processo de produção de bioetanol a partir de hidrólise enzimática (SSCF).

7.2 PLATAFORMA TERMOQUÍMICA – PRODUÇÃO DE BIOMETANOL

Conforme mencionado no Capítulo 3, a plataforma termoquímica abordou-se mediante o estudo do processo de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa. Os principais resultados obtidos dos balanços de massa e energia realizados para uma planta com capacidade de processamento de bagaço de 400 MWt, apresentam-se na Tabela 19.

Tabela 19 – Principais resultados dos balanços de massa e energia do processo de biometanol a partir da gaseificação da biomassa.

| Tecnologia de produção | Gaseificação de bagaço de cana | |
|-------------------------------------|--------------------------------|-------|
| Bagaço de cana | t/dia | 1.772 |
| | MWt | 400 |
| Biometanol líquido produzido | m ³ /dia | 870 |
| | MWt | 181 |
| Vapor produzido pelo HTHTX | t/h | 86,72 |
| Vapor requerido | | |
| Gaseificação | t/h | 27,7 |
| Secagem | t/h | 56 |
| Eletricidade produzida | MWe | 7,85 |
| Eletricidade requerida ^a | MWe | 2,85 |
| Excedente ^b | MWe | 5,00 |

^aA eletricidade requerida pelo processo estimou-se a partir do estudo realizado por Cardenas, 2006.

Na Tabela 20, apresentam-se os custos envolvidos na análise econômica do processo de obtenção de biometanol para uma planta com capacidade de processamento de 400 MWt de bagaço de cana. O cálculo detalhado da estimação dos custos correspondentes aos equipamentos apresenta-se no Anexo VII.

Contrário ao caso da plataforma bioquímica, na plataforma termoquímica a maior porcentagem dos custos de produção do biocombustível corresponde aos custos referentes de depreciação de capital com 39%, seguidos pelos custos fixos de M&O, custo do bagaço de cana, e custo de produção de eletricidade com 37%, 31% e -7%, respectivamente (Figura 40). Conforme explicado acima, a contribuição negativa na porcentagem do custo de eletricidade deve-se à inclusão da co-geração de eletricidade no processo.

Tabela 20 – Custos envolvidos na produção de biometanol para uma planta de com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt em R\$₂₀₀₈.

| Tecnologia de produção | Gaseificação de biomassa |
|--|---------------------------------|
| <i>Etapas do processo</i> | |
| Pré-tratamento | R\$ 3.820.164 |
| Sistema de gaseificação | R\$ 267.906.507 |
| Sistema de limpeza do gás produzido | R\$ 36.789.319 |
| Condicionamento do gás de síntese | R\$ 183.591.156 |
| Síntese de biometanol | R\$ 53.670.818 |
| Co-geração | R\$ 18.677.925 |
| <i>Investimento Total Instalado (I)</i> | R\$ 564.455.889 |
| <i>Investimento Total Instalado corrigido (Ic)</i> | R\$ 510.405.389 |
| <i>Investimento Total de Capital (ITC)</i> | R\$ 883.001.322 |
| <i>Custos Anuais</i> | |
| Depreciação do capital | R\$ 37.630.393 |
| Custos de M&O | R\$ 35.320.053 |
| Custo do bagaço de cana | R\$ 29.538.462 |
| Custo da eletricidade | -R\$ 7.159.200 |
| <i>Custos Totais Anuais (CTA)</i> | R\$ 95.329.707 |
| Produção anual de biometanol | 290.158 m ³ |
| <i>Custo total de produção (C_{biometanol})</i> | 329 R\$/ m³ |

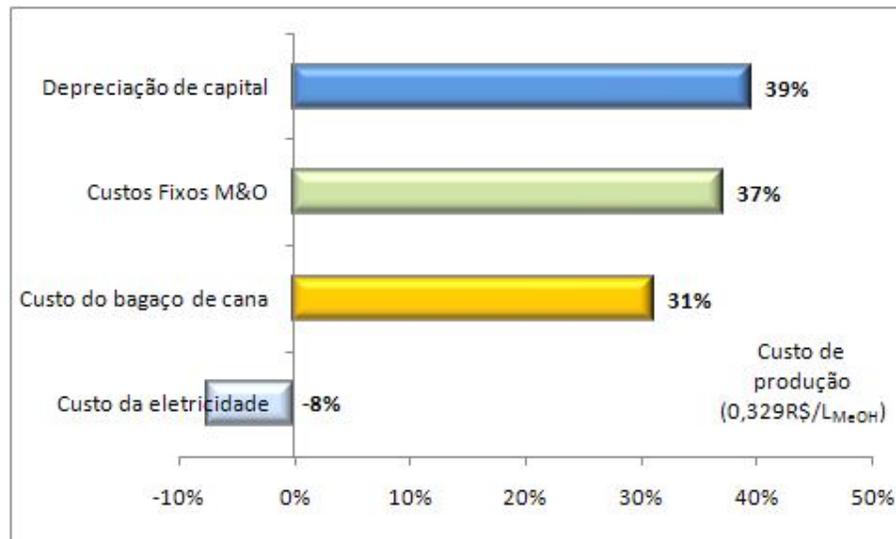


Figura 40 - Distribuição dos custos envolvidos na produção de biometanol a partir da gaseificação para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt.

Fazendo uma análise de sensibilidade, variando os custos $\pm 55\%$, observa-se que o custo de produção está fortemente influenciado pelos custos dos equipamentos, e conseqüentemente pelos custos fixos de M&O. As flutuações dos custos do bagaço de cana de -55 e +55%,

entregam o biometanol a 0,27 e 0,38 R\$/L_{MeOH}, respectivamente, conforme mostrado na Figura 41.

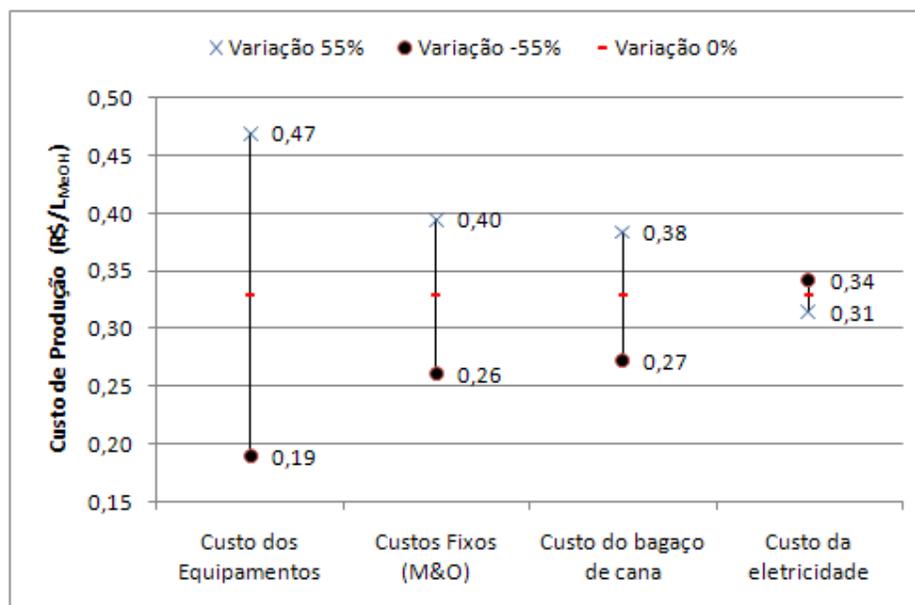


Figura 41 – Análise de sensibilidade do custo de produção do biometanol a partir da gaseificação da biomassa.

Na Figura 42, apresenta-se o custo de produção do metanol obtido a partir biomassa, comparado com o custo de produção a partir do gás natural. Observa-se que o custo da primeira tecnologia (barra azul) é quase o dobro da segunda (barra marrón) com 0,33 R\$/L e 0,18 R\$/L, respectivamente.

Há que se comentar que nesse estudo não se considera o custo do catalisador na plataforma termoquímica. Porém, este poderia resultar em variações do custo de produção de biometanol estimado.

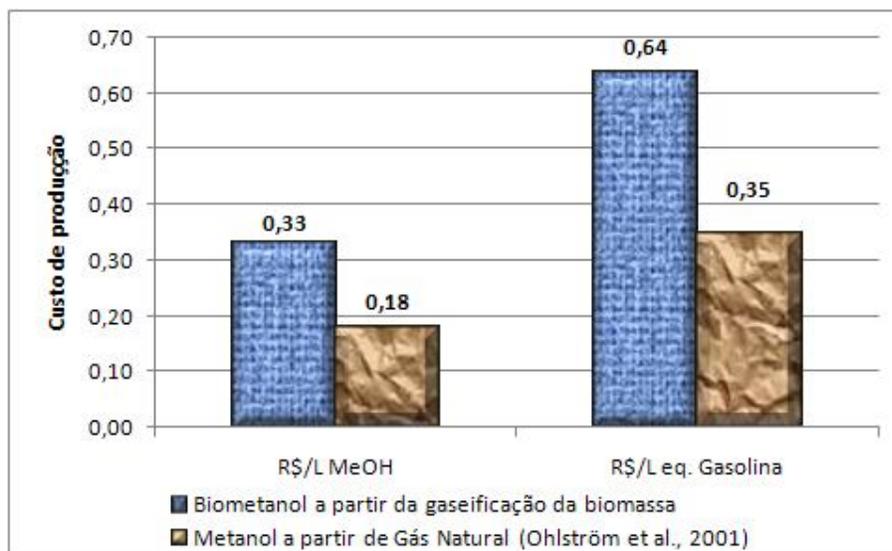


Figura 42 – Custo de produção de metanol a partir de biomassa e de gás natural.

Na Tabela 21, compara-se o custo de produção de biometanol estimado com os custos reportados na literatura.

Tabela 21 – Comparação de custos de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa.

| Capacidade de processamento de biomassa (ton _{seca} /dia) | Custo de produção (USD\$/L _{MeOH}) | Referência |
|--|--|--------------------------------|
| 2000 | 0,16 – 0,22 | Hamelinck <i>et al.</i> , 2005 |
| 2000 | 0,21 | Cardenas, 2003 |
| 2000 | 0,14 | Sørensen, 2005 |
| - | 0,15 - 0,26 | Ohlström <i>et al.</i> , 2001 |
| 2000 | 0,14 | Autores, 2008 |

A influência das escalas de processo na plataforma termoquímica abordou-se seguindo a mesma metodologia utilizada para a plataforma bioquímica, conforme mostrado na Figura 43.

O custo de investimento total específico referido à capacidade da planta em biomassa apresenta o mesmo comportamento que nos caso dos processos estudados para a produção de bioetanol. A menor escala corresponde aos custos de investimentos específicos maiores. Para a planta de 80 MWt, o custo de investimento específico é de R\$ 4.202.322, enquanto o custo para a planta de 2000 MWt é de R\$ 1.159.614. Observa-se também que a maior contribuição nos custos totais de investimento corresponde às etapas de limpeza e condicionamento do gás

de síntese. Além disso, pode-se perceber que os custos da etapa de pré-tratamento têm um aporte mínimo nos custos totais de investimento.

Segundo a metodologia de avaliação econômica explicada alguns capítulos atrás, continuou-se como o cálculo do VPL, e posteriormente com a estimação da Taxa Interna de Retorno. Encontraram valores de VPL de R\$ 375.588.607 e TIR de 20% respectivamente. Portanto, o processo de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa tem viabilidade econômica, devido a que apresentou um VPL positivo e uma TIR maior que a TMA (taxa mínima de atratividade) que neste trabalho foi considerada igual à taxa de desconto (10%).

Seguidamente, realizou-se a análise de sensibilidade do processo com vistas à avaliação do comportamento do sistema quando ocorrem variações de ± 55 nos principais parâmetros econômicos.

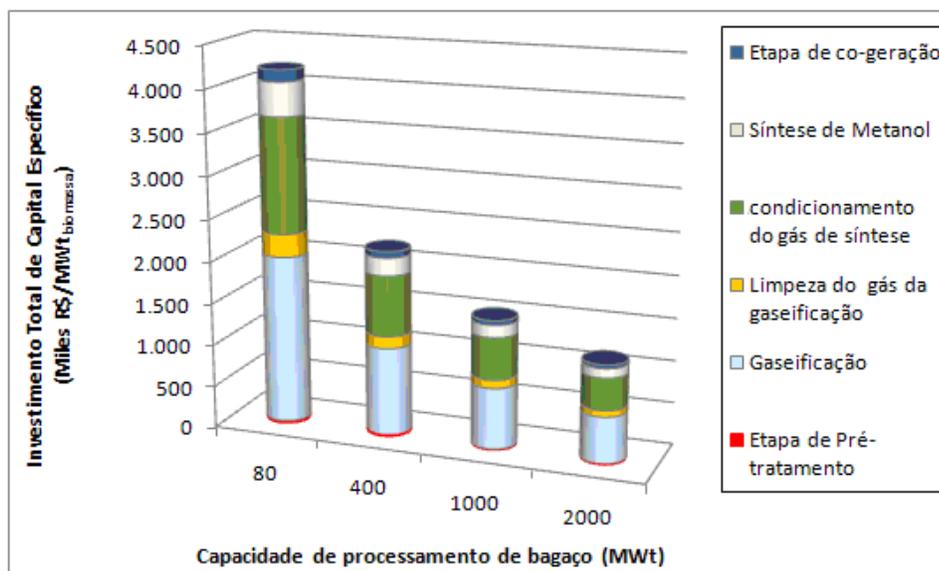


Figura 43 – Influência da escala de produção do processo de produção de biometanol a partir da gaseificação da biomassa, no investimento total de capital específico.

Na Figura 44, mostra-se o efeito no VPL, das variações nos custos dos equipamentos, custo da biomassa, custos fixos de M&O, custo da eletricidade e o preço de venda do metanol. Observa-se que as flutuações nos custos do bagaço e de M&O, não afetam significativamente o VPL. Porém, o inviabilizam economicamente para variações de +15%.

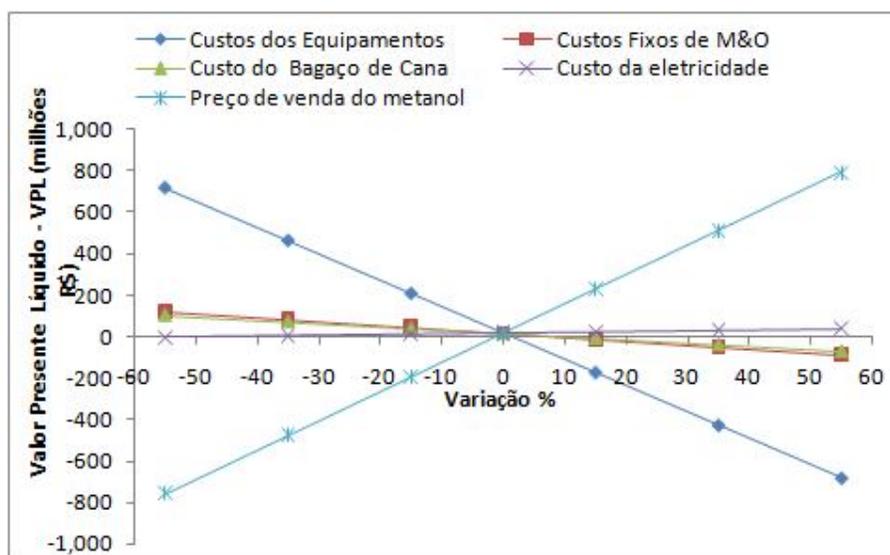


Figura 44 - Análise de sensibilidade para o processo de produção de biometanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt (Valor Presente Líquido - VPL).

Conforme a Figura 44, o VPL do processo corresponde a R\$ 17.728.429,75, com uma TIR de 10%. Segundo a análise de sensibilidade o fator mais influente corresponde aos custos dos equipamentos. Observa-se que para variações positivas menores que +5% o processo mostra um VPL negativo (-R\$ 172.982.792).

Um comportamento muito similar é dado pelo indicador TIR, conforme mostrado na Figura 45. Diminuições no preço de venda do metanol maiores que -5% a TIR calculada é menor que a TMA. Ocorrendo o mesmo para acréscimos maiores que +5% nos custos dos equipamentos instalados. Variações nos outros parâmetros não afetam significativamente a TIR. No entanto, flutuações de +15% nos custos de M&O e do bagaço de cana, resultam na inviabilidade econômica do processo.

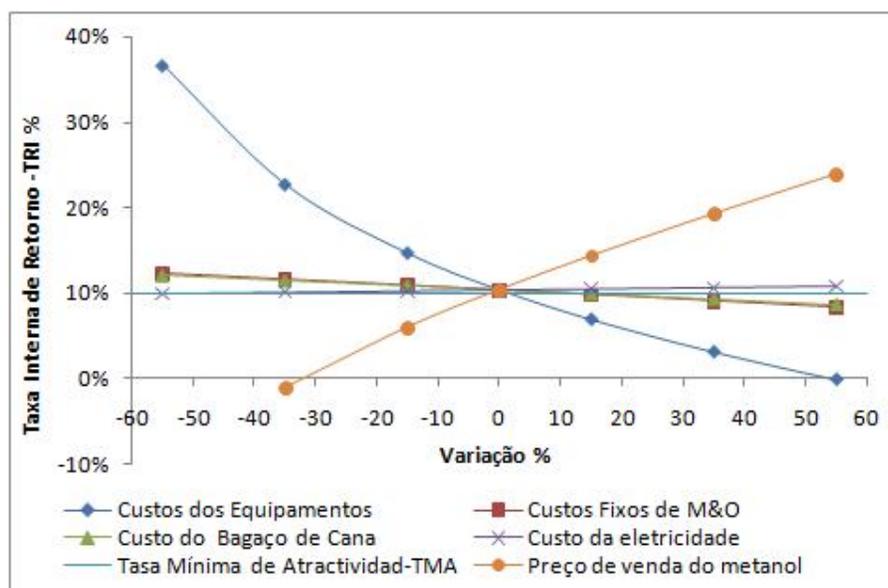


Figura 45 – Análise de sensibilidade para o processo de produção de biometanol para uma planta com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt (Taxa interna de retorno - TIR).

7.3 COMPARAÇÃO DAS PLATAFORMAS BIOQUÍMICA E TERMOQUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO

Visando à comparação das plataformas bioquímica e termoquímica, apresenta-se na Figura 46, o custo de produção do biocombustível para processo em $\text{R\$/GJ}_{\text{pcs}}$. Observe-se que apesar que o custo total de investimento da planta de biometanol é bem maior que para as plantas de produção de bioetanol, o custo de produção do bioetanol a partir da hidrólise enzimática é superior ao custo de produção do biometanol para processos com capacidade de processamento de biomassa de 400 MWt. Isto se deve principalmente, aos altos custos totais anuais envolvidos na plataforma bioquímica. Um comportamento semelhante, apresenta-se quando se compara as produções totais de biocombustível e os custos de produção para as duas plataformas (Figura 47).

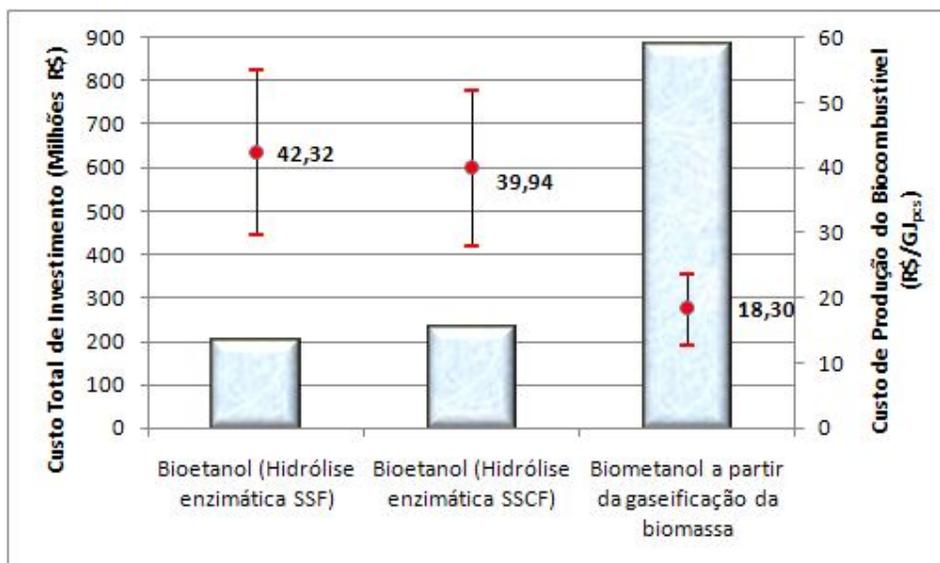


Figura 46 – Custo total de investimento (barra, eixo esquerdo) e custo de produção do biocombustível (ponto, eixo direito) para as plataformas bioquímica e termoquímica para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração.

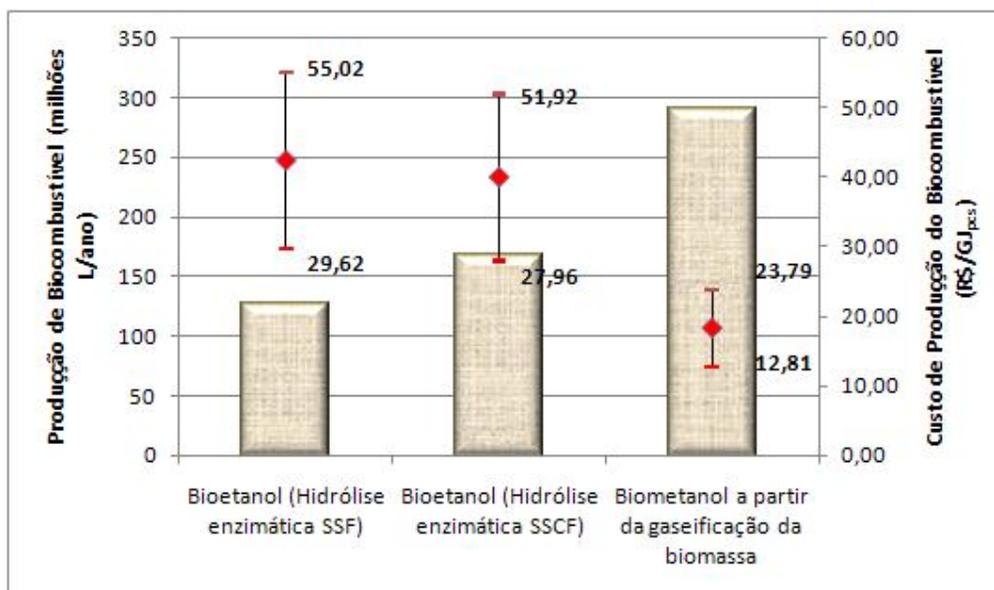


Figura 47 – Produção Total anual (barra, eixo esquerdo) e custo de produção do biocombustível (ponto, eixo direito) para as plataformas bioquímica e termoquímica para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração.

Outro cenário se apresenta quando se comparam as duas plataformas tomando em conta o caso mais otimista para a plataforma bioquímica. Observa-se que é possível atingir custos de produção de etanol menores que no caso do biometanol, 15,83, 13,69 e 18,30 R\$/GJ respectivamente, conforme mostrado na Figura 48.

Observa-se também que para o cenário mais otimista da plataforma bioquímica, os custos de produção de etanol lignocelulósico tornam-se competitivos quando comparados com os custos de produção do etanol produzido a partir do “caldo” da cana-de-açúcar.

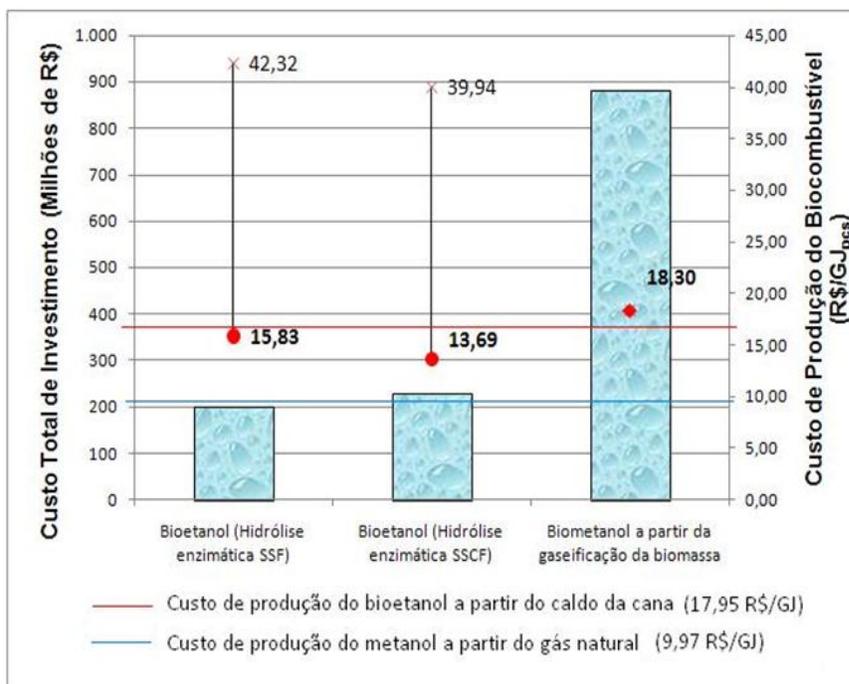


Figura 48 – Comparação das Plataformas, quando se considera o cenário mais otimista para a Plataforma Bioquímica. (Custo das enzimas $\approx 0,05$ USD\$/LETOH).

Quanto à eficiência energética dos processos o processo de produção de biometanol a partir de biomassa apresenta uma maior eficiência com 45,3% referente aos processos de obtenção de bioetanol a partir da hidrólise enzimática SSCF e SSF com 34,08 e 25,78 % respectivamente, conforme mostrado na Figura 49. Deve-se salientar que as eficiências energéticas foram calculadas tomando em conta somente a quantidade de biocombustível produzido pela biomassa alimentada ao processo.

As eficiências estimadas neste estudo não diferem muito das eficiências encontradas na literatura. Segundo Hamelinck *et al.* (2005), para o processo de produção de etanol a partir de hidrólise enzimática a eficiência varia na faixa de 30 a 40 %. Enquanto para o processo de biometanol a partir da gaseificação da biomassa esta em torno de 50% (Hamelinck e Faaij, 2001; Cardenas, 2006).

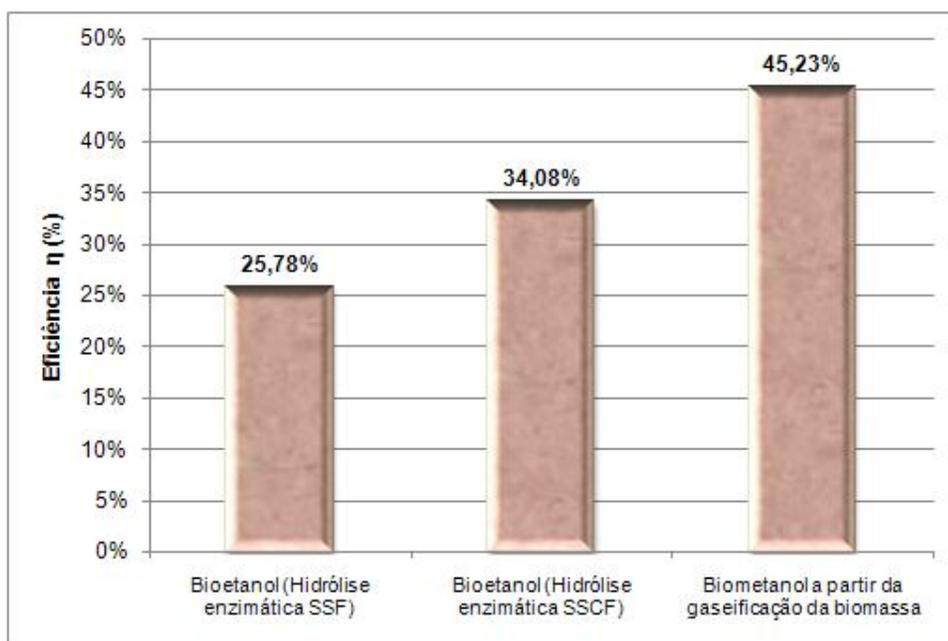


Figura 49 – Eficiência dos processos de produção para as Plataformas Bioquímica e Termoquímica.

Capítulo 8

CONCLUSÕES E FUTURAS PERSPECTIVAS

A plataforma bioquímica tem alcançado um estágio de desenvolvimento que pode ser caracterizado como pré-comercial, evidenciado pelo grande número de plantas em escala piloto e semi-industrial, em operação atual e planejada. Porém, esta plataforma apresenta uma série de desafios relacionados com a bioengenharia de novas enzimas e leveduras, destoxificação de substratos e integração de processos.

A plataforma termoquímica encontra-se em estágio de concepção de plantas pilotos. A tecnologia de gaseificação para produção de gás de síntese ainda precisa ser desenvolvida, tanto no que diz respeito à qualidade do gás, como à consecução das capacidades requeridas para plantas com viabilidade econômica.

Tanto no caso da plataforma bioquímica como da plataforma termoquímica são requeridas plantas de grande capacidade para se alcançar menores custos de investimento. Custos de produção de 0,99 e 0,94 R\$/L são resultados da análise econômica dos processos de obtenção de etanol a partir da hidrólise enzimática SSF e da SSCF, respectivamente. Estes custos não são competitivos quando comparados com os custos dos processos convencionais para a produção de etanol a partir da cana de açúcar e milho.

Os altos custos de produção atuais apresentados pela rota bioquímica estão fortemente influenciados pelos custos das enzimas (0,32US\$/L_{ETOH}), que representam de 74 a 78% dos custos totais anuais. A consideração da produção de enzimas “in situ” poderia reduzir custos, e resultar na viabilidade econômica do processo. Porém, empresas especializadas na produção de enzimas (Novozymes e Genencor) dizem estar fazendo esforços pelo desenvolvimento de novas enzimas especializadas na produção de bioetanol visando a redução dos custos atuais.

Uma redução do custo das enzimas de até 0,05 US\$/L_{ETOH}, tornaria o processo de produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica competitivo quando comparado com as rotas convencionais de obtenção de etanol. Além disso, apresentaria menores custos de produção que no caso da plataforma termoquímica.

Para a plataforma termoquímica o custo de produção estimado é de 0,33 R\$/L_{MeOH}, significativamente menor que para a plataforma bioquímica. No entanto, os custos de investimento da plataforma bioquímica são bem menores que da termoquímica.

Porém, o custo de produção do metanol a partir de biomassa é maior que no caso do metanol obtido do gás natural (0,18 R\$/L_{MeOH}).

Por outro lado, a utilização do metanol renovável obtido pela rota termoquímica na produção de biodiesel, permitiria incrementar consideravelmente a sustentabilidade desse processo. (A relação output/input do biodiesel poderia aumentar de 5 para 8, chegando a ter o mesmo valor que o do etanol convencional).

Apesar do bioetanol atualmente apresentar custos de produção mais altos, quando comparado com o biometanol, a sua implementação certamente tem muitas vantagens, especialmente para o Brasil, que pretende substituir 10% do consumo mundial de gasolina até 2025.

Futuros estudos poderiam considerar a inclusão de uma etapa de tratamento de resíduos e a otimização do uso adequado da água nesses processos. Por exemplo, poderia se considerar uma etapa de evaporação para reduzir a quantidade de vinhoto resultante do processo de destilação.

As duas plataformas apresentam oportunidades para o desenvolvimento tecnológico em Universidades e centros de pesquisa brasileiros. Dentre os temas perspectivas é possível citar: novas tecnologias de gaseificação, catálise aplicada a processos de obtenção e purificação de gás de síntese, desenvolvimento de novos processos de pré-tratamento, novas enzimas e leveduras, integração produtiva e energética de processos. Linhas de financiamento para projetos deste tipo são úteis para obtenção de resultados expressivos, além de cursos de extensão e pós-graduação de instituições sérias, que iriam contribuir para o desenvolvimento tecnológico de processos de produção de etanol. Parcerias público-privadas (PPP) também são de extrema importância para garantir a aplicação imediata dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABENGOA, Disponível em: <<http://www.abengoabioenergy.es>>. Acessado em 7 de outubro de 2008.

ABRIL, A. (2008), “Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica”, *Primer Taller de Nacional de Etanol Celulósico*, Habana, Cuba, Janeiro.

ABRIL, A., AROCA, G., SABATIER, J. (2006), “Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica”, *Red IVH Empleo Biomasa Azucarera como Fuente de Alimento, Energía, Derivados con la Preservación del Medio Ambiente*, Habana, Cuba.

ARKENOL, (2008), Disponível em:

<<http://www.arkenol.com/Arkenol%20Inc/tech02>>.html. Acessado em 5 de dezembro de 2008.

BAIN, R.L. (2007), “Worldwide Biomass Potential: Technology Characterizations”, *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/MP-510-42467.

BALAT, M., BALAT, H., ÖZ, C. (2008), “Progress in Bioethanol Processing”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, n. 25, pp. 551-553.

BALLESTEROS I. (1998), “Desarrollo Rural y Energías Renovables. Biomasa y Combustibles. Proyecto Combustibles Líquidos”, *CIEMAT*, España.

BELGIORNO, V., DE FEO, G., DELLA ROCCA, C., NAPOLI, R. M. A. (2003), “Energy from Gasification of Solid Wastes”, *Waste Management*, vol. 23, pp. 1-5.

- BOBLETER, O. (1994)**, “Hydrothermal degradation of polymers derived from plants”, *Progress in Polymer Science*, vol. 19, pp. 797-841.
- BOERRIGTER, H., RAUCH, R. (2006)**, “Review of Applications of Gases from Biomass Gasification”, *ECN, Biomass, Coal & Environmental Research*.
- BON, E. (2007)**, “Ethanol Production Via Enzymatic Hydrolysis of Sugar Sugar-Cane Bagasse and Straw - Bioethanol Project”, *Chemistry Institute Federal University of Rio de Janeiro*, Brasil.
- BTG, (2008)**, Disponível em: <<http://www.btgworld.com/index.php?id=22&rid=8&r=rd>>. Acessado em 8 outubro de 2008.
- CARA, C., RUIZ, E., BALLESTEROS, M., MANZANARES, P., NEGRO, M.J., CASTRO, E. (2008)**, “Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning”, *Fuel*, vol. 87, pp. 692-700.
- CARDENAS, D. C. (2006)**, *Methanol and Hydrogen Production. Energy and Cost Analysis*, Dissertação de Mestrado, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Lulea University of Technology.
- CHEMICAL ENGINEERING, 2008.**
- CHMIELNIAK, T., SCIAZKO, M. (2003)**, “Co-gasification of Biomass and Coal for Methanol Synthesis”, *Applied Energy*, vol. 74, n. 3-4, pp. 393-403.
- CIFERNO, J. P., MARANO, J. J., (2002)**, “Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production”, *U.S. Department of Energy*.
- CLAASSEN, P., VAN LIER, J., LÓPEZ, M., VAN NIEL, E., SIJTSMA, L., STAMS, A., DE VRIES, S., WEUSTHUIS, R. (1999)**, “Utilization of Biomass for the Supply of Energy Carriers”, *Appl. Microbiol. Biotechnol. Symp.* 5, pp. 163-181.

- CONCHA, J. G. (2007)**, *Tratamento de Revestimentos Gastos de Cuba Eletrolítica da Indústria de Alumínio*, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pp 68-78.
- CTBE, (2008)**, *Workshop on Hydrolysis Route for Cellulosic Ethanol from Sugarcane*, Campinas, Brasil, fevereiro.
- DIEN, B., XIMENES, E., O'BRYAN, P., MONIRUZZAMAN, M., LI, X., BALAN, V., DALE, B., COTTA, M. (2008)**, "Enzyme Characterization for Hydrolysis of AFEX and Liquid Hot-Water Pretreated Distillers' Grains and their Conversion to Ethanol", *Bioresource Technology*, vol. 99, n. 12, pp. 5216-5225.
- EFE C. (2005)**, *Technical and economical feasibility of production of ethanol from sugar can and sugar cane bagasse*, Dissertação de doutorado em TU-Delft, Delft, the Netherlands.
- ETHANOL STATISTICS (2008)**, *Cellulosic Ethanol 2008-2020*, vol. 1, n. 1, p. 23.
- FAO - Food And Agriculture Organization Of The United Nations**, Wood gas as engine fuel. Forestry Department, 1986. <<http://www.fao.org/docrep/t0512e/t0512e00.htm>>.
- FERNANDEZ, M. C. (2004)**, *Investigação experimental de gaseificação de biomassa em leito fluidizado*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
- FUEL CELL HANDBOOK (2002)**, Sexta Edição US-DOE/NETL, Novembro.
- GENENCOR**, Disponível em: <<http://www.genencor.com>>. Acessado em 5 de outubro de 2008.
- GITMAN, L. J., (2002)**, *Princípios de Administração Financeira*, 7ª Edição. Editora HARBRA. São Paulo - SP.
- HAHN-HÄGERDAL, B., GALBE, M., GORWA-GRAUSLUND, M.F., LIDE'N, G., ZACCHI, G. (2006)**, "Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today". *Trends in Biotechnology*, vol. 24, n. 12, pp. 549-556

- HAMELICK, C., FAAIJ, A. (2001)**, *Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass*, Universiteit Utrecht Copernicus Institute, The Netherlands.
- HAMELINCK, C., FAAIJ, A. (2002)**, “Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass”, *Journal of Power Sources*, vol. 111, n. 1, pp. 1-22.
- HAMELINCK, C., HOOLJDONK, G. FAAIJ, A. (2005)**, “Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Techno-economic Performance in Short-, Middle- and Long-Term”, *Biomass & Bioenergy*, vol. 28, n. 4, pp. 384-410.
- HOLTZAPPLE, M., KAAR, W. (2000)**, “Using Lime Pretreatment to Facilitate the Enzymic Hydrolysis of Corn Stover”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, pp. 189-199.
- HOLTZAPPLE, M., KIM, S. (2005)**, “Lime Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover”, *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 1994-2006.
- HUANG, Y., REZVANI, S., MCILVEEN-WRIGHT, D., MINCHENER, A., HEWITT, N. (2008)**, “Techno-economic Study of CO₂ Capture and Storage in Coal Fired Oxygen Fed Entrained Flow IGCC Power Plants”, *Fuel Processing Technology*, vol. 89, n. 9, pp. 916-925
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2004)**, “Biofuels for Transport: An International Perspective”, *Press Conference*, Paris, Mayo.
- IOGEN**, Disponível em: <<http://www.ioegen.ca>>. Acessado em 7 de setembro de 2008.
- KLEIN, A. (2002)**, “Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes”, *Department of Earth and Environmental Engineering, Fu Foundation School of Engineering and Applied Science*, Columbia University.
- KOIKE, G., BEM, A., PASSARINI, L. (2003)**, “Utilização de Etanol em Motores de Ciclo Diesel”, *Pesquisa e Tecnologia Minerva*, vol. 3, n.2, pp. 141-149.

- KRISHNAN, M., BLANCO, M., SHATTUCK, C., NGHIEM, N., DAVISON, B., (2000),** “Ethanol production from glucose and xylose by immobilized *Zymomonas mobilis* CP4 (pZB5)” *Applied Biotech Biotechnol*, vol 84-86, pp. 525-54.
- KUYPER, (2003),** *FEMS Yeast Res* 4, 69-72.
- LARSON, E., CONSONNI, S., KREUTZ, T. (1998),** “Preliminary economics of black liquor gasifier/gas turbine cogeneration at pulp and paper mills”, *proceedings of The 43rd ASME gas turbine and aeroengine congress, exposition and users symposium*, Stockholm.
- LASER, M., SCHULMAN, D., ALLEN, S., LICHWA, J., ANTAL, M., LYND, L. (2002),** “A Comparison of Liquid Hot Water and Steam Pretreatments of Sugar Cane Bagasse for Bioconversion to Ethanol”, *Bioresourse Technology*, vol. 81, pp. 33-44.
- LEE, J. (1997),** “Biological Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol”, *Journal of Biotechnology*, vol. 56, n. 1, pp. 1-24.
- MACEDO, H. (2008),** “III Workshop Tecnológico sobre: Hidrólise para Produção de Etanol”, *Projeto Programa de Pesquisa em Políticas Públicas*, Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana>. Acessado em 4 de setembro de 2008.
- MAIYA PS., ANDERSON, T., MIEVILLE R., DUSEK, J., PICCIOLO, J., BALANCHANDRAN, U. (2000),** “Maximizing H₂ Production by Combined Partial Oxidation of CH₄ and Water Gas Shift Reaction”, *Applied Catalysis A: general*, vol. 196, pp. 65-72.
- MCALOON A, TAYLOR F, YEE W. (2002),** Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks, NREL, 2002.
- MCKENDRY, P., (2002),** “Energy production from biomass (part 3): gasification technologies”, *Bioresourse Technology*, vol. 83, n.1, pp. 55-63.
- METHANEX,** Disponível em: <<http://www.methanex.com>>. Acessado em outubro 1 de 2008.

MINISTÉRIO DE RELAÇÕES EXTERIORES DO BRASIL, Disponível em: <http://www.mre.gov.br/portugues/noticiario/nacional/selecao_detalhe3.asp?ID_RESENHA=373617>. Acessado 7 de outubro de 2008.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. (2005), “Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass”. *Bioresource Technology*, vol. 96, n. 6, pp. 673-686.

NILE, (2008), “Advances in Lignocellulosic Ethanol”, *Sixth Framework Programme of the European Commission*, Janeiro.

NIPE (2008), “É Possível Substituir 10% da Gasolina Usada no Mundo pelo Etanol Brasileiro”, *Grupo de Energia-Projeto Etanol, UNICAMP*.

OHIO STATE UNIVERSITY, Disponível em:
<<http://hcs.osu.edu/hcs300/biochem3.htm>>. Acessado em abril 3 de 2008.

OHLSTRÖM M., LAURIKKO, J., MÄKINEN, T., PIPATTI, R. (2001), New Concepts for Biofuels in Transportation, Biomass-based Methanol Production and Reduced Emissions in Advanced Vehicles”, ISBN 951-38-5780-8.

ÖHGREN, K., BENGTTSSON, O., GORWA-GRAUSLUND, M., GALBE, M., HAHN-HÄGERDAL, B., ZACCHI, G. (2006), “Simultaneous Saccharification and Co-fermentation of Glucose and Xylose in Steam-pretreated Corn Stover at High Fiber Content with *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400”, *Journal of Biotechnology*, vol. 126, n. 4, pp. 488-498.

OLOFSSON, I., NORDIN, A., SÖDERLINDU. (2005), “Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels”, University of Umeå. Disponível em:
<http://www.biofuelregion.se/dokument/5_95.pdf>

OLSSON, L., HAHN-HÄGERDAL, B. (1996), “Fermentation of Lignocellulosic Hydrolysates for Ethanol Production”, *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 18, n. 5, pp. 312-331.

- PAGE, S.C, WILLIAMSON, A.G., MASON, I.G. (2008)**, “Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology”, *Energy Policy*, In Press, Corrected Proof.
- PALMQVIST, E., HAHN-HÄGERDAL, B. (2000)**, “Fermentation of Lignocellulosic Hydrolysates. II: Inhibitors and Mechanisms of Inhibition”. *Bioresource Technology*, vol. 74, n. 1, pp. 25-33.
- PETERS M.S., TIMMERHAUS K.D. (2003)**, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 3rd edition, Mcgraw-Hill, Boston.
- PRASAD, S., SINGH, A., JOSHI, H.C. (2007)**, “Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 50, pp. 1-39.
- PITARELO, A. (2007)**, *Avaliação da susceptibilidade do Bagaço e da Palha de cana de açúcar à Bioconversão Via Pré-tratamento a Vapor e Hidrólise Enzimática*, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Paraná.
- ROCHA, J. (2008)**, “Projeto Programa de Pesquisa em Políticas Públicas. Paineis 1: Pré-tratamento de Biomassa”, *Workshop de Tecnologias BTL (Biomass to Liquid)*, São Paulo, Fevereiro.
- RUDOLF A., BAUDEL, H., ZACCHI, G., HAHN-HAGERDAL, B LINDÉN G. (2007)**, “Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated bagasse using *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400 and *Pichia stipitis* CBS6054”, *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 99, n. 4, pp. 78 -790.
- SAHA, B., COTTA, M. (2008)**, “Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol”, *Biomass & Bioenergy*, vol. 32, n. 10, pp. 971-977.
- SAMANEZ, C. P., (2002)**. *Matemática Financeira - Aplicações à Análise de Investimentos*, 3ª Edição. Editora Prentice Hall, São Paulo.

- SANTA ANNA, L. (2008)**, “Experience Petrobras: Production of Ethanol of Lignocellulosic Materials (Biochemical Route)”, *Workshop on Hydrolysis Route for Cellulosic Ethanol from Sugarcane*, Campinas, Brasil, fevereiro.
- SASSNER, P., GALBE, M., ZACCHI, G. (2008)**, “Techno-economic Evaluation of Bioethanol Production from Three Different Lignocellulosic Materials”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, n. 5, pp. 422-430.
- SCHUCK, S. (2002)**, “Wood for Alcohol Fuels Status of Technology and Cost/Benefit Analysis of Farm Forestry for Bioenergy”, *Report for the RIRDC/Land & Water Australia/FWPRDC/MDBC*.
- SCHWIETZKE, S., LADISCH, M., RUSSO, L., KWANT, K., MÄKINEN, T., KAVALOV, B., MANIATIS, K., ZWART, R., SHAHANAN, G., SIPILA, K., GRABOWSKI, P., TELENUS, B., WHITE, M., BROW, A., (2008)**, “Analysis and Identification of Gaps in Research for the Production of Second-Generation Liquid Transportation Biofuels”, *U.S Department of Energy*.
- SEKAB**, Disponível em:< <http://www.sekab.com/default.asp?id=1484>>. Acessado em 7 de setembro de 2008.
- SENDELIUS, J. (2005)**, *Steam Pretreatment Optimisation for Sugarcane Bagasse in Bioethanol Production*, Dissertação de mestrado, Department of Chemical Engineering, Lund University, Suécia.
- SIVERS, M., ZACCHI, G. (1996)**, “Ethanol from Lignocellulosics: A Review of the Economy”. *Bioresource Technology*, vol. 56, n. 2-3, pp. 131-140.
- SOARES, J., FERNANDES, A., MARÇO, A., MARQUES, J. (1999)**, *Avaliação de Projectos de Investimento na Óptica Empresarial*, Edições Sílabao, Lisboa.
- SØRENSEN, A. (2005)**, “Economies of Scale in Biomass Gasification Systems”, *International Institute for Applied Systems Analysis*, IR-05-030.

- STAHL, R., HENRICH, E., GEHRMANN, H., VODEGEL, S., KOCH, M. (2004)**, “Definition of a Standard biomass”. *Renewable Fuels for Advanced Power Trains*, Disponível em: http://www.renew-fuel.com/download.php?dl=del_sp2_wp1_2-1-1_05-01-10-fzk_1.pdf&kat=13. Acesso em março 5 de 2008
- SUN, Y., CHENG, J., (2002)**, “Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: a Review”. *Bioresource Technology*, vol. 83, n. 1, pp. 1-11.
- SUNOPTA**, Disponível em: <<http://www.sunopta.com>>. Acessado em 2 de novembro de 2008.
- SZCZODRAK, J., FIEDUREK, J. (1996)**, “Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol”, *Biomass and Bioenergy*, vol 10, n. 5-6, 1996, pp. 367-375.
- SZWARC, A. (2008)**, *O Etanol e o Controle de Emissões de Gases de Efeito Estufa, Biocombustíveis no Brasil - Realidades e Perspectivas*, Ministério das Relações Exteriores, Brasil, PP. 250. Disponível em: http://www.mre.gov.br/dc/temas/Biocombustiveis_07-etanolcontroleemissoes.pdf. Acessado em 1 de fevereiro de 2009.
- TIFFANY, D., MOREY, R., KAM D. (2008)**, “Use Of Distillers By-Products And Corn Stover As Fuels For Ethanol Plants”, *Transition to a Bioeconomy: Integration of Agricultural and Energy Systems Conference*, Atlanta, Georgia, Fevereiro.
- TIJMENSEN, M. J. A (2000)**, *The Production of Fisher-Tropsch Liquids and Power Through Biomass Gasification*. Tese de Doutorado, Utrech University.
- TIJMENSEN, M., HOOIDONK G.V. (2000)**, “Long Term Perspectives for Production of Fuels from Biomass; Integrated Assessment and RD&D Priorities — Final Results”. *Utrecht University, Copernicus Institute, Science Technology and Society, Utrecht, Netherlands*, 2 pp.
- TURN, S. Q., KINOSHITA, C. M., ISHIMURA, D. M., ZHOU, J., HIRAKI, T. T., MASUTANI, S. M. (1998)**, “A Review of Sorbent Materials for Fixed Bed Alkali

Getter Systems in Biomass Gasifier Combined Cycle Power Generation Applications”, *Journal of the Institute of Energy*, vol. 71, pp. 163-177.

UDOP, Disponível em: <<http://www.udop.com.br>>. Acessado em 1 de fevereiro de 2009.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, Disponível em:

<http://www1.eere.energy.gov/biomass/feedstock_glossary.html>. Acessado em 4 de outubro de 2008.

USHIMA, A. (2006), “Biomass gasification for syngas generation – IPT experience”, *Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo*.

VAN DEN ENDEN, P.J., SILVA, E. (2004), “Design Approach for a Biomass Fed Fluidized Bed Gasifier Using the Simulation Software CSFB”, *Bioenergy*, vol. 26, pp. 281-287.

VAN SWAAIJ, W., KERSTEN, S., VAN DEN AARSEN, F. (2004), “Routes for Metanol from Biomass”, *Int. 2-day Business Conference on Sustainable Industrial Developments*, Delfzijl, Netherlands, Abril.

VERSCHOOR, M., MELMAN, A. G. (1991), “System Study High-Temperature Gas Cleaning at IGCC Systems, Summary of a system study by ECN, Kema, Stork Boilers and TNO as part of the Netherlands Clean Coal Programme”, Novem brochure SO2.28 91.06, 1991.

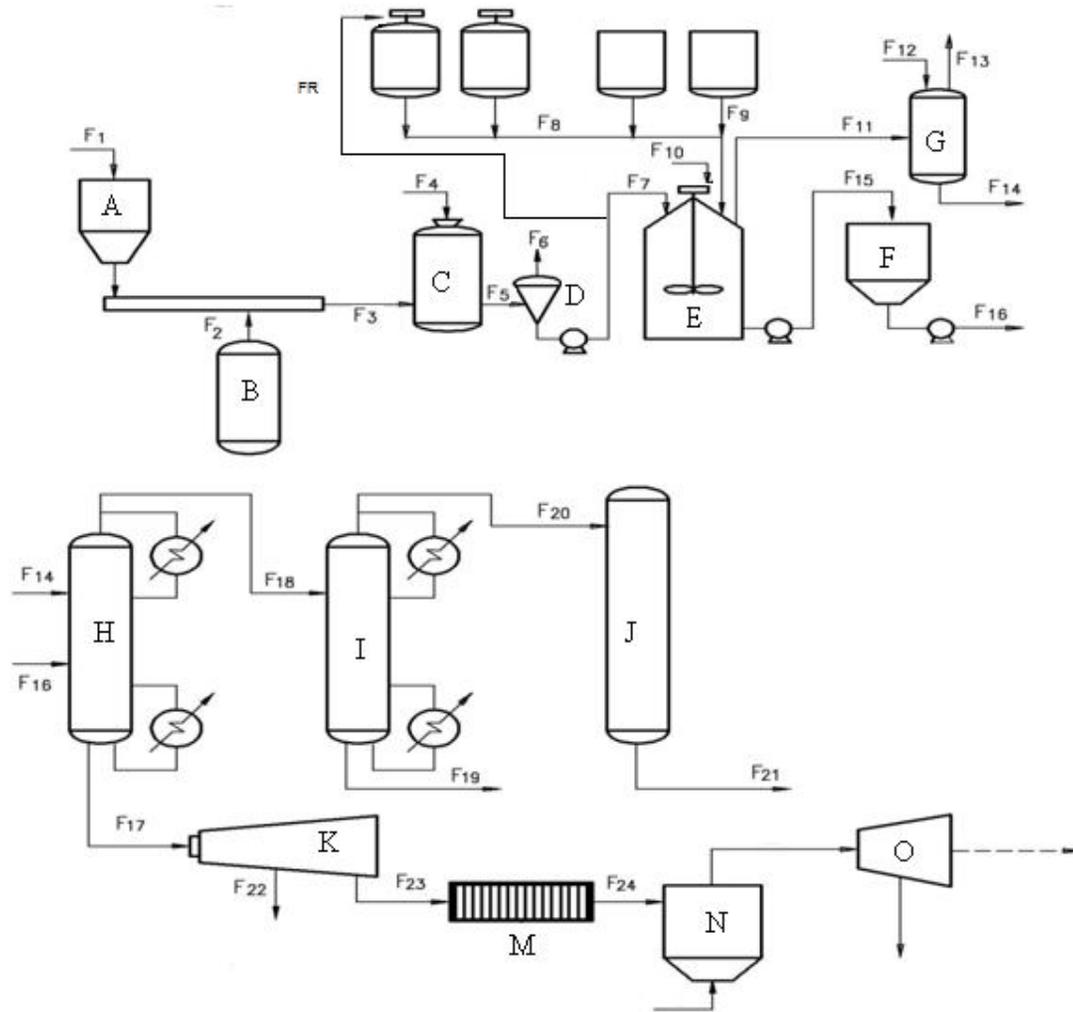
WALFRIDSON, (1996), *Applied Environmental Microbiology*, vol. 62, 4648-4651

WANG, L., WELLER, C. L., JONES, D. D., HANNA, M. A. (2008), “Contemporary Issues in Thermal Gasification of Biomass and its Application to Electricity and Fuel Production”, *Biomass & Bioenergy*, vol. 32, n. 7, pp. 1-9.

WHITE, L. R., TOMPKINS, T. L., HSIEH, K. C., JOHNSON, D. D. (1992), Ceramic Filters for Hot Gas Cleanup, International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Cologne, Germany.

- WOOLEY, R., RUTH, M., SHEEHAN, J., IBSEN, K. (1999).** “Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis Current and Futuristic Scenarios”, *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/TP-580-26157.
- WYMAN, C., BAIN, R. HINNAN, N., STEVENS, D. (1993).** Ethanol and Methanol from Cellulosic Biomass em JOHANSSON, Thomas. *Renewable Energy: Sources for Fuel and Electricity*. Washington, D. C.: Island Press.
- WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M., LEE, Y. (2005),** “Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies”, *Bioresource Technology*, vol.96, pp. 1959-1966.
- ZHANG, (2000),** “Genetic Improvement of *Zymomonas mobilis* for Ethanol Production: Chromosomal Integration of the Xylose- and Arabinose-Fermentating Genes”, *22nd Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*.
- ZUBERBÜHLER, U., SPECHT, M., BANDI, A. (2006),** “Gasification of Biomass – An Overview on Available Technologies”, *Renew – 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels*, Agosto 29-31., Stuttgart, Alemanha, Disponível em: <http://www.zsw-bw.de/topics/fuel/REGbiomassconversion/renew_zu_en.pdf>

Anexo I. DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL



- | | |
|---|--|
| A | Sistema de alimentação |
| B | Tanque de armazenamento de SO ₂ |
| C | Reator de explosão a vapor |
| D | Tanque de expansão |
| E | Fermentadores (SSF ou SSCF) |
| F | Tanque de armazenamento |
| G | Lavador de gases (<i>Scrubber</i>) |
| H | Coluna de esgotamento |
| I | Coluna de retificação |
| J | Colunas de peneiramento molecular |
| K | Centrífugas |
| M | Secador |
| N | Caldeira |
| O | Turbina a gás |

Anexo II. RESULTADOS DOS BALANÇOS DE MASSA PARA A PLATAFORMA BIOQUÍMICA

II.1 Produção de bioetanol – Hidrólise enzimática SSF

| Composto | Fluxo | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | |
|------------------------------------|--------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Celulose (kg/h) | | 32.049 | 0 | 32.049 | 0 | 30.863 | 0 | 30.863 | |
| Xilose (kg/h) | | 17.945 | 0 | 17.945 | 0 | 9.313 | 0 | 9.313 | |
| Outros açúcares (kg/h) | | 1.403 | 0 | 1.403 | 0 | 1.403 | 0 | 1.403 | |
| Lignina (kg/h) | | 16.468 | 0 | 16.468 | 0 | 16.468 | 0 | 16.468 | |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 5.982 | 0 | 5.982 | 0 | 5.982 | 0 | 5.982 | |
| Água (kg/h) | | 73.846 | 0 | 73.846 | 14.769 | 88.615 | 21.268 | 67.348 | |
| SO ₂ (kg/h) | | 0 | 1.477 | 1.477 | 0 | 1.477 | 1.477 | 0 | |
| Co-produtos (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 9.817 | 4.654 | 5.163 | |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 147.692 | 0 | 149.169 | 14.769 | 163.938 | 27.399 | 136.539 | |
| Composto | Fluxo | F8 | F9 | F10 | F11 | F12 | F13 | F14 | FR |
| Celulose (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Xilose (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Outros açúcares (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Lignina (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Água (kg/h) | | 0 | 0 | 249.077 | 136 | 8.925 | 117 | 8.944 | 0 |
| Leveduras (kg/h) | | 6.403 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Celulase (FPU) | | 0 | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Co-produtos (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dióxido de Carbono (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 12.047 | 0 | 11.987 | 60 | 0 |
| Etanol (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 154 | 0 | 0 | 154 | 0 |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 6403 | - | 0 | 12.337 | 8.925 | 12.104 | 9.158 | 0 |

II.1 Continuação produção de bioetanol – Hidrólise enzimática SSF

| Composto | Fluxo | F15 | F16 | F17 | F18 | F19 | F20 | F21 | F22 |
|------------------------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Celulose (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Xilose (kg/h) | | 9.313 | 9.313 | 9.313 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.706 |
| Outros açucares (kg/h) | | 1.403 | 1.403 | 1.403 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.010 |
| Lignina (kg/h) | | 16.468 | 16.468 | 16.468 | 0 | 0 | 0 | 0 | 329 |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 5.982 | 5.982 | 5.982 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.307 |
| Água (kg/h) | | 316.289 | 316.289 | 303.957 | 21.276 | 20.263 | 1.013 | 63,00 | 218.849 |
| Leveduras | | 6.403 | 6.403 | 6.403 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.610 |
| Celulase | | 462.951 | 462.951 | 462.951 | 0 | 0 | 0 | 0 | 333.325 |
| Co-produtos (kg/h) | | 11.384 | 11.384 | 11.384 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8.196 |
| Dióxido de Carbono (kg/h) | | 0 | 0 | 60,24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 43 |
| Etanol (kg/h) | | 12.441 | 12.441 | 99,50 | 12.495 | 0 | 12.495 | 12.495 | 72 |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 379.682 | 379.682 | 355.069 | 33.771 | 20.263 | 13.509 | 12.558 | 244.122 |
| Composto | Fluxo | F23 | F24 | | | | | | |
| Celulose (kg/h) | | 0 | 0 | | | | | | |
| Xilose (kg/h) | | 2.607,71 | 2.608 | | | | | | |
| Outros açucares (kg/h) | | 392,86 | 393 | | | | | | |
| Lignina (kg/h) | | 16.138,34 | 16.138 | | | | | | |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 1.674,83 | 1.675 | | | | | | |
| Água (kg/h) | | 85.108,00 | 19.238 | | | | | | |
| Leveduras | | 1.792,81 | 0 | | | | | | |
| Celulase | | 129.626,32 | 0 | | | | | | |
| Co-produtos (kg/h) | | 3.188 | 0 | | | | | | |
| Dióxido de Carbono (kg/h) | | 16,87 | 0 | | | | | | |
| Etanol (kg/h) | | 27,86 | 28 | | | | | | |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 110.947 | 40.080 | | | | | | |

II.2 Produção de bioetanol – Hidrólise enzimática SSCF

| Composto | Fluxo | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | |
|------------------------------------|--------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Celulose (kg/h) | | 32.049 | 0 | 32.049 | 0 | 30.863 | 0 | 30.308 | |
| Xilose (kg/h) | | 17.945 | 0 | 17.945 | 0 | 9.313 | 0 | 8.475 | |
| Outros açúcares (kg/h) | | 1.403 | 0 | 1.403 | 0 | 1.403 | 0 | 1.277 | |
| Lignina (kg/h) | | 16.468 | 0 | 16.468 | 0 | 16.468 | 0 | 16.468 | |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 5.981 | 0 | 5.981 | 0 | 5.981 | 0 | 5.443 | |
| Água (kg/h) | | 73.846 | 0 | 73.846 | 14.769 | 88.615 | 21.268 | 67.348 | |
| SO ₂ (kg/h) | | 0 | 1.477 | 1.447 | 0 | 1.447 | 4.431 | 0 | |
| Co-produtos (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 9.817 | 4.654 | 4.654 | |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 147.692 | 1.477 | 149.169 | 14.769 | 163.938 | 64.027 | 136.539 | |
| Composto | Fluxo | F8 | F9 | F10 | F11 | F12 | F13 | F14 | FR |
| Celulose (kg/h) | | 2.222 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.778 |
| Xilose (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 838 |
| Outros açúcares (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 126 |
| Lignina (kg/h) | | 1.482 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.482 |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 538 |
| Água (kg/h) | | 6.061 | 0 | 259.059 | 179 | 11.767 | 154 | 11.792 | 6.061 |
| Leveduras (kg/h) | | 6.197 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Celulase (FPU) | | 0 | 421.286 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Co-produtos (kg/h) | | 423 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 423 |
| Dióxido de Carbono (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 15.884 | 0 | 15.804 | 79 | 0 |
| Etanol (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 203 | 0 | 0 | 203 | 0 |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 16.386 | - | 259.059 | 16.266 | 11.767 | 15.958 | 12.074 | 12.247 |

II.2 Continuação produção de bioetanol – Hidrólise enzimática SSCF

| Composto | Fluxo | F15 | F16 | F17 | F18 | F19 | F20 | F21 | F22 |
|------------------------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Celulose (kg/h) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Xilose (kg/h) | | 4.238 | 4.238 | 4.238 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.051 |
| Outros açúcares (kg/h) | | 1.277 | 1.277 | 1.277 | 0 | 0 | 0 | 0 | 919 |
| Lignina (kg/h) | | 16.468 | 16.468 | 16.468 | 0 | 0 | 0 | 0 | 329 |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 5.443 | 5.443 | 5.443 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.919 |
| Água (kg/h) | | 286.228 | 286.228 | 269.968 | 28.051 | 26.716 | 1.336 | 83 | 194.377 |
| Leveduras | | 6.197 | 6.197 | 6.197 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.197 |
| Celulase | | 421.286 | 421.286 | 421.286 | 0 | 0 | 0 | 0 | 421.286 |
| Co-produtos (kg/h) | | 11.631 | 11.631 | 11.631 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8.375 |
| Dióxido de Carbono (kg/h) | | 0 | 0 | 79 | 0 | 0 | 0 | 0 | 57 |
| Etanol (kg/h) | | 16.402 | 16.402 | 131 | 16.475 | 0 | 16.475 | 16.475 | 94 |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 347884 | 347.884 | 315.433 | 44.526 | 26.716 | 17.810 | 16.557 | 217.320 |
| Composto | Fluxo | F23 | F24 | | | | | | |
| Celulose (kg/h) | | 0 | 0 | | | | | | |
| Xilose (kg/h) | | 1.187 | 1.187 | | | | | | |
| Outros açúcares (kg/h) | | 358 | 358 | | | | | | |
| Lignina (kg/h) | | 16.138 | 16.138 | | | | | | |
| Outros (Cinzas e proteínas) (kg/h) | | 1.524 | 1.524 | | | | | | |
| Água (kg/h) | | 75.591 | 17.763 | | | | | | |
| Leveduras | | 0 | 0 | | | | | | |
| Celulase | | 0 | 0 | | | | | | |
| Co-produtos (kg/h) | | 3.258 | 0 | | | | | | |
| Dióxido de Carbono (kg/h) | | 22 | 0 | | | | | | |
| Etanol (kg/h) | | 37 | 37 | | | | | | |
| Vazão mássica total (kg/h) | | 98.115 | 37.006 | | | | | | |

Anexo III. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL – HIDRÓLISE SSF

III. Inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-100) ETAPA DE MANUSEIO E ALIMENTAÇÃO DA MATERIA PRIMA | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------|---|----------|--|----------------------|---|---------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/base) | Custo do equipamento original (individual) (US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (R\$ ₂₀₀₈) |
| 4 | Silo | 1,03 | \$28.010 | 1997 | \$153.121 | 0,76 | \$156.314 | 1,45 | \$226.655 | R\$ 520.671 |
| 4 | Sistema de alimentação vibratório | 1,03 | \$7.823 | 1997 | \$42.765 | 0,76 | \$43.657 | 1,45 | \$63.303 | R\$ 145.419 |
| 1 | Banda transportadora horizontal | 1,03 | \$76.390 | 1997 | \$104.400 | 0,76 | \$106.577 | 1,45 | \$154.536 | R\$ 355.001 |
| 1 | Transportador de banda para empilhar | 1,02 | \$195.668 | 1997 | \$267.415 | 0,76 | \$272.063 | 1,45 | \$394.491 | R\$ 906.225 |
| 2 | Silo | 0,92 | \$28.010 | 1997 | \$76.560 | 0,51 | \$73.498 | 1,45 | \$106.572 | R\$ 244.816 |
| 2 | Sistema de alimentação vibratório | 0,92 | \$7.823 | 1997 | \$21.382 | 0,76 | \$20.120 | 1,45 | \$29.174 | R\$ 67.019 |
| 1 | Banda transportadora | 0,92 | \$169.145 | 1997 | \$231.166 | 0,76 | \$217.523 | 1,45 | \$315.409 | R\$ 724.557 |
| A-100 | | Subtotal | | | \$896.810 | | \$889.751 | | \$1.290.139 | R\$ 2.963.708 |
| (A-200) PRÉ-TRATAMENTO OU HIDRÓLISE DA HEMICELULOSE - EXPLOSÃO A VAPOR | | | | | | | | | | |
| 8 | Misturador de SO ₂ em linha | 0,38 | \$1.785 | 1997 | \$19.516 | 0,48 | \$12.327 | 1,45 | \$17.875 | R\$ 41.061 |
| 1 | Reator - Explosão com vapor | 0,89 | \$1.410.000 | 2003 | \$1.812.445 | 0,78 | \$1.649.899 | 1,76 | \$2.903.823 | R\$ 6.670.662 |
| 1 | Tanque de expansão | 0,61 | \$64.048 | 1997 | \$87.532 | 0,93 | \$55.025 | 1,76 | \$96.843 | R\$ 222.469 |
| 1 | Transportador de parafuso | 0,61 | \$59.356 | 1997 | \$81.120 | 0,78 | \$54.959 | 1,45 | \$79.690 | R\$ 183.065 |
| A-200 | | Subtotal | | | \$2.000.613 | | \$1.772.210 | | \$3.098.231 | \$7.117.256 |

III. Continuação Inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-300) SACARIFICAÇÃO E FERMENTAÇÃO ENZIMÁTICA SIMULTÂNEA DE CELULOSE | | | | | | | | | | |
|--|--|-------------------------------|---|----------|--|----------------------|---|---------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/base) | Custo do equipamento original (individual) (US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (R\$ ₂₀₀₈) |
| 1 | Tanques de SSF (Bomba+Trocador de calor) | 0,71 | \$8.387.647 | 1998 | \$11.408.116 | 0,80 | \$8.709.103 | 1,45 | \$12.628.200 | R\$ 29.009.501 |
| 1 | Tanque de armazenamento de Licor Fermentado | 0,71 | \$34.808 | 1997 | \$47.570 | 0,71 | \$37.436 | 1,45 | \$54.282 | R\$ 124.696 |
| 1 | Agitador do tanque armazenamento do licor fermentado | 0,71 | \$15.913 | 1997 | \$21.748 | 0,51 | \$18.310 | 1,45 | \$26.549 | R\$ 60.989 |
| 2 | Bomba do Licor fermentado | 0,71 | \$13.313 | 1997 | \$36.390 | 0,79 | \$27.875 | 1,45 | \$40.418 | R\$ 92.849 |
| 1 | Unidade de produção de leveduras | 0,71 | \$706.672 | 1997 | \$965.789 | 0,60 | \$788.773 | 1,45 | \$1.143.721 | R\$ 2.627.355 |
| 1 | Tanques de armazenamento das Leveduras | 0,71 | \$152.240 | 1997 | \$208.062 | 0,51 | \$175.167 | 1,45 | \$253.992 | R\$ 583.471 |
| 1 | Agitador do tanque de armazenamento de Leveduras | 0,71 | \$12.035 | 1997 | \$16.448 | 0,51 | \$13.847 | 1,45 | \$20.079 | R\$ 46.125 |
| 2 | Bomba do tanque de armazenamento de Leveduras | 0,71 | \$47.918 | 1997 | \$130.975 | 0,70 | \$103.420 | 1,45 | \$149.959 | R\$ 344.485 |
| A-300 | Subtotal | | | | \$12.835.099 | | \$9.873.931 | | \$11,689,314 | \$14.317.200 |
| (A-400) DESTILAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ETANOL | | | | | | | | | | |
| 1 | Unidade de esgotamento | 0,68 | \$930.600 | 1997 | \$1.271.825 | 0,70 | \$967.589 | 1,76 | \$1.702.957 | R\$ 3.912.034 |
| 1 | Unidade de retificação | 0,68 | \$804.330 | 1997 | \$1.099.256 | 0,70 | \$836.301 | 1,76 | \$1.471.889 | R\$ 3.381.224 |
| 1 | Unidade de peneirado molecular | 0,68 | \$2.490.801 | 1997 | \$3.404.110 | 0,70 | \$2.589.807 | 1,76 | \$4.558.060 | R\$ 10.470.775 |
| A-400 | Subtotal | | | | \$5.775.192 | | \$4.393.697 | | \$7.732.907 | \$17.764.033 |

III. Continuação Inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-500) RECUPERAÇÃO DA LIGNINA | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------|---|----------|--|----------------------|---|---------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/base) | Custo do equipamento original (individual) (US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (\$R ₂₀₀₈) |
| 3 | Centrifuga da Coluna de esgotamento | 1,32 | \$1.906.763 | 1997 | \$ 7.817.762 | 0,60 | \$9.227.763 | 1,45 | \$13.380.256 | R\$ 30.737.124 |
| 1 | Transportados de parafuso sem fim de Lignina | 1,13 | \$31.470 | 1997 | \$ 43.009 | 0,78 | \$47.276 | 1,45 | \$68.550 | R\$ 157.473 |
| 1 | Tanque com agitação de água reciclada | 1,43 | \$13.849 | 1997 | \$ 18.927 | 0,745 | \$24.670 | 1,45 | \$35.772 | R\$ 82.175 |
| 1 | Agitador do tanque de água reciclada | 1,43 | \$5.754 | 1997 | \$ 7.864 | 0,51 | \$9.428 | 1,45 | \$13.670 | R\$ 31.403 |
| 2 | Bomba do tanque de água reciclada | 1,43 | \$10.206 | 1997 | \$ 27.898 | 0,79 | \$36.949 | 1,45 | \$53.576 | R\$ 123.074 |
| 1 | Secador rotativo de Lignina | 1,00 | \$71.115 | 2003 | \$ 91.413 | 0,80 | \$91.413 | 1,425 | \$130.263 | R\$ 299.240 |
| A-500 Subtotal | | | | | \$ 8.006.873 | | \$9.437.497 | | \$13.682.086 | \$31.430.488 |
| (A-600) CO-GERAÇÃO DE CALOR E POTÊNCIA | | | | | | | | | | |
| 1 | Caldeira | 0,68 | \$2.657.500 | 2003 | \$3.416.009 | 0,76 | \$2.544.868 | 1,50 | \$3.817.301 | \$8.769.104,70 |
| 1 | Turbina a vapor | 1,41 | \$5.100.000 | 2002 | \$6.670.830 | 0,70 | \$8.499.762 | 1,50 | \$12.749.643 | \$29.288.478,85 |
| A-600 Subtotal | | | | | \$ 10.086.838 | | \$11.044.629 | | \$16.566.944 | \$38.057.584 |

Anexo IV. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL – HIDRÓLISE SSCF

IV. Inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-100) ETAPA DE MANUSEIO E ALIMENTAÇÃO DA MATERIA PRIMA | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------|---|----------|--|----------------------|---|---------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/base) | Custo do equipamento original (individual) (US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (R\$ ₂₀₀₈) |
| 4 | Silo | 1,03 | \$28.010 | 1997 | \$153.121 | 0,76 | \$156.314 | 1,45 | \$226.655 | R\$ 520.671 |
| 4 | Sistema de alimentação vibratorio | 1,03 | \$7.823 | 1997 | \$42.765 | 0,76 | \$43.657 | 1,45 | \$63.303 | R\$ 145.419 |
| 1 | Banda transportadora horizontal | 1,03 | \$76.390 | 1997 | \$104.400 | 0,76 | \$106.577 | 1,45 | \$154.536 | R\$ 355.001 |
| 1 | Transportador de banda para empilhar | 1,02 | \$195.668 | 1997 | \$267.415 | 0,76 | \$272.063 | 1,45 | \$394.491 | R\$ 906.225 |
| 2 | Silo | 0,92 | \$28.010 | 1997 | \$76.560 | 0,51 | \$73.498 | 1,45 | \$106.572 | R\$ 244.816 |
| 2 | Sistema de alimentação vibratorio | 0,92 | \$7.823 | 1997 | \$19.855 | 0,76 | \$18.683 | 1,45 | \$27.090 | R\$ 62.232 |
| 1 | Banda transportadora | 0,92 | \$169.145 | 1997 | \$231.166 | 0,76 | \$217.523 | 1,45 | \$315.409 | R\$ 724.557 |
| A-100 | | Subtotal | | | \$895.283 | | \$309.704 | | \$1.288.055 | R\$ 2.958.921 |
| (A-200) PRÉ-TRATAMENTO OU HIDRÓLISE DA HEMICELULOSE - EXPLOSÃO A VAPOR | | | | | | | | | | |
| 8 | Misturador de SO ₂ em linha | 0,38 | \$1.785 | 1997 | \$19.516 | 0,48 | \$12.327 | 1,45 | \$17.875 | R\$ 41.061 |
| 1 | Reator - Explosão com vapor | 0,89 | \$1.410.000 | 2003 | \$1.812.445 | 0,78 | \$1.649.899 | 1,76 | \$2.903.823 | R\$ 6.670.662 |
| 1 | Tanque de expansão | 0,61 | \$64.048 | 1997 | \$87.532 | 0,93 | \$55.025 | 1,76 | \$96.843 | R\$ 222.469 |
| 1 | Transportador de parafuso | 0,61 | \$59.356 | 1997 | \$81.120 | 0,78 | \$54.959 | 1,45 | \$79.690 | R\$ 183.065 |
| A-200 | | Subtotal | | | \$1.981.097 | | \$1.759.883 | | \$3.080.357 | \$7.117.256 |

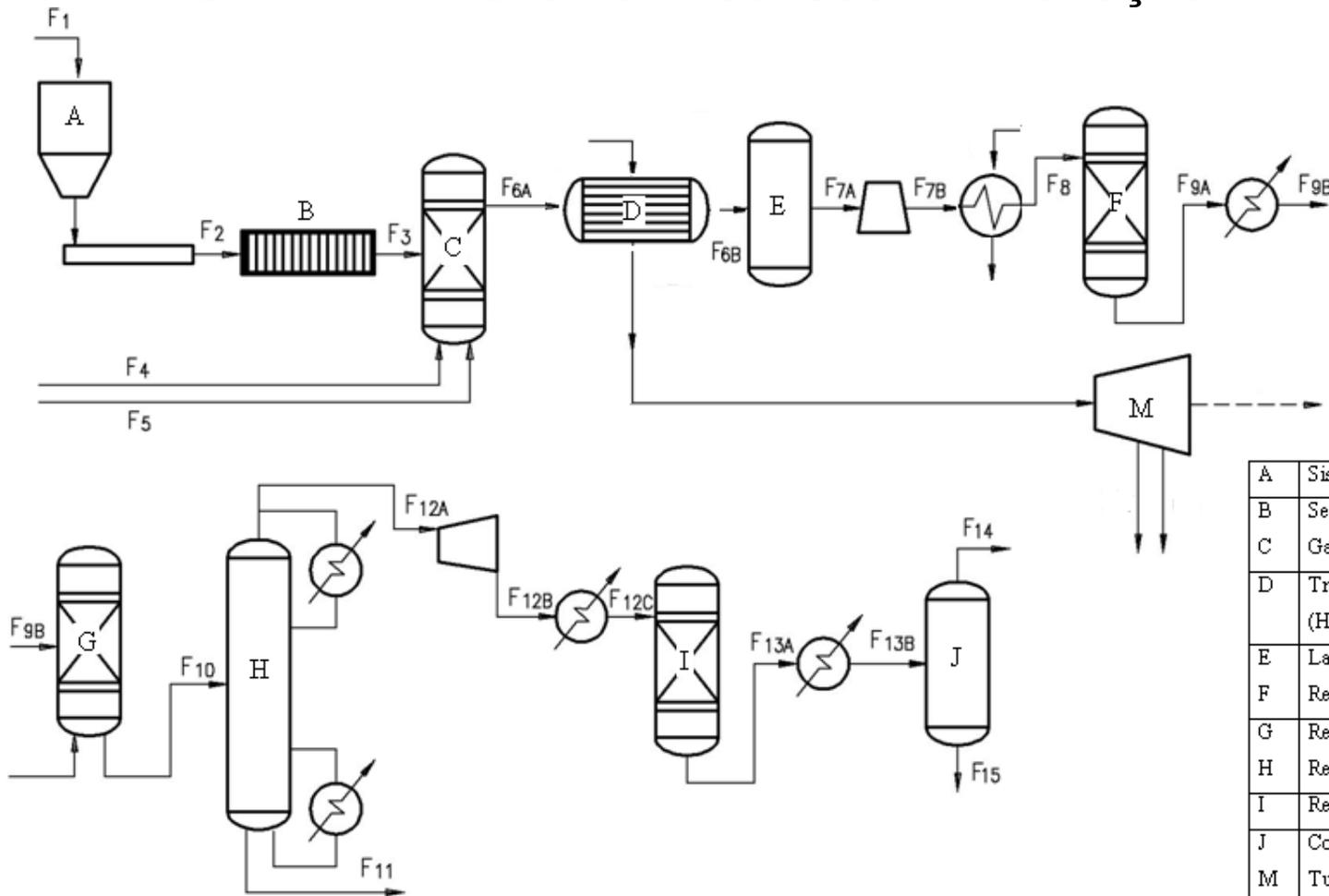
IV. Continuação inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-300) SACARIFICAÇÃO E FERMENTAÇÃO ENZIMÁTICA SIMULTANEA DE CELULOSE | | | | | | | | | | |
|--|--|-------------------------------|---|----------|--|----------------------|---|---------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/base) | Custo do equipamento original (individual US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (R\$ ₂₀₀₈) |
| 1 | Tanques SSCF (Bomba+Trocador de calor) | 0,94 | \$8.387.647 | 1998 | \$11.408.116 | 0,80 | \$10.864.879 | 1,45 | \$15.754.075 | R\$36.190.261 |
| 1 | Tanque de armazenamento de Licor Fermentado | 0,94 | \$34.808 | 1997 | \$47.570 | 0,71 | \$45.555 | 1,45 | \$66.054 | R\$151.740 |
| 1 | Agitador do tanque arm. de Licor Fermentado | 0,94 | \$15.913 | 1997 | \$21.748 | 0,51 | \$21.082 | 1,45 | \$30.569 | R\$70.224 |
| 2 | Bomba do Licor fermentado | 0,94 | \$13.313 | 1997 | \$36.390 | 0,79 | \$34.678 | 1,45 | \$50.284 | R\$115.512 |
| 1 | Unidade de produção de leveduras | 0,94 | \$706.672 | 1997 | \$965.789 | 0,60 | \$931.088 | 1,45 | \$1.350.077 | R\$3.101.397 |
| 1 | Tanque de armazenamento das Leveduras | 0,94 | \$152.240 | 1997 | \$208.062 | 0,51 | \$201.690 | 1,45 | \$292.451 | R\$671.819 |
| 1 | Agitador do tanque de armazenamento de Leveduras | 0,94 | \$12.035 | 1997 | \$16.448 | 0,51 | \$15.944 | 1,45 | \$23.119 | R\$53.109 |
| 2 | Bomba do tanque de armazenamento de Leveduras | 0,94 | \$47.918 | 1997 | \$130.975 | 0,70 | \$125.501 | 1,45 | \$181.977 | R\$ 418.037 |
| A-300 | | Subtotal | | | \$12.835.099 | | \$12.240.418 | | \$17.748.606 | \$40.772.098 |
| (A-400) DESTILAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ETANOL | | | | | | | | | | |
| 1 | Unidade de esgotamento | 0,89 | \$930.600 | 1997 | \$1.271.825 | 0,70 | \$1.174.184 | 1,76 | \$2.066.564 | R\$ 4.747.310 |
| 1 | Unidade de retificação | 0,89 | \$804.330 | 1997 | \$1.099.256 | 0,70 | \$1.014.863 | 1,76 | \$1.786.159 | R\$ 4.103.165 |
| 1 | Unidade de peneirado molecular | 0,89 | \$2.490.801 | 1997 | \$3.404.110 | 0,70 | \$3.142.768 | 1,76 | \$5.531.272 | R\$12.706.439 |
| A-400 | | Subtotal | | | \$5.775.192 | | \$5.331.816 | | \$9.383.995 | \$21.556.914 |

IV. Continuação inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-500) RECUPERAÇÃO DA LIGNINA | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------|---|----------|--|----------------------|---|---------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/base) | Custo do equipamento original (individual) (US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (R\$ ₂₀₀₈) |
| 3 | Centrifuga da Coluna de esgotamento | 1,17 | \$1.906.763 | 1997 | \$ 7.817.762 | 0,60 | \$8.595.222 | 1,45 | \$12.463.072 | R\$ 28.630.169 |
| 1 | Transportados de parafuso sem fim de Lignina | 1,00 | \$31.470 | 1997 | \$ 43.009 | 0,78 | \$42.954 | 1,45 | \$62.283 | R\$ 143.077 |
| 1 | Tanque com agitação de agua reciclada | 1,27 | \$13.849 | 1997 | \$ 18.927 | 0,745 | \$22.623 | 1,45 | \$32.803 | R\$ 75.355 |
| 1 | Agitador do tanque de agua reciclada | 1,27 | \$5.754 | 1997 | \$ 7.864 | 0,51 | \$8.885 | 1,45 | \$12.883 | R\$ 29.595 |
| 2 | Bomba do tanque de agua reciclada | 1,27 | \$10.206 | 1997 | \$ 27.898 | 0,79 | \$33.706 | 1,45 | \$48.873 | R\$ 112.272 |
| 1 | Secador rotativo de Lignina | 1,00 | \$71.038 | 2003 | \$ 91.314 | 0,80 | \$91.314 | 1,425 | \$130.123 | R\$ 298.918 |
| A-500 | | Subtotal | | | \$ 8.006.774 | | \$8.794.703 | | \$12.750.037 | \$29.289.385 |
| (A-600) CO-GERAÇÃO DE CALOR E POTÊNCIA | | | | | | | | | | |
| 1 | Caldeira | 0,68 | \$2.657.500 | 2003 | \$3.416.009 | 0,76 | \$2.544.868 | 1,76 | \$4.478.966 | \$10.289.082 |
| 1 | Turbina a vapor | 1,42 | \$5.100.000 | 2002 | \$6.670.830 | 0,7 | \$8.520.183 | 1,80 | \$15.336.329 | \$35.230.617 |
| A-600 | | Subtotal | | | \$ 10.086.838 | | \$11.065.051 | | \$19.815.297 | \$45.519.700 |

Anexo V. DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOMETANOL



| | |
|---|--|
| A | Sistema de alimentação |
| B | Secador |
| C | Gaseificador GTL |
| D | Trocador de calor de alta temperatura (HTXH) |
| E | Lavador de gases (<i>Scrubber</i>) |
| F | Reformador |
| G | Reator de Shift |
| H | Remoção de CO_2 |
| I | Reator de Síntese de MeOH |
| J | Coluna de destilação |
| M | Turbina a vapor |

Anexo VI. RESULTADOS DOS BALANÇOS DE MASSA PARA A PLATAFORMA TERMOQUÍMICA.

VI. Produção de biometanol

| Composto \ Fluxo | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | | | |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|--------------|
| Bagaço _(base seca) (kg/h) | 73.846,15 | 73846,15 | 73846,15 | 0 | 0 | | | |
| H ₂ O (kg/h) | 73.846,15 | 73846,15 | 18461,54 | 0 | 0 | | | |
| O ₂ (kg/h) | 0 | 0 | 0 | 27692 | 27692 | | | |
| Vazão mássica total (kg/h) | 147.692,31 | 147692,31 | 92307,69 | 27692 | 27692 | | | |
| Composto \ Fluxo | F6A | F6B | F7A | F7B | F8 | F9A | F9B | Vapor |
| H ₂ | 2.527,93 | 2.527,93 | 2.527,93 | 2.527,93 | 2.527,93 | 3.045,00 | 3.045,00 | 0 |
| CO | 2.068,31 | 2.068,31 | 2.068,30 | 2.068,30 | 2.068,30 | 2.240,66 | 2.240,66 | 0 |
| CO ₂ | 1.149,06 | 1.149,06 | 1.148,69 | 1.148,69 | 1.148,69 | 1.148,69 | 1.148,69 | 0 |
| CH ₄ | 229,81 | 229,81 | 229,81 | 229,81 | 229,81 | 57,45 | 57,45 | 0 |
| N ₂ | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 0 |
| H ₂ O | 1.669,96 | 1.669,96 | 384,09 | 384,09 | 384,09 | 211,73 | 211,73 | 1.199,87 |
| CH ₃ OH | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 |
| Vazão molar total (kmol/h) | 7.660,39 | 7.660,39 | 6.374,14 | 6.374,14 | 6.374,14 | 6.718,86 | 6.718,86 | 1.199,87 |
| Vazão mássica total (kg/h) | 147.692,31 | 147.692,31 | 124.530,27 | 124.530,27 | 124.530,2 | 124.530,27 | 124.530,27 | 21.597,70 |
| Temperatura (K) | 1.173,15 | 673,15 | 313,15 | 836,7 | 1.000 | 946 | 473,15 | 483,15 |
| Pressão (kPa) | 3.039,75 | 3.039,75 | 101,325 | 3.546,38 | 3.546,38 | 3.546,38 | 3.546,38 | 3.546,38 |

VI. Continuação produção de biometanol

| Composto \ Fluxo | F10 | F11 | F12A | F12B | F12C | F13A | F13B | F14 | F15 |
|--------------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| H ₂ | 3.605,17 | 0 | 3.605,17 | 3.605,17 | 3.605,17 | 1.756,63 | 1.756,63 | 1.754,87 | 1,76 |
| CO | 1.680,49 | 0 | 1.680,49 | 1.680,49 | 1.680,49 | 756,22 | 756,22 | 755,47 | 0,76 |
| CO ₂ | 1.708,86 | 1.700,31 | 8,54 | 8,54 | 8,54 | 8,54 | 8,54 | 8,54 | 0,01 |
| CH ₄ | 57,45 | 0 | 57,45 | 57,45 | 57,45 | 57,45 | 57,45 | 57,40 | 0,06 |
| N ₂ | 15,32 | 0 | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 15,32 | 15,31 | 0,02 |
| H ₂ O | 851,44 | 0 | 851,44 | 851,44 | 851,44 | 851,44 | 851,44 | 1,72 | 849,72 |
| CH ₃ OH | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 924,27 | 924,27 | 27,73 | 896,54 |
| Vazão molar total (kmol/h) | 7.918,73 | 1.700,31 | 6.218,42 | 6.218,42 | 6.218,42 | 4.369,88 | 4.369,88 | 2.621,02 | 1.748,86 |
| Vazão mássica total (kg/h) | 1.952,88 | 74.813,70 | 1.952,88 | 1.952,88 | 1.952,88 | 41.737,59 | 41.737,59 | 26.416,23 | 44.010,75 |
| Temperatura (K) | 473,15 | 473,15 | 473,15 | 541,58 | 503,15 | 503,15 | 303,1 | 303,15 | 303,15 |
| Pressão (kPa) | 3.546,38 | 3.546,38 | 3.546,38 | 5.066,25 | 5.066,25 | 5.066,25 | 5.066,25 | 3.039,75 | 3.039,75 |

Anexo VII. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIOMETANOL

VII. Inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-101) - ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO | | | | | | | | | | |
|--|--|-------------------------------|---|----------|--|----------------------|---|---------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/Base) | Custo Equipamento Escala Base (individual-US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (R\$ ₂₀₀₈) |
| 1 | Transportador de Banda | 0,85 | \$76.396 | 1997 | \$76.396 | 0,76 | \$67.330 | 1,30 | \$87.529 | R\$ 201.071 |
| 1 | Secador rotativo | 1,00 | \$71.186 | 2003 | \$71.187 | 0,76 | \$71.187 | 1,50 | \$106.780 | R\$ 245.295 |
| 2 | Sistema de alimentação | 1,38 | \$410.000 | 2001 | \$820.000 | 1,00 | \$1.129.736 | 1,30 | \$1.468.657 | R\$ 3.373.798 |
| A-101 | | | Subtotal | | \$967.583 | | \$1.268.252 | Total | \$1.662.966 | R\$ 3.820.164 |
| (A-201) - ETAPA DE GASEIFICAÇÃO | | | | | | | | | | |
| 1 | Gaseificador de leito Fluidizado (IGT) | 1,07 | \$38.100.000 | 2001 | \$40.902.894 | 0,65 | \$42.848.922 | 1,760 | \$75.414.103 | R\$ 173.241.277 |
| 1 | Planta de produção de oxigênio | 0,66 | \$44.200.000 | 2001 | \$58.358.223 | 0,85 | \$41.208.963 | 1.000 | \$41.208.963 | R\$ 94.665.230,20 |
| A-201 | | | Subtotal | | \$99.261.117 | | \$84.057.885 | Total | \$116.623.066 | R\$267.906.507,25 |

VII. Continuação inventário dos custos individuais dos equipamentos

(A-301) - ETAPA DE LIMPEZA DO GÁS DA GASEIFICAÇÃO

| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (Escala atual/Escala Base) | Custo Equipamento Escala Base (individual- US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator Global de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (R\$ ₂₀₀₈) |
|--------------|---------------------------------------|---|--|----------|--|----------------------|---|----------------------------|--|---|
| 0 | Craqueamento do alcatrão | 0,20 | \$3.100.000 | 2001 | \$0 | 0,70 | \$0 | 1,45 | \$0 | R\$ 0,00 |
| 1 | Ciclones | 0,20 | \$2.600.000 | 2001 | \$3.432.837 | 0,70 | \$1.111.288 | 1,50 | \$1.666.932 | R\$ 3.829.276,80 |
| 1 | Trocador de calor de alta temperatura | 0,61 | \$6.990.000 | 2001 | \$9.229.049 | 0,60 | \$6.891.082 | 1,50 | \$10.336.623 | R\$ 23.745.289,63 |
| 1 | Filtro de manga | 0,32 | \$1.600.000 | 2001 | \$2.112.515 | 0,65 | \$1.014.987 | 1,73 | \$1.750.852 | R\$ 4.022.056,94 |
| 1 | Condensador | 0,32 | \$2.600.000 | 2001 | \$3.432.837 | 0,70 | \$1.558.928 | 1,45 | \$2.260.445 | R\$ 5.192.695,21 |
| A-301 | | | Subtotal | | \$18.207.237 | | \$10.576.284 | Total | \$16.014.852 | R\$ 36.789.318,57 |

(A-401) - ETAPA DE CONDICIONAMENTO DO GÁS DE SÍNTESE

| | | | | | | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------|-----------------|------|----------------------|------|---------------------|--------------|---------------------|---------------------------|
| 1 | Compressor | 0,55 | \$11.100.000 | 2001 | \$14.655.572 | 0,85 | \$8.754.827 | 1,750 | \$8.754.827 | R\$ 20.111.587,64 |
| 1 | Reformador à vapor | 4,59 | \$9.400.000 | 2001 | \$12.411.025 | 0,60 | \$30.949.373 | 1,750 | \$30.949.373 | R\$ 71.096.900,17 |
| 1 | Reator de Shift | 0,34 | \$36.900.000 | 2001 | \$48.719.874 | 0,85 | \$19.417.119 | 1,000 | \$19.417.119 | R\$ 44.605.005,61 |
| 1 | Removedor de CO ₂ Selexol | 0,17 | \$54.100.000 | 2001 | \$71.429.409 | 0,70 | \$20.798.216 | 1,000 | \$20.798.216 | R\$ 47.777.662,60 |
| A-401 | | | Subtotal | | \$147.215.879 | | \$79.919.535 | Total | \$79.919.535 | R\$ 183.591.156,02 |

VII. Continuação inventário dos custos individuais dos equipamentos

| (A-501) - ETAPA DE SÍNTESE DO METANOL | | | | | | | | | | |
|---|-------------------------|--------------------------------|--|----------|--|----------------------|---|----------------------------|--|---|
| No. Total | Equipamento | Razão de tamanho (atual/ Base) | Custo Equipamento Escala Base (individual- US\$) | Ano base | Custo Total do Equipamento (US\$ ₂₀₀₈) | Fator de escalamento | Custo Total do Equipamento escalado (US\$ ₂₀₀₈) | Fator Global de Instalação | Custo do equipamento instalado (US\$ ₂₀₀₈) | Custo do equipamento instalado (\$R ₂₀₀₈) |
| 1 | MeOH fase gasosa | 0,33 | \$7.000.000 | 2001 | \$9.242.252 | 0,72 | \$4.140.868 | 1,76 | \$7.287.927 | R\$ 16.741.825,74 |
| 1 | Refinamento | 0,33 | \$15.100.000 | 2001 | \$19.936.859 | 0,70 | \$9.133.894 | 1,76 | \$16.075.654 | R\$ 36.928.992,57 |
| A-501 | | | Subtotal | | \$29.179.111 | | \$13.274.762 | Total | \$23.363.581 | R\$ 53.670.818,30 |
| (A-601) - ETAPA DE GERAÇÃO DE POTÊNCIA | | | | | | | | | | |
| 1 | Sistema+Turbina a vapor | 0,762 | \$5.100.000 | 2001 | \$6.555.651 | 0,7 | \$5.420.490 | 1,5 | \$8.130.735 | R\$ 18.677.925 |
| A-601 | | | Subtotal | | \$6.555.651 | | \$5.420.490 | Total | \$8.130.735 | R\$ 18.677.925 |