

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL
A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Alexandre Fusco Kronemberger

São Paulo
2009

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL
A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Alexandre Fusco Kronemberger

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Graduado em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica

Orientador:
Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr.

São Paulo
2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me prover sabedoria e discernimento nas escolhas, saúde e disposição para enfrentar às adversidades e principalmente por me mostrar sempre a luz nos caminhos que escolhi para vida, pois tenho certeza que se hoje sou tão merecedor de tudo que já alcancei, o Sr. também o é por me dar seu aval e benção, possibilitando que tudo isso fosse possível.

Agradeço também aos meus familiares e amigos pela paciência, compreensão e apoio, principalmente nos momentos mais difíceis.

Agradeço em especial minha mãe Ana Maria Fusco Kronemberger, por me prover a vida, me ensinar o significado de amar e a importância de cuidarmos dia após dia daqueles que nos cercam.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr. pelo direcionamento no trabalho de formatura e em extensão à todos os professores da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo dos quais tive a oportunidade de ser ensinado.

Agradeço também ao Prof. Dr. Luiz Felipe Pellegrini por sua ajuda ao longo do trabalho de formatura e por sua tese de doutorado que serviu de referência fundamental à boa execução do trabalho.

FICHA CATALOGRÁFICA

Kronemberger, Alexandre Fusco

Análise técnico-econômica da produção de álcool a partir do Bagaço de cana-de-açúcar / A.F. Kronemberger. – São Paulo, 2009.

93 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Cana-de-açúcar 2. Bagaços 3. Hidrólise 4. Celulose 5. Etanol I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II. t.

RESUMO

O presente trabalho de formatura estuda a viabilidade técnico-econômica de destinar parte do bagaço de cana-de-açúcar para o aumento da produção de etanol através de um processo de hidrólise da celulose, ao invés de sua utilização de forma integral como combustível em geradores de vapor de ciclos Rankine de cogeração que fornecem potência mecânica para usina e energia elétrica para a rede. Esta avaliação foi realizada mais detalhadamente através de um estudo de caso de um processo de hidrólise ácida que utiliza ácido sulfúrico à baixa concentração combinado com um solvente orgânico, no caso o próprio etanol, para facilitar a retirada dos açúcares contidos na celulose e hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar.

Foi obtido como resultado principal o aumento de produtividade de quase 14%, passando de atuais 92,5 l etanol/ton cana para 104,9 l etanol/ton cana. Tal aumento, provou-se ser ainda baixo, porém já satisfatório, frente ao potencial que pequenos incrementos de tecnologia possam alcançar.

Em termos energéticos o aumento da demanda de vapor de mostrou-se um parâmetro crítico, tendo atingido acréscimos de mais de 110% em comparação ao utilizado para os processos de produção tradicional. Este valor além de restritivo é bastante preocupante pois compromete a quantidade de excesso de bagaço remanescente na usina, reduzindo drasticamente a parcela que pode ser destinada à sofrer a hidrólise. Tal aumento na demanda de vapor se deveu principalmente à necessidade de se elevar a temperatura da mistura que chega ao reator e secundariamente à necessidade de se recuperar o etanol utilizado como solvente para ser realimentado no processo nas colunas de destilação.

Em termos de exergia o principal responsável pelas irreversibilidades nos processos foi a fermentação, como era de se esperar, sendo responsável por quase 76% da exergia destruída, seguido pelo trocador de calor, tanque de recuperação de etanol e válvula de expansão.

Em termos de custo, foram levantados os custos de produção em base exergética e em seguida realizou-se a conversão para base mássica, obtendo valores de custo de produção para a totalidade do etanol de 0,4009 USD/l etanol total, valores estes não muito diferentes dos obtidos de acordo com pesquisas de processos de produção que utilizam como cultura a cana-de-açúcar (0,25 - 0,37 USD/l etanol).

Porém através da suposição que o custo é composto linearmente pela parcela de produção tradicional e a parcela de produção por hidrólise pode-se obter, através de uma proporcionalidade entre os volumes de cada rota, o real valor do custo do etanol de hidrólise. Assim, chegou-se a valores de 1,114 USD/l etanol.

Também foi feita uma análise em busca do preço de venda que equilibrasse a receita entre a produção tradicional e a alternativa com hidrólise e chegou-se a um preço de venda de "break-even" de 1,08 USD/l etanol.

Assim, o custo associado apenas a parcela de produção via hidrólise remete a valores impraticáveis em termos de mercado e demanda nacional, principalmente no eixo dos principais produtores de etanol do país, fato este confirmado pelo elevado valor do ponto de equilíbrio entre a alternativa e ao já praticado. Porém, quando analisado o custo global da solução e o correspondente incremento de rendimento por tonelada de cana-de-açúcar processada, a alternativa pode representar uma maior flexibilização da capacidade de produção e venda de etanol. Já para hidrólise enzimática, limitações, principalmente em termos tecnológicos, ainda limitam o desenvolvimento da alternativa mesmo que em caráter laboratorial.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar. Bagaço. Hidrólise. Celulose. Etanol.

ABSTRACT

This graduation work studies the technical and economic feasibility of destination a portion of sugar cane bagasse to increase ethanol production through a process of hydrolysis of cellulose, rather than use it all as a fuel in steam generators of Rankine cycle of cogeneration that provides mechanical and electric power to the plant and to the network. This was carried out more detailed through a case study of an acid hydrolysis process using sulfuric acid at low concentration combined with an organic solvent, where the ethanol itself, to facilitate the removal of the sugars contained in cellulose and hemicellulose from sugar cane bagasse.

As a primary result it was possible to increase productivity in almost 14% from current 92.5 l ethanol / ton sugar cane to 104.9 l / ton sugar cane. This increase has proved to be still low, but quite satisfactory, compared to the potential that small increments of technology can achieve.

In energy terms the increase in demand for steam proved to be a critical parameter, reaching more than 110% of increase, compared to that used for traditional production processes. This value also is quite worrying as it is restrictive because it jeopardizes the amount of bagasse excess remaining at the plant, drastically reducing the portion that can be directed to hydrolysis processes. This increase in steam demand is primarily due to the need to raise the temperature of the mixture that reaches the reactor and secondly the need to recover the ethanol in distillation columns used as solvent for the feed back process.

In terms of exergy the primary cause of irreversibility was the fermentation process, as might be expected, accounting for nearly 76% of the destroyed exergy, followed by heat exchanger, tank recovery of ethanol and expansion valve.

In terms of cost, production costs were raised on exergetic basis and then held a conversion to mass basis, obtaining values of 0.4009 USD / l ethanol for the whole production of ethanol, a result not as distant that the ones obtained according to a research from production processes that use sugar cane to produce ethanol (0.25 to 0.37 USD / l ethanol).

But by the assumption that the cost is composed by a linear plot of traditional production and hydrolysis production, the actual value of the cost of ethanol from hydrolysis can be obtained through a proportionality between the volume of each route. Thus, the value was 1.114 USD / l ethanol.

It has also been analyzed in search of the break-even selling price to balance between revenue production with traditional and alternative hydrolysis. The value reached was 1.08 USD/l ethanol.

Thus, the cost associated with only the production via hydrolysis refers to impractical values in terms of domestic market and demand, especially in the axis of the main producers of ethanol in the country, a fact confirmed by the high value of the break-even point. However, when analyzing the overall cost of the solution and the corresponding increase in revenue per ton of cane processed, the alternative may represent a more flexible production capacity and sale of ethanol. As for enzymatic hydrolysis, limitations, especially in terms of technology, still limit the development of the alternative even in laboratory environment.

Key-words: Sugar cane. Bagass. Hydrolysis. Cellulose. Ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução na produção de etanol.....	1
Figura 2 - Evolução da frota de veículos	2
Figura 3 - Deslocamento do eixo das fabricantes de automóveis	3
Figura 4 - Zoneamento agroambiental para o setor sucroalcooleiro	6
Figura 5 - Metas de adição de álcool anidro na gasolina	7
Figura 6 - Análise SWOT	8
Figura 7 - Distribuição de energia solar em uma planta de cana-de-açúcar	17
Figura 8 - Rotas para produção do álcool celulósico.....	26
Figura 9 - Custo por litro dos principais representantes	30
Figura 10 - Fluxograma de uma usina tradicional	40
Figura 11 - Fluxograma da proposta de estudo com hidrólise	41
Figura 12 - Etapas que envolvem a rota de hidrólise	45
Figura 13 - Hidrólise e Fermentação Separadas - SHF	48
Figura 14 - Sacarificação e Fermentação Simultâneas - SSF.....	49
Figura 15 - Sacarização e Cofermentação Simultâneas - SSCF.....	49
Figura 16 - Bioprocesso Consolidado - CBP	50
Figura 17 - Modelagem da hidrólise ácida	55
Figura 19 - Fluxograma de extração do caldo.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição molar da cana-de-açúcar.....	16
Tabela 2 - Primeira análise para o setor no ano de 2012.....	43
Tabela 3 - Segunda análise para o setor no ano de 2012.....	43
Tabela 4 - Condições de funcionamento de uma destilaria padrão.....	56
Tabela 5 - Exergia de alguns componentes utilizados	68
Tabela 6 - Dados extraídos de uma planta tradicional	70
Tabela 7 - Correção de custos para trocadores de calor	72
Tabela 8 - Correção de custos para tanques de mistura.....	74
Tabela 9 - Correção de custos para bombas	75
Tabela 10 - Correção de custos para o reator.....	76
Tabela 11 - Resultado do custo dos equipamentos	78
Tabela 12 - Resultado do fluxo de massas em cada ponto do modelo	79
Tabela 13 - Resultado da exergia destruída em cada volume de controle.....	80
Tabela 14 - Custo dos insumos utilizados na simulação	80
Tabela 15 - Resultado dos custos em base exergética	81
Tabela 16 - Resultado dos custos em base mássica	82
Tabela 17 - Resultado dos custos de produção por litro de etanol produzido.....	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CENÁRIO NACIONAL	1
1.2	CENÁRIO INTERNACIONAL	2
1.3	ANÁLISE DO PANORAMA GERAL	8
2	REVISÃO TEÓRICA DA TERMODINÂMICA	10
2.1	DEFINIÇÕES PARA SISTEMAS	10
2.1.1A	PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	10
2.1.2	ENERGIA INTERNA	11
2.1.3	ENTALPIA	11
2.1.4A	SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA	11
2.1.5	ENTROPIA	12
2.2	DEFINIÇÕES PARA VOLUME DE CONTROLE	12
2.2.1	BALANÇO DE MASSA	12
2.2.2	BALANÇO DE ENERGIA	13
2.2.3	BALANÇO DE ENTROPIA	13
2.3	IRREVERSIBILIDADE E DISPONIBILIDADE	13
2.3.1	BALANÇO DE EXERGIA	14
2.4	SIMPLIFICAÇÕES	14
3	PROCESSOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DO AÇÚCAR E ÁLCOOL	16
3.1	COLHEITA	17
3.2	LAVAGEM	18
3.3	PREPARO	18
3.4	EXTRAÇÃO	18
3.4.1	MOAGEM	19

3.4.2	DIFUSÃO	19
3.5	TRATAMENTO DO CALDO	20
3.5.1	CLARIFICAÇÃO.....	20
3.6	PRODUÇÃO DO AÇUCAR	22
3.7	PRODUÇÃO DO ÁLCOOL.....	23
4	ÁLCOOL CELULÓSICO.....	26
4.1	A CELULOSE	26
4.1.1	PAREDE CELULAR DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	27
4.2	ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO: FERMENTAÇÃO DA SACAROSE	28
4.3	ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO: HIDRÓLISE ÁCIDA.....	29
4.4	ETANOL DE TERCEIRA GERAÇÃO: HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	31
4.5	ETANOL DE QUARTA GERAÇÃO: A PLANTA AJUDANDO NA PRODUÇÃO DE ETANOL.....	32
5	ANÁLISE EXERGÉTICA E TERMOECONÔMICA.....	34
5.1	TERMOECONOMIA	34
5.2	FERRAMENTAS DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS DAS SOLUÇÕES, CANA-DE-AÇÚCAR E BAGAÇO	36
5.2.1	SOLUÇÕES ÁGUA-SACAROSE	36
5.2.2	SOLUÇÕES ÁGUA-ETANOL.....	36
5.2.3	BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	38
5.3	ANÁLISE EXERGÉTICA - USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL.....	39
5.3.1	ARRANJO DE COGERAÇÃO	39
6	PROPOSTA PARA A ANÁLISE DE UMA USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL COM GERAÇÃO DE ÁLCOOL CELULÓSICO.....	41
6.1	POTENCIAL DE INCREMENTO DE PRODUÇÃO.....	42
6.2	DINÂMICA DOS PROCESSOS.....	44
6.2.1	PRÉ-TRATAMENTO	45

6.2.2	HIDRÓLISE	45
6.2.3	SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO	46
6.2.4	FERMENTAÇÃO DO LICOR.....	46
6.2.5	DESTILAÇÃO.....	46
6.3	FATORES QUE INFLUENCIAM NA EFICIÊNCIA GLOBAL	47
6.4	HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.....	47
6.4.1	HIDRÓLISE E FERMENTAÇÃO SEPARADAS – SHF	48
6.4.2	SACARIZAÇÃO E FERMENTAÇÃO SIMULTÂNEAS – SSF.....	49
6.4.3	SACARIZAÇÃO E COFERMENTAÇÃO SIMULTÂNEAS – SSCF...49	
6.4.4	BIOPROCESSO CONSOLIDADO - CBP	50
6.4.5	ENTRAVES DA TECNOLOGIA DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.....	50
6.5	HIDRÓLISE ÁCIDA	52
6.5.1	MODELAGEM DA HIDRÓLISE ÁCIDA - DHR-ORGANOSOLV.....	53
7	ANÁLISE ECONÔMICA DOS EQUIPAMENTOS.....	71
7.1	TROCADORES DE CALOR	71
7.2	TANQUES DE MISTURA	73
7.3	BOMBA.....	74
7.4	REATOR.....	75
7.5	COLUNA DE DESTILAÇÃO	77
8	RESULTADO DAS SIMULAÇÕES.....	78
8.1	EQUIPAMENTOS.....	78
8.2	PROCESSOS.....	78
9	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	84
10	BIBLIOGRAFIA.....	88
	APÊNDICE A.....	A1

1 INTRODUÇÃO

Pressões internacionais pela crescente preocupação com o aquecimento global, políticas públicas que visam à redução da dependência dos derivados de petróleo e o aumento do uso de fontes de energia renováveis na matriz energética mundial colocam o Brasil em posição de destaque internacional ano após ano. Nesse contexto, o etanol pode ser visto como uma fonte energética renovável, menos poluente e com potencial tanto de complementar como substituir parte dos combustíveis fósseis na matriz energética dos países, principalmente no setor de transportes.

1.1 CENÁRIO NACIONAL

O Balanço Energético Nacional (BEN), documento publicado anualmente pelo Departamento de Planejamento Energético do Ministério de Minas e Energia indica o crescente aumento do etanol na matriz energética nacional. Dados do ano base de 2007 revelam aumento de 27% na produção e 28,6% no consumo final (Figura 1). Porém o aumento da demanda não fica restrito apenas ao mercado interno e é possível verificar, apesar de menos expressiva, notada evolução nas exportações, com um crescimento de 2,1% (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2008).

A construção de novas unidades industriais, bem como o desenvolvimento de variedades de cana-de-açúcar com maior teor de açúcar e o aumento do rendimento nos processos de conversão da cana-de-açúcar e melaço possibilitaram incrementos substanciais na produção do etanol, permitindo a formação de estoques e garantindo o fornecimento e o equilíbrio de preços inclusive durante o período entre safras.

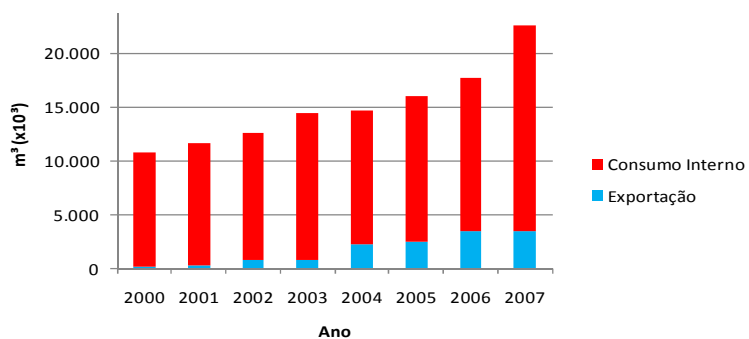


Figura 1 - Evolução na produção de etanol

O crescimento da produção de álcool pode ser correlacionado com a tentativa de padronização da frota de veículos nacional, que ocorre desde 2005, para a modalidade bi-combustível, também conhecidos popularmente como Flex (Figura 2). Como a parcela da produção voltada ao mercado interno dedica-se praticamente em sua totalidade a frota rodoviária, a regulação dos preços praticados ao consumidor é fortemente influenciada e dependente da expansão do setor produtivo de álcool. A Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), revela a tendência da frota nacional (ANFAVEA, 2005-2009).

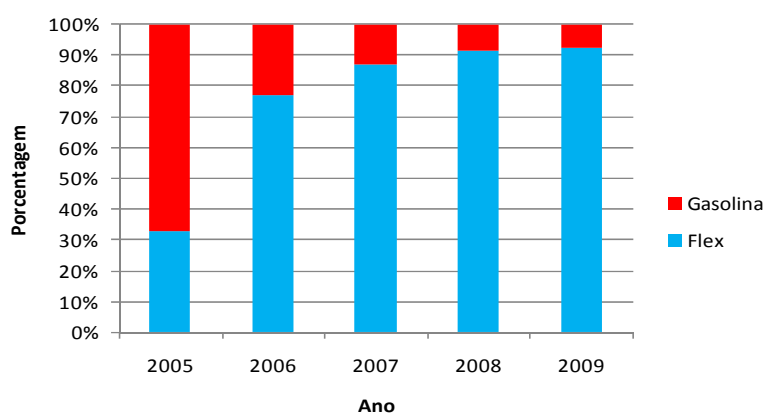


Figura 2 - Evolução da frota de veículos

1.2 CENÁRIO INTERNACIONAL

Em tempos de pós crise mundial com conseqüências como a escassez de crédito e a crise de confiança dos consumidores, as indústrias que fornecem bens para mercados dependentes de financiamento foram fortemente atingidas. Nos EUA e Índia, 75% dos veículos zero-quilômetro são financiados. No Brasil, a proporção é de 50%. A China segue como a exceção dos grandes mercados onde a proporção é de 20%. Assim, medidas facilitadoras como a redução do Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI) para modelos de veículos de até 2.0 cilindradas (cc) no Brasil ajudaram o mercado a retornar a patamares semelhantes aos atingidos em 2008, o melhor ano da indústria automobilística no país. Porém, essas são medidas paliativas e pontuais e apenas precedem uma reestruturação, em termos globais, necessária de toda a cadeia produtiva de um setor que movimentou 3,8% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial no ano de 2007 (REVISTA EXAME, 2009).

O crescimento da participação no mercado automobilístico de países como Brasil, Rússia, Índia e China, que compõem o BRIC, será determinante para o sucesso da reestruturação do setor. É previsto que estes novos mercados em ascensão atraiam as montadoras tradicionais e abram espaço para o surgimento de uma nova indústria, que além de concentrar enormes vantagens do ponto de vista de custos de produção e de mão-de-obra, abriga uma parcela potencialmente consumidora imensa.

Até 2015, segundo as previsões da CSM Worldwide, o crescimento do setor no país fará o mercado brasileiro encostar no japonês em termos de participação nas vendas mundiais de veículos, com 5,4% ante 6%. Diante desse tipo de projeção, as multinacionais tendem a acelerar iniciativas não apenas para vender mais carros no Brasil mas também no sentido de transformar o país numa base de exportação mundial de carros. (REVISTA EXAME, 2009)

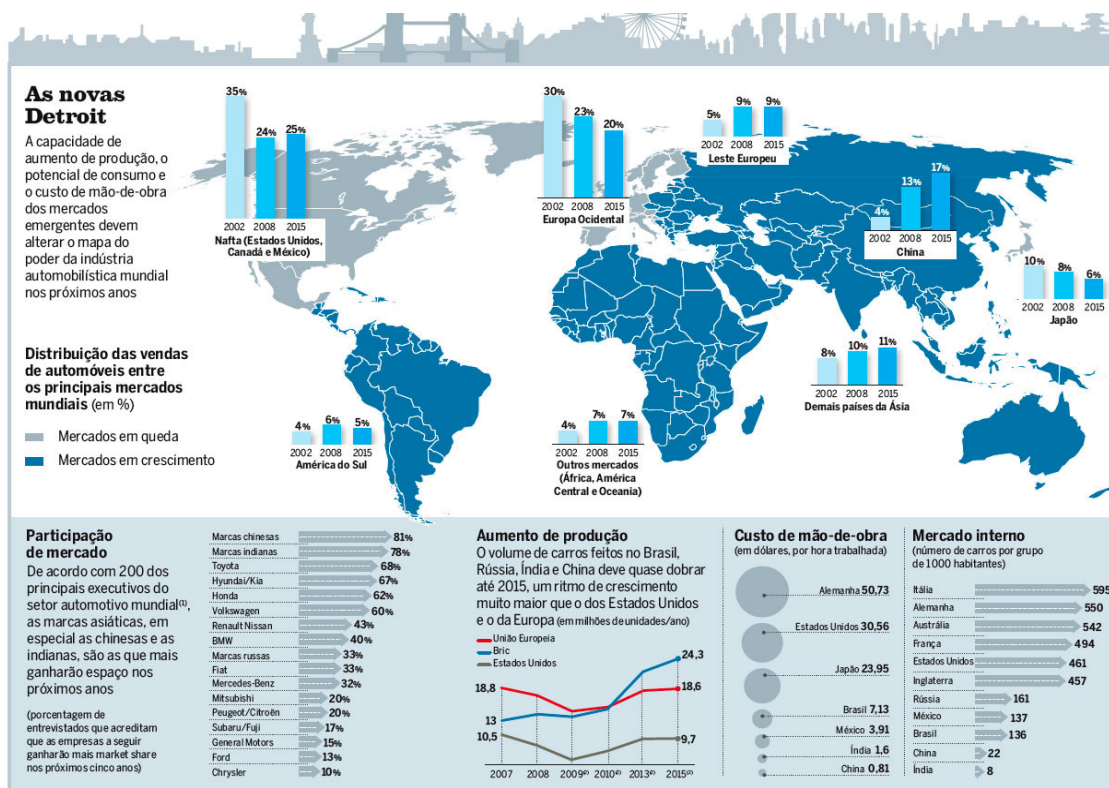


Figura 3 - Deslocamento do eixo das fabricantes de automóveis (REVISTA EXAME, 2009)

Assim, o Brasil terá grandes oportunidades de crescimento para a indústria automobilística tanto no mercado interno como também para as exportações (Figura

3). Mais do que isso, a mudança do eixo para os países emergentes poderá favorecer a consolidação do álcool como alternativa aos combustíveis fósseis não mais apenas no âmbito nacional, mas em proporções mundiais, já que os principais responsáveis por essa mudança de cenário são países de grande potencial e em processo de expansão da produção de etanol e que demonstram bastante interesse na tecnologia desenvolvida pelo Brasil.

A China vai desenvolver novas plantações de cana-de-açúcar, sorgo doce, mandioca e couve-nabiça, que produzirão biomassa para atender à crescente demanda de etanol no país, segundo um plano do Ministério da Agricultura divulgado nesta quarta-feira. Até 2010, a produção total de biomassa será equivalente a 500 milhões de toneladas de carvão, fornecendo 24% da energia consumida no país.[...] O plano descarta a expansão de produção de etanol a partir de cereais, sobretudo milho, a fim de evitar prejuízos ao setor alimentício.[...] A China deve produzir 6 milhões de toneladas de etanol em 2010 e 15 milhões em 2020 (PORTAL G1 - GLOBO, 2009).

Os indianos pretendem investir 500 milhões de dólares na compra de usinas já existentes e também na construção de novas unidades no país. A Índia já aprovou uma lei que permite a adição de 5% de álcool a toda a gasolina consumida no país, o que deve gerar um mercado de 500 milhões de litros de etanol por ano na terra dos marajás (PLANETA SUSTENTÁVEL, 2007).

O Brasil é o principal produtor de cana-de-açúcar, representando 31,4% da produção mundial, de 1,3 bilhões de toneladas. Na seqüência, aparece a Índia com 20,6% de participação, a China com 7,4 % e o México com 3,7% (DATAGRO, 2008).

Desta forma, o setor sucro-alcooleiro carecerá de mudanças em sua estrutura para acompanhar o nível de produção exigido. Tais mudanças podem ser realizadas sobre duas formas bastante distintas, mas não mutuamente excludentes:

- Aumento das áreas de plantio e conseqüentemente de usinas de produção.
- Desenvolvimento de novas tecnologias ou formas de extrair mais etanol dos resíduos do açúcar e álcool (bagaço, vinhaça, torta de filtro e levedura).

A primeira forma é eficaz e dado os 340 milhões de hectares (ha) agriculturáveis, dentre os quais 7,8 milhões são utilizados para plantio de cana-de-açúcar (IBGE, 2008), representa uma alternativa simples de crescimento, porém de forma horizontal. Cabe lembrar que esta área deve ser utilizada para plantação de alimentos e pastagens e, portanto, a expansão se torna limitada. Em termos práticos, a primeira vista, para o Brasil tal preocupação ainda não é crítica, já que cerca de 200 milhões de ha agriculturáveis são destinados a pastagem, a maioria em sua forma extensiva, havendo um sub aproveitamento das terras. Além do mais, o investimento em técnicas mais eficientes de manejo, como o de confinamento e semi-confinamento, para a criação de forma intensiva, podem ser praticadas com bastante sucesso, utilizando a própria cana-de-açúcar como parte da alimentação, técnica essa já usada no estado de São Paulo (NASTARI, 2008).

Porém, práticas que visam o desenvolvimento sustentável buscando maior espaço e aceitação no mercado internacional, reduzindo as pressões de entidades ambientais quanto à invasão de áreas de preservação, principalmente quanto ao pantanal mato-grossense e a Amazônia estão sendo gradualmente implantadas. Uma das principais medidas é o zoneamento agrícola, que demarca as áreas onde é permitido o cultivo das matérias-primas destinadas à produção de bicompostíveis, mostrando que as áreas reais disponíveis de disponibilidade direta são de dimensões muito menores.

Tomando como exemplo o principal produtor do setor sucroalcooleiro do país, o zoneamento realizado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) revelou que o estado de São Paulo possui 3,9 milhões de ha de áreas adequadas para as atividades sucroalcooleiras, 8,6 milhões de ha de áreas adequadas com limitações ambientais, no caso, pela presença de áreas protegidas, 5,5 milhões de ha de áreas adequadas com restrições ambientais, que terão normas mais rigorosas a serem seguidas e 6,7 milhões de ha de áreas inadequadas, onde o governo não aprovaria a instalação de usinas (SMA ; SAA ; EMBRAPA, 2009) (Figura 4).

Assim, com uma área ocupada de mais de 4,4 milhões de ha na safra 2008/2009 (CANASAT, 2008), os canaviais poderão avançar sobre as áreas de

limitações e restrições desde que se invista em obras de compensação ambiental, o que pode inviabilizar parcialmente ou totalmente o processo dado o maior custo atrelado ao investimento.

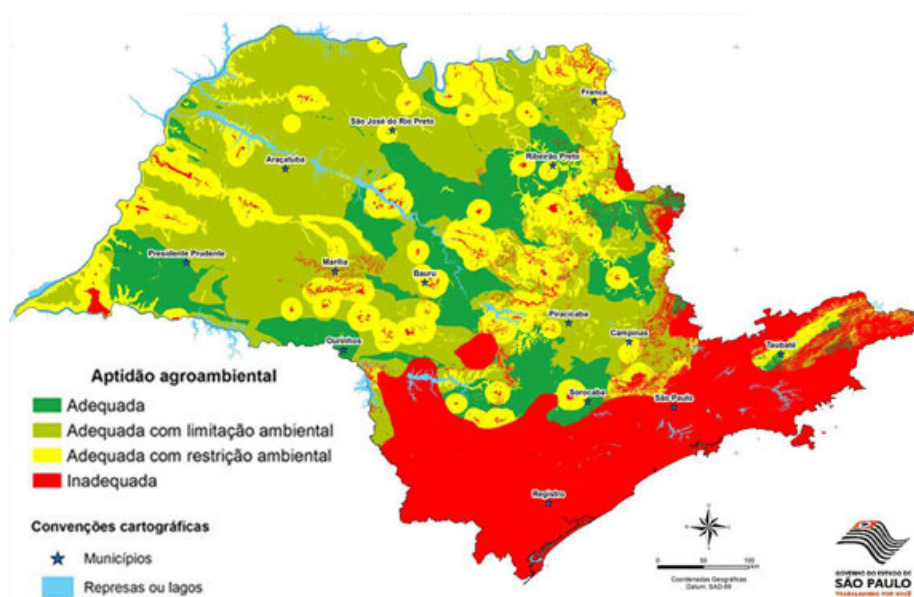


Figura 4 - Zoneamento agroambiental para o setor sucroalcooleiro (EMBRAPA)

Segundo Caio Carvalho, diretor da Consultoria Canaplan, para que todos os países, exceto os da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), misturem 10% de álcool à sua gasolina, seriam necessários 32,7 bilhões de litros. Para que tal volume seja produzido, o Brasil necessitaria de uma área de 5,6 milhões de hectares. Já para produzir os 84 bilhões de litros que a adição de 10% à gasolina dos países da OCDE demandaria, seriam necessários 14,4 milhões de hectares.” (NEVES, CONEJERO, & AMARAL, 2009).

A segunda forma propõe um crescimento vertical, com as melhorias provenientes de uma tecnologia ainda em desenvolvimento. Dado o alto potencial energético do bagaço da cana-de-açúcar e o seu grande volume extraído das destilarias (cerca de 30%) e das usinas (cerca de 10%) pode-se aumentar a produção de etanol em até 30% sem aumentar a área plantada (OLIVEIRA & VASCONCELOS, 2006). Isso é possível através de um processo de hidrólise da celulose, principal constituinte das fibras vegetais, seguido de fermentação. Como resultado, pode-se obter o que é conhecido como etanol de segunda geração ou etanol celulósico à custa de grandes quantidades de bagaço.

Diversos são os países que definiram metas muito agressivas de adição de álcool anidro na gasolina. (Figura 5).

País/Região	Consumo de Gasolina (bilhão de litros)	% de adição	Demanda potencial (bilhão de litros)	Produção/ Capacidade (bilhão de litros) 2006/2007	Observações
EUA	537 bi L	5% em 2012 (RFS - Renewable Fuel Standard) 15% em 2022 (Lei de segurança e independência energética)	RFS requer 7,5 bilhões de galões em 2012 (28,5 bi L) A nova lei requer 36 bilhões de galões em 2022 (136,2 bi L).	Produção: 26,5 bi L Capacidade instalada: 30,8 bi L (143 unidades) Em construção: 21,5 bi L (57 unidades)	- EUA precisa substituir o MTBE, um aditivo que oxigena a gasolina, sendo o etanol um substituto natural. É necessário 6,2 bilhões de galões (23,5 bilhões de litros) para substituir todo MTBE - Matérias-primas: milho e celulose.
UE	148 bi L	5,75% (2010) 10% (2020)	14,8	Produção: 2,3 bi L Capacidade instalada: 3,5 bi L (38 unidades) Em construção: 3,8 bi L (30 unidades)	-Isenção fiscal nos estados membros; -Matérias-primas: trigo, outros grãos, beterraba, vinho
China	68 bi L	10% esperado 15% (2010)	10,2	Produção: 2 bi L Capacidade instalada: 2,3 bi L	-Metas obrigatórias de adição em 5 províncias, carros flex cerca de 16% da frota de veículos. - Matérias-primas: milho, trigo, mandioca, sorgo.
Japão	61,3 bi L	3% autorizado 20% esperado em 2030	1,8	0,1	
Canadá	39 bi L	5% (2010)	2,0	1,2	Matérias-primas: milho, trigo
Reino Unido	26 bi L	5% (2010)	1,3	0,03	
Austrália	20 bi L	10%	2,0	0,6	Matéria-prima: cana-de-açúcar
Brasil	23,4 bi L	20 - 25%	6 (somente com metas obrigatórias de adição) 10 (etanol hidratado para carros flex)	Produção: 20,5 bi L (336 unidades) Em construção: 15 bi L (76 unidades).	- Isenção fiscal de R\$ 0,28/litro (CIDE). - Matéria-prima: cana-de-açúcar - Etanol representa atualmente mais de 50% do consumo de combustíveis em veículos leves.
África	11,3 bi L	8%	0,9	0,12	
Índia	11,6 bi L	10% esperado 20% no futuro próximo	2,2	Produção: 2,3 bi L Capacidade instalada: 3,2 bi L	Matérias-primas: melão, cana-de-açúcar
Tailândia	8 bi L	10% esperado 20% (2011)	1,6	0,4	Matérias-primas: mandioca, melão, cana-de-açúcar
Argentina	5 bi L	5% (2010)	0,25	0,3	
Filipinas	4 bi L	5% (2009) 10% (2011)	0,4	0,083	

Figura 5 - Metas de adição de álcool anidro na gasolina (NEVES, CONEJERO, & AMARAL, 2009)

A demanda mundial poderá alcançar cerca de 180 bilhões de litros em 2012. Isso significaria uma produção mundial três vezes maior de etanol do que se produziu em 2007 apenas para suprir a demanda de etanol combustível. A suposição pode parecer exagerada, mas não é utópica.

1.3 ANÁLISE DO PANORAMA GERAL

Uma ferramenta de análise de um cenário ou ambiente muito utilizada como base para gestão e planejamento estratégico de uma corporação ou empresa é a matriz SWOT (Figura 6). A sigla é um acrônimo de Forças (**S**trengths), Fraquezas (**W**eaknesses), Oportunidades (**O**pportunities) e Ameaças (**T**hreats) e sua simplicidade e seu poder de síntese dos fatores mais relevantes para uma decisão facilitam a compreensão da dinâmica dos fatores e possibilitam uma decisão pautada em uma análise sólida quando os parâmetros críticos forem contemplados de forma mais real possível.



Figura 6 - Análise SWOT (WIKIPEDIA)

Forças:

- Liderança dentre os países produtores.
- Grande área livre para o plantio.
- Conhecimento das peculiaridades da cultura como períodos de safra, entre safras, características climáticas desejáveis, irrigação adequada.
- Maior rendimento da conversão plantação em etanol em relação às outras culturas plantadas em outros países.
- O etanol proveniente da cana é bastante eficaz na mitigação dos Gases de Efeito Estufa (GEE)

Fraquezas:

- Pouco incentivo ao desenvolvimento de técnicas que incrementam a produção.
- Dificuldade de obtenção de crédito e facilidades fiscais para projetos de criação e expansão de plantio.
- Tecnologia recente e, portanto, de altos investimentos iniciais, tanto para a usina já instalada como para a que ainda será construída.

Oportunidades:

- Mudança do eixo das tradicionais montadoras para os países emergentes, como os constituintes do BRIC.
- Desenvolvimento de uma nova indústria voltada à veículos mais compactos, de menores cilindradas e mais eficientes, mercado no qual o Brasil já tem know-how elevado.
- Consolidação do álcool como alternativa aos outros combustíveis com o apoio de países com grande capacidade produtiva como a China e que farão parte da reestruturação do setor automobilístico.
- Aumento crescente mundial da proporção de álcool anidro na gasolina, principalmente nos mercados americano e asiático.
- Fortalecimento do conceito de sustentabilidade e de uso dos recursos naturais da maneira mais eficiente possível.

Ameaças:

- Pressões ambientais a cerca da utilização das áreas de plantio para culturas destinadas a produção de álcool ao invés da de alimentos.
- Outras formas de diversificação do uso combustíveis, renováveis ou não, como a elétrica ou a de células de combustível.

2 REVISÃO TEÓRICA DA TERMODINÂMICA

A seção a seguir tem a finalidade de facilitar a modelagem do problema, definindo as ferramentas termodinâmicas que serão utilizadas ao longo do trabalho e fundamentando o trabalho do ponto de vista teórico. As definições seguem a teoria termodinâmica clássica (VAN WYLER, SONNTAG, & BORGNAKKE, 2003).

2.1 DEFINIÇÕES PARA SISTEMAS

Um sistema termodinâmico é definido como uma parcela de matéria com massa e identidade permanentes. Tudo que circunda o sistema é definido como vizinhança e é separado pelas fronteiras do sistema, móveis ou fixas.

2.1.1 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica, também conhecida como a lei da conservação da energia, estabelece que percorrendo qualquer ciclo de um sistema, a integral cíclica do calor é equivalente a integral cíclica do trabalho.

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad (1)$$

Assim, considerando processos arbitrários A e B que levam dos estados 1 e 2 por caminhos diferentes, teremos:

$$\int_1^2 \delta Q_A - \int_1^2 \delta Q_B = \int_1^2 \delta W_A - \int_1^2 \delta W_B \quad (2)$$

Reordenando as expressões:

$$\int_1^2 (\delta Q - \delta W)_A = \int_1^2 (\delta Q - \delta W)_B \quad (3)$$

De onde se tira que as quantidades $(\delta Q - \delta W)$ dependem apenas dos estados 1 e 2, agora chamados inicial e final, e não do caminho percorrido entre eles, sendo, portanto, uma diferencial de ponto e por conseqüência de uma propriedade do sistema. Essa propriedade é a energia, que pode ser dividida em três subdivisões: energia cinética, potencial e interna.

$$\delta Q - \delta W = dE \quad (4)$$

$$E = E_c + E_p + U \quad (5)$$

Enquanto as parcelas cinética e potencial ficam associadas ao sistema de coordenadas escolhido, a interna é associada ao estado termodinâmico do sistema e todas elas são propriedades extensivas, ou seja, dependente da massa do sistema.

2.1.2 ENERGIA INTERNA

A energia interna é a parcela da energia que computa toda energia não definida pelas parcelas cinética e potencial, como por exemplo a energia associada ao movimento e posição das moléculas, a estrutura átomo e etc.

Como o estado de uma substância pura pode ser determinado por duas propriedades independentes, a energia interna é de grande importância ao tratamento termodinâmico.

2.1.3 ENTALPIA

Propriedade termodinâmica extensiva fundamental e de maior aplicabilidade para volumes de controle.

$$H = U + pV \quad (6)$$

2.1.4 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A segunda lei da termodinâmica estabelece a direcionalidade da ocorrência dos processos e define a impossibilidade de se obter eficiências térmicas inferiores a 100%, dados os próprios enunciados de Kelvin-Planck e Clausius. Assim, fica estabelecido que eficiências máximas teóricas sejam definidas através do Ciclo ideal de Carnot, que difere de um Ciclo real através das irreversibilidades externas e internas dos processos.

Assim para o Ciclo de Carnot, o rendimento pode ser explicitado por:

$$\eta_{\text{CARNOT}} = 1 - \frac{T_H}{T_L} \quad (7)$$

E o Ciclo real:

$$\eta_{\text{REAL}} = 1 - \frac{Q_H}{Q_L} \leq \eta_{\text{CARNOT}} \quad (8)$$

2.1.5 ENTROPIA

A entropia é uma medida avaliadora do grau de caos do sistema. Processos idéias reversíveis não produzirão maior efeito na degradação da qualidade da matéria, porém processos reais podem ser altamente irreversíveis, o que acarretará em uma parcela de entropia gerada.

Por conseqüência a entropia de um sistema só pode ser reduzida quando existir retirada de calor do sistema. Assim, a transferência de calor para o sistema ou processos irreversíveis só aumentarão a entropia do sistema.

2.2 DEFINIÇÕES PARA VOLUME DE CONTROLE

Volume de controle (VC) é uma entidade no espaço que delimita a região de interesse. Seu tamanho e forma são arbitrários, visando sempre tornar a análise o mais simples possível. Sua única restrição é que a superfície que o envolve, que pode ser fixa ou móvel, seja fechada e que seu movimento seja referenciado a algum sistema de coordenadas.

2.2.1 BALANÇO DE MASSA

Em um VC arbitrário com vários pontos de entrada e vários pontos de saída, o balanço de massa pode ser representado por:

$$\frac{dm_{\text{VC}}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (9)$$

2.2.2 BALANÇO DE ENERGIA

A representação da primeira lei da termodinâmica em termos de fluxo é mais conveniente para volumes de controle. Para um VC arbitrário, temos:

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2} v_e^2 + gz_e \right) - \sum \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2} v_s^2 + gz_s \right) \quad (10)$$

2.2.3 BALANÇO DE ENTROPIA

A representação da segunda lei da termodinâmica em termos de fluxo é mais conveniente para volumes de controle. Para um VC arbitrário, temos:

$$\frac{dS_{VC}}{dt} \geq \sum \dot{m}_e \cdot s_e - \sum \dot{m}_s \cdot s_s + \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} \quad (11)$$

2.3 IRREVERSIBILIDADE E DISPONIBILIDADE

O conceito de disponibilidade está relacionado com o trabalho disponível a ser extraído de uma máquina térmica. Essa quantidade é maximizada quando os processos são todos reversíveis. Porém, já que os processos reais são, de maneira geral, irreversíveis a quantidade de trabalho de eixo é então reduzida.

A irreversibilidade pode ser definida como:

$$I = W_{REV} - W_{REAL} = T_0 \cdot S_{GER} \quad (12)$$

Já a disponibilidade é mais conhecida como o termo exergia e como enunciado, quantifica a disponibilidade de se obter trabalho de eixo através de um potencial energético. Ela pode ser equacionada como:

$$B = \left(h - T_0 \cdot s + \frac{v^2}{2} + g \cdot Z \right) - (h_0 - T_0 \cdot s_0 + g \cdot Z_0) \quad (13)$$

2.3.1 BALANÇO DE EXERGIA

A representação da segunda lei da termodinâmica em termos de fluxo é mais conveniente para volumes de controle. Para um VC arbitrário, temos:

$$\begin{aligned} \frac{dB_{VC}}{dt} = & + \sum \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \cdot \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + p_0 \cdot \frac{dV}{dt} \\ & + \sum \dot{m}_e \cdot \psi_e - \sum \dot{m}_s \cdot \psi_s - T_0 \cdot \dot{S}_{GER} \end{aligned} \quad (14)$$

Onde: $\psi_e = h_{TOTAL,E} - h_0 - T_0 \cdot (s_e - s_0)$ e $\psi_s = h_{TOTAL,S} - h_0 - T_0 \cdot (s_s - s_0)$

2.4 SIMPLIFICAÇÕES

Para um processo em regime permanente (RP) todos os fluxos serão independentes da variável tempo, portanto, o fluxo de massa e o de energia serão simplificados.

Para um processo de uma entrada e uma saída em RP, a equação do balanço de energia pode ser escrita da seguinte forma:

$$\dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \dot{m} \left[(h_e - h_s) + \frac{1}{2} (v_e^2 - v_s^2) + g(z_e - z_s) \right] = 0 \quad (15)$$

Ou melhor:

$$q + (h_e - h_s) + \frac{1}{2} (v_e^2 - v_s^2) + g(z_e - z_s) = w \quad (16)$$

Definindo:

$$q = \frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{m}} \quad (17)$$

$$w = \frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{m}} \quad (18)$$

Já a segunda lei fica escrita como:

$$\dot{m} \cdot (s_s - s_e) = \sum \frac{\dot{Q}_{VC}}{T} + \dot{S}_{GER} \quad (19)$$

E o balanço de exergia:

$$w = w_{REV} - T_0 \cdot s_{GER} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot q_{VC} \quad (20)$$
$$+ h_{TOTAL,E} - h_{TOTAL,S} - T_0 \cdot (s_s - s_0) - T_0 \cdot s_{GER}$$

3 PROCESSOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DO AÇÚCAR E ÁLCOOL

A cana-de-açúcar é uma das poucas plantas que tem como carboidrato armazenador da energia proveniente da radiação solar a sacarose, já que de modo geral o principal carboidrato encontrado nas plantas é o amido.

Para que se possa entender como se acumula a energia na cana-de-açúcar é necessário que se conheça a composição molar média de uma cultura padrão. Seus valores são demonstrados na tabela a seguir (PELLEGRINI, 2009):

Tabela 1 - Composição molar da cana-de-açúcar

Componente	Fração Molar (%)
Água	65 - 75
Sacarose	11 - 18
Fibras	08 - 14
Sólidos Solúveis	12 - 23
→ Açúcares	75 - 93
→ Sais	03 - 05
→ Proteínas	0,5 - 0,6

Fatores como maior eficiência na conversão energética da radiação solar e maior produtividade fazem com que a cana-de-açúcar leve inúmeras vantagens em relação a uma das principais plantações utilizadas para produção de álcool, o milho (Figura 7). Enquanto a eficiência energética de conversão da cana-de-açúcar fica em torno de 4,8% (CAMARGO, 1990) a do milho é de 3,2% (ODUM, 1971), um incremento significativo de 50%. Os valores de produtividade apresentam uma diferença de mais de 1000%, são 80 a 90 ton/ha com plantações de cana-de-açúcar no Brasil contra 8 a 9 ton/ha e 3 a 4 t/ha com plantações de milho nos EUA e Brasil, respectivamente (SHAPOURI, DUFFIELD, & WANG, 2006).

A produção nacional é dividida em duas regiões com períodos de safra bem delimitados:

- Centro-Sul com moagens entre os meses de abril e novembro
- Norte-Nordeste: com moagens entre os meses de agosto e março

Contudo, a análise será realizada, sem perda de generalidade, com foco na região Centro-Sul, mais precisamente no Estado de São Paulo, já que este é principal produtor nacional.

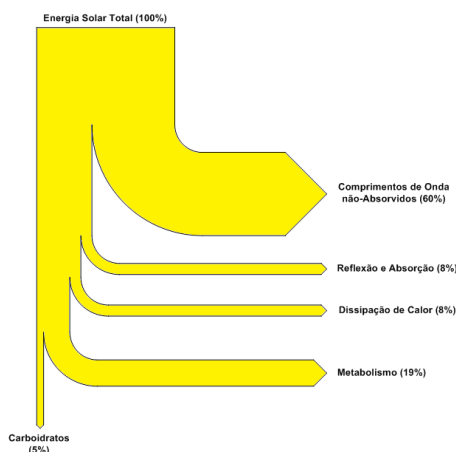


Figura 7 - Distribuição de energia solar em uma planta de cana-de-açúcar (PELLEGRINI, 2009)

3.1 COLHEITA

A colheita é subdividida de acordo com a técnica utilizada. Esta pode ser manual ou mecanizada.

Na colheita manual, é necessária a realização da queimada prévia à colheita, prática condenada por ambientalistas por ser extremamente poluente e degradante para a fauna e flora local. Assim, a palhada é separada e os colmos da cana-de-açúcar podem ser recolhidos através do corte manual. Porém, em termos energéticos, a queimada provoca perdas de sacarose decorrentes do processo de exsudação (energia utilizada pela cultura na tentativa de sua recuperação)

O processo de colheita mecanizada, além de mais rápido, não apresenta o inconveniente decorrentes das queimadas, já que as palhas, antes consumidas pelo fogo, podem ser utilizadas como adubo ou complemento de combustíveis orgânicos em um gerador de vapor. Porém, alguns entraves tecnológicos, onde o mais grave é que a técnica só é possível em terrenos com declividade inferior a 12%.

Assim que extraída, seu transporte até a usina deve ser realizado o quanto antes a fim de evitar perdas de sacarose. Este procedimento é realizado por caminhões ou carretas.

3.2 LAVAGEM

Ao chegar à usina, amostras são coletadas para o fornecimento dos parâmetros que implicam no desempenho do processo de conversão em açúcar e em álcool, como por exemplo, o teor de sacarose na colheita. É também através deste parâmetro que é realizado o pagamento para o agricultor terceirizado.

Em seguida ocorre a lavagem com a intenção de eliminar resíduos indesejáveis, como terra, pedras e restos de pontas e folhas. Nesta etapa o consumo de água é em média 5 m³/ton (CAMARGO, 1990 apud PELLEGRINI, 2009).

3.3 PREPARO

O preparo tem como objetivo desintegrar a cana-de-açúcar de modo a facilitar e otimizar o processo de extração. Esta etapa é fundamental devido à existência de certa volatilidade na resistência à recuperação da sacarose durante a extração. É definido um parâmetro de eficiência de preparação, que se situa em 90% para extração em moendas e 94% para extração por difusão (PAYNE, 1989 apud PELLEGRINI, 2009).

Facas rotativas seguidas de desfibradores são responsáveis pelo preparo da cana-de-açúcar. Enquanto as facas têm como objetivo a uniformização e picagem a dimensões reduzidas de cana-de-açúcar, aumentando assim sua densidade, os desfibradores são responsáveis pela compactação através de martelos oscilantes girando em sentido contrário a esteira, promovendo sua passagem por pequenas aberturas.

O acionamento destes componentes é realizado por motores elétricos ou por turbinas a vapor, geralmente de estágio simples ou três estágios e com rendimentos isoentrópicos inferiores a 60%. O consumo energético no preparo é da ordem de 5,2 kWh/ton para moendas e 6,5 kWh/ton para difusão.

3.4 EXTRAÇÃO

O processo de extração é a separação do que é dito caldo (solução aquosa de sólidos dissolvidos) das fibras. Sua finalidade é recuperar a máxima quantidade

de caldo possível do bagaço. Pode ser realizada em escala industrial através de moagem ou difusão.

3.4.1 MOAGEM

A moagem é um processo puramente mecânico realizado através da passagem da cana-de-açúcar por rolos, um fixo e um que regula hidraulicamente sua posição e, portanto, a abertura entre os rolos. Os rolos são separados em ternos (quantidade de três) e divididos em setores com aberturas pré-determinadas. Em geral a moenda é composta por 4 a 7 ternos, onde o bagaço é normalmente embebido em água entre os ternos para diluir o caldo remanescente no bagaço, aumentando assim a extração de sacarose para os ternos subsequentes (COPERSUCAR, 2009).

É válido ressaltar que o processo de embebição do bagaço é fundamental, já que um dos objetivos, mesmo que secundário, do processo de moagem é a produção de um bagaço final em condições de propiciar uma queima rápida nas caldeiras em plantas de utilidade padrão. Assim, o último bagaço (denominação dada ao bagaço após passar pelo último terno) é retirado com umidade em torno de 50% e eficiência na extração variando de 92 a 96%.

Em termos energéticos, a quantidade de energia necessária para o acionamento dos ternos é da ordem de 9,2 kWh/ton. perfazendo um total de 14,4 kWh/ton também incluindo a preparação. Em termos exergéticos, a quantidade de exergia destruída no processo é da ordem de 14,4 kWh/ton. Seu acionamento pode ser realizado por motores elétricos ou por turbinas a vapor.

3.4.2 DIFUSÃO

A difusão é a separação do caldo das fibras por dois processos distintos, porém complementares. No processo de lixiviação, ocorre o arraste de parte do caldo e no processo físico-químico ocorre a difusão celular decorrente de diferença de pressão osmótica entre a região interna e externa das células. A remoção de água ou desaguamento do bagaço após a etapa de difusão é realizada através de rolos, como no processo de moagem, com a necessidade de manter a água de embebição e o caldo de retorno a temperaturas próximas de 80°C,

temperatura esta que minimiza o desenvolvimento de microorganismos. Assim é possível obter o bagaço com mesmo teor de saída em 50%, porém com eficiências na extração de até 99%.

Em termos energéticos, a quantidade de energia necessária para essa etapa é da ordem de 3,5 kWh/ton (NETO, 2008 apud PELLEGRINI, 2009). Considerando a difusão e a retirada do caldo pelo rolo desaguador, perfaz um total de 9,9 kWh/ton, também incluindo a preparação. Em termos exergéticos, a quantidade de exergia destruída no processo é varia entre 18,7 e 24,6 kWh/ton. Isso revela que o maior rendimento de extração é à custa de maior parcela de exergia destruída. Seu acionamento pode ser realizado por motores elétricos ou por turbinas a vapor.

Porém, como é necessário a manutenção da temperatura da água de embebição e do caldo de retorno a valores próximos de 80 °C, existe um consumo energético adicional. Para isso, pode-se utilizar de vapor de baixa pressão retirado em um dos estágios de uma turbina a vapor. O consumo estimado de vapor é da ordem de 60 a 100 kg/ton, o que representa um consumo energético de 36,7 e 61,1 kWh/ton, respectivamente (NETO, 2008 apud PELLEGRINI, 2009).

Assim, a diferença de quase 32% a favor da difusão como menor consumo energético não é verificada quando se considera a energia necessária parcela de vapor de baixa pressão desviada para manutenção da temperatura de não proliferação de microorganismos. Deve-se ponderar na decisão de um ou outro processo de extração do caldo de acordo com os impactos energéticos e exergéticos que estas etapas representarão na usina inteira e não só pontualmente.

3.5 TRATAMENTO DO CALDO

3.5.1 CLARIFICAÇÃO

O processo de clarificação tem como objetivos principais:

- Elevação do pH a valores em que as perdas de sacarose em etapas subseqüentes sejam minimizadas
- Remoção de material insolúvel indesejável

- Remoção de material dissolvido no caldo indesejável

Inicialmente separa-se o material insolúvel em suspensão por peneiramento ou através de um circuito de tratamento mais complexo com caixa de areia, parafuso classificador e gradeamento grosseiro e fino, retirando assim resíduos de terra, pedaços de cana e bagacilhos remanescentes das etapas anteriores.

Em seguida ocorre a alcalinização do caldo através da adição de leite de cal, nome comercial dado a mistura de cal virgem (CaO) com água, resultando no composto químico hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Sua principal reação são com os fosfatos, resultando em fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), um composto insolúvel que ao ser precipitado pode ser retirado na etapa seguinte de decantação.

É usual também o caldo sofrer um processo conhecido como sulfitação, que nada mais é do que a exposição do caldo a anidrido sulfuroso (SO_2) em colunas de absorção, tendo como resultado a redução de seu pH, melhora da qualidade e aparência final do açúcar e facilidade nas etapas mais adiante de evaporação e cozimento. O consumo médio de enxofre pode ser estimado em 150 g/saco de 50 kg de açúcar.

Ocorre também um tratamento térmico do caldo para diversas finalidades, a saber: eliminação de microorganismos por esterilização, facilitação das reações químicas e o deslocamento do equilíbrio químico a favor dos produtos, floculação de impurezas antes dissolvidas a temperatura ambiente, remoção de gases dissolvidos na mistura. Este aquecimento é realizado normalmente em duas etapas, com faixas de temperaturas distintas, onde a primeira, realizada em temperaturas até 70°C , é para facilitação dos efeitos da adição dos agentes químicos e a segunda, realizada em temperaturas até 105°C , para remoção dos gases antes dissolvidos.

Nas usinas brasileiras, é comum utilizar vapores do 1° e 2° efeitos apenas, enquanto em usinas de beterraba vapores de praticamente todos os efeitos são utilizados.

A etapa seguinte é a da remoção dos sólidos precipitados nas etapas anteriores nos decantadores e a recirculação do lodo do processo em adensadores. Em seguida, o lodo concentrado é submetido ao processo de filtração, onde

normalmente são utilizados filtros rotativos à vácuo, cuja a intenção é a recuperação do caldo contido no lodo. Este filtro rotativo consiste de um tambor circundado por telas perfuradas onde sua região inferior esta imersa no lodo. O cilindro é perfurado e recoberto com um elemento filtrante e, através desses furos, faz-se vácuo, de modo que o líquido tende a ir para a parte interna do tambor. Concomitantemente, o sólido vai ficando retido na parte externa do elemento filtrante e forma a torta, que é separada no final de uma revolução do cilindro, por meio de um raspador. Velocidades típicas de filtros para este tipo de indústria se situam na região de 1 a 10 rpm (REVISTA MEIO FILTRANTE, 2009). É prática comum adicionar bagacilho, aumentando a porosidade do lodo, já que ao sair do adensador, este tem uma consistência gelatinosa prejudicial a filtração.

3.6 PRODUÇÃO DO AÇUCAR

Para a produção do açúcar, são necessárias etapas de concentração e eliminação de água e a formação dos cristais de açúcar.

O parâmetro de controle nessa etapa é conhecido como Brix ($^{\circ}\text{Bx}$) e representa a quantidade de sólidos solúveis em uma solução de sacarose. Quanto maior o índice, mais concentrada será a solução.

Em seguida a clarificação, segue a primeira etapa de concentração do caldo, a evaporação. Sua função é elevar um caldo com 14 a 17 $^{\circ}\text{Bx}$ até uma solução com concentração de 60 a 70 $^{\circ}\text{Bx}$, conhecida como xarope (CAMARGO, 1990). Este processo é o principal consumidor de vapor de escape das turbinas de uma usina sucroalcooleira.

De maneira geral, é comum o uso em usinas nacionais de evaporadores de múltiplos efeitos em correntes paralelas, ou seja, o caldo segue no mesmo sentido do vapor do primeiro até o último efeito do evaporador. Normalmente os evaporadores são de 5 efeitos, simplesmente chamado de caixas.

O primeiro efeito é alimentado com caldo a aproximadamente 115 $^{\circ}\text{C}$ e 12-15 $^{\circ}\text{Bx}$, e vapor de escape saturado a 2,5 bar. O condensado do vapor de escape retorna para a planta de utilidades e o caldo concentrado segue para a próxima caixa. O vapor contido no caldo, dito vapor vegetal, segue de forma parcial, já que

existe a possibilidade de sua retirada em qualquer um dos efeitos, ou integral até o 5º efeito, pois podem ser utilizados nos mais diversos processos de aquecimento do processo produtivo. Já o condensado remanescente passa por um tratamento e é depois utilizado na fábrica como água de lavagem e/ou enviado para a extração como água de embebição. Por fim, o caldo concentrado a 65-70°Bx na saída do último efeito é chamado de Xarope, onde sua elevada viscosidade impede sua concentração a maiores valores da forma que era realizado nos evaporadores.

Assim, é necessário o uso de cristalizadores para a etapa final da produção do açúcar. Esses componentes, conhecidos como cozedores ou tachos têm seu funcionamento semelhante às caixas dos evaporadores, com a diferença que trabalham individualmente e sob vácuo. A evaporação da água dá origem à formação de cristais envolvidos em uma solução açucarada, que tem seu nome caracterizado por massa cozida.,Esta é, então, enviada às centrífugas responsáveis pela separação dos cristais de sacarose do restante da solução. A solução açucarada restante, conhecida como mel é recirculada pelos cristalizadores para recuperação do açúcar dissolvido ainda presente até a formação de um composto bastante espesso denominado melaço, então direcionado para a produção do álcool. Os cristais separados têm elevada umidade e devem passar por secadores antes de ser realizado o ensacamento.

3.7 PRODUÇÃO DO ÁLCOOL

O processo de aquecimento do caldo para a produção de álcool é o mesmo utilizado no açúcar, porém o tratamento se difere quanto à adição dos componentes químicos para a correção do pH. O melaço proveniente da do processo produtivo do açúcar é então unido ao caldo clarificado, formando uma mistura denominada mosto. Essa mistura é enviada para estruturas chamadas de dornas onde sofrerão o processo de fermentação alcoólica, que nas usinas nacionais é principalmente representado pelo processo de fermentação Melle-Boinot.

Nas dornas, o mosto é transformado em uma espécie de vinho, onde o etanol é seu principal componente, em reações de grande produção de dióxido de carbono (CO₂) e de alguns outros compostos como alcoóis superiores, aldeídos e glicerol. Como a temperatura da dorna deve ser controlada em uma faixa de 32-35°C e a

fermentação é fortemente exotérmica, são instaladas no seu interior serpentinas para a circulação de água para promover o resfriamento. O rendimento estequiométrico da fermentação é de cerca de 91% e o vinho produzido tem teor alcoólico de 9°GL.

O vinho é então enviado para centrífugas para recuperação do fermento, chamado de leite de levedura, que então retorna para o tratamento e reutilização. O vinho segue para colunas de destilação fracionada, cuja finalidade é separar os componentes através de seus diferentes pontos de ebulição e retirar ao final da separação o álcool hidratado ou etanol.

A energia necessária para operação dessas colunas é fornecida por vapor de baixa pressão através da troca direta (borbotagem) ou indireta (uso de refeedor). As quantidades de vinhaça e flegmaça formada variam entre 9 e 15 L/L de álcool (flegamaça + vinhaça), dependendo do tipo da troca com o vapor.

A fim de se obter álcool anidro, é ainda necessário desidratar o álcool hidratado, seja através de uma coluna operando com ciclohexano (destilação extrativa) ou em peneiras moleculares.

A concentração final do álcool anidro atinge 99,7°GL. Esses sistemas necessitam de vapor de baixa pressão (ciclohexano) ou vapor de média pressão (peneira molecular).

O consumo de vapor na produção de álcool diminuiu sensivelmente desde o início da década de 80 até os dias atuais. No início do Proálcool, para produção de 1L de álcool hidratado eram necessários 3,7 kg de vapor, para o álcool anidro esse consumo era de 4,5 kg/L. Atualmente, esses valores caíram para 2-3 kg/L para o álcool hidratado e 2,7-4 kg/L para o álcool anidro. Tecnologias mais modernas chegam a 1,6 kg/L para o hidratado e 1,8 para o anidro, valendo-se da destilação em múltiplos-efeitos (SEEMANN, 2003 apud PELLEGRINI, 2009)

4 ALCOOL CELULÓSICO

Os biocombustíveis celulósicos podem ser produzidos da lignocelulose extraídas de diferentes tipos de biomassa, como palha de milho, lascas de madeira, capim, bagaço de cana e algas. Ele é produzido a partir dos polissacarídeos da parede celular vegetal.

A maioria dos autores refere-se aos biocombustíveis celulósicos como de segunda geração, mas essa definição se torna cada vez mais ampla, onde já se fala em combustíveis de terceira e até quarta geração (BUCKERIDGE, DOS SANTOS, & SOUZA)(Figura 8).

De maneira geral os processos podem ser divididos em bioquímicos, representado pela hidrólise e o termoquímico, representando pelo processo de gaseificação do bagaço. O foco do trabalho será nos processos que produzem o álcool celulósico a partir da hidrólise.

A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar ocorre, atualmente, pela fermentação alcoólica da sacarose, e é conhecido como etanol de primeira geração. Dessa forma, a segunda geração seria a produção de etanol a partir de açúcares produzidos pela hidrólise química do bagaço. A terceira compreende a produção de açúcares a partir da parede celular, usando enzimas de microorganismos, em um processo conhecido como hidrólise enzimática. A quarta geração compreenderia uma integração de todas as gerações, mas com variedades de cana modificadas geneticamente e capazes de realizar modificações na parede celular que tornariam mais eficiente o processo da terceira geração, em um processo de auto-hidrólise.

O processo da hidrólise química utiliza solventes ácidos ou básicos para afrouxar e quebrar os polímeros da parede celular vegetal liberando mono e oligossacarídeos fermentáveis.

Porém, além dos custos dos produtos químicos empregados, poderá haver a produção colateral de resíduos químicos. Espera-se que a combinação de processos biológicos na hidrólise renderá um processo ainda mais eficiente. E, por ser um processo que demanda uma maior complexidade de estudos e tecnologia para ser disponibilizado, denomina-se este processo de etanol de terceira geração.

O maior gargalo neste processo é a produção em escala comercial de enzimas hidrolíticas e microorganismos selecionados e/ou modificados para essa finalidade.

Para tanto, é possível que com o desenvolvimento da engenharia genética, a própria planta poderá ser modificada geneticamente para produzir as enzimas necessárias à digestão de sua própria parede celular, minimizando ainda mais os custos da produção. Este seria o etanol de quarta geração.

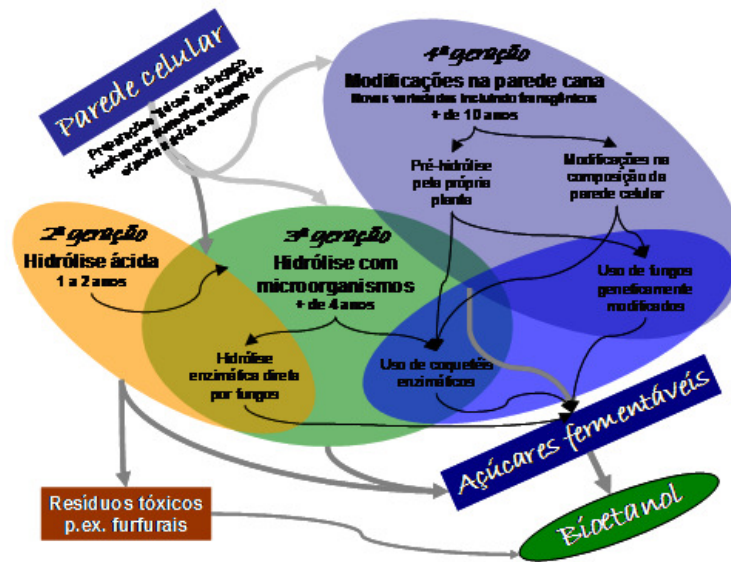


Figura 8 - Rotas para produção do álcool celulósico (BUCKERIDGE, DOS SANTOS, & SOUZA)

4.1 A CELULOSE

A celulose, principal componente da biomassa, é o polímero mais abundante da Terra. Ele é formado por uma cadeia linear de moléculas de glicose ligadas entre si que guardam energia livre e podem ser quebradas para liberar açúcares fermentáveis. Entretanto, a celulose é muito bem protegida pelas plantas, a fim de que não sejam facilmente utilizadas por predadores. Por esse motivo, o rendimento líquido da conversão da celulose em glicose livre e, a seguir, em etanol é ainda desfavorável, com as tecnologias disponíveis. O desenvolvimento de tecnologias capazes de desmontar a parede celular vegetal requer o aprofundamento do conhecimento sobre a fisiologia e estrutura da parede celular tanto da própria cana de açúcar como de outros sistemas. Além disso, o estudo de processos enzimáticos de microorganismos que naturalmente já se alimentam da parede celular e, portanto,

já possuem enzimas específicas para tal finalidade, podem auxiliar na utilização da energia disponível nestes polissacarídeos.

Atualmente, a conversão de material lignocelulósico, ou biomassa, em açúcares fermentáveis para produção de etanol vem sendo considerada como uma alternativa promissora para aumentar a produção de etanol necessária para atender à demanda mundial. A lignocelulose é o nome dado a um conjunto de três polímeros que são: celulose, hemicelulose e lignina.

Além dos métodos de hidrólise da parede, o avanço no conhecimento sobre a fisiologia de plantas utilizadas para a produção de etanol, o emprego de ferramentas de engenharia genética e industrial deverão desempenhar importantes papéis no aumento da produtividade do etanol, independentemente da geração.

4.1.1 PAREDE CELULAR DA CANA-DE-AÇÚCAR

Toda célula vegetal possui parede celular. Ela determina o tamanho e a forma da célula, confere resistência mecânica e proteção contra o ataque de predadores e patógenos, promove a adesão entre as células, delimita o tamanho e propriedades químico-físicas das moléculas que têm acesso ao interior da célula, controla o nível de umidade e ainda pode funcionar como reserva.

A parede celular é composta por uma mistura de polissacarídeos, proteínas, compostos fenólicos e sais minerais. Os polissacarídeos representam cerca de 90% do peso seco da parede e consistem em celulose, que compõe de 20-40% da parede celular, hemiceluloses (15-25%) e pectinas (~30%). Essa matriz é altamente ordenada e dinâmica podendo tornar-se mais rígida ou mais frouxa conforme as necessidades ontogênicas e comportamentais da célula ou da planta.

Seis a oito moléculas de celulose se alinham paralelamente para formar uma fibra onde ocorre a completa expulsão das moléculas de água, tornando a microfibrila extremamente longa e resistente. Sobre a superfície das microfibrilas, aderem-se as hemiceluloses (polímeros heterogêneos que são classificados de acordo com a composição em monossacarídeos) que cobrem a celulose formando o chamado domínio celulose-hemicelulose da parede celular. As hemiceluloses impedem que as moléculas de celulose de fibras paralelas colapsem entre si, mas

também permitem a interação fraca entre uma fibra e outra, formando uma rede. O domínio celulose-hemicelulose fica imerso em um domínio formado por pectinas, que são açúcares altamente ramificados que dentre outras funções, determinam a porosidade da parede e sinalizam a presença de organismos patogênicos e insetos.

A cana-de-açúcar pertence a um grupo de plantas denominadas família Poaceae (gramíneas), do qual também fazem parte o milho, sorgo, trigo e arroz. Espécies desta família apresentam uma arquitetura da parede típica que as distingue dos outros grupos vegetais. A maioria das plantas possui o xiloglucano como principal hemicelulose. Já as gramíneas apresentam como principal hemicelulose os glucuronoarabinoxilanos (GAXs), embora também possuam, em pequenas proporções, xiloglucanos e mananos. Além dos GAXs, os β -glucanos são relativamente abundantes em todos os tecidos de cana.

Quando examinadas ao microscópio de fluorescência, as paredes celulares de gramíneas apresentam autofluorescência. Este fenômeno se deve à presença de resíduos de ácido ferúlico esterificados aos resíduos de arabinose que formam a ramificação da cadeia central que, por sua vez, é composta por xilanos.

4.2 ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO: FERMENTAÇÃO DA SACAROSE

O processo atual de produção de etanol a partir da cana é realizado pela extração e fermentação do caldo. Antes do processo de fermentação, que ocorre por meio de linhagens selecionadas de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, o caldo é esterilizado e purificado. O álcool produzido é então separado da água por destilação. Uma parte destes processos é impulsionada pela energia obtida com a queima do bagaço da cana que alimenta as caldeiras e gera eletricidade. Mesmo utilizando o bagaço para a geração de energia, a usina típica possui um excesso de cerca de 10% da biomassa que pode ser queimada e utilizada para produção de energia elétrica excedente.

Com técnicas mais eficientes de conservação da energia produzida pela queima do bagaço esse excesso pode chegar a 45%. Além disso, cerca de 40-50% da palha da cana que hoje é mantida no campo pode ser recuperada e incorporada

à biomassa. Esse excesso de biomassa juntamente com os 15% de fibras pode ser utilizada para produção de etanol celulósico, em uma rota alternativa à geração de energia excedente.

4.3 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO: HIDRÓLISE ÁCIDA

No processo de obtenção de etanol celulósico, o objetivo é “desmontar” a parede celular para utilizar os polissacarídeos como fonte de açúcares fermentáveis.

O processo básico de hidrólise ácida consiste em utilizar um ácido forte para atacar as ligações glicosídicas entre os monossacarídeos de um polissacarídeo. Os ácidos, normalmente utilizados para a obtenção de hidrólise em laboratório, são ácido sulfúrico, ácido clorídrico e o ácido trifluoroacético. Há vantagens e desvantagens em relação a cada um. Enquanto os ácidos sulfúrico e clorídrico discriminam pouco as ligações glicosídicas de diferentes tipos, atacando celulose e hemiceluloses de forma similar, o ácido trifluoroacético quebra preferencialmente as ligações mais fracas, que são as ligações do tipo alfa (α) presente nas ramificações das hemiceluloses.

No caso da parede celular de cana, os glucuronoarabinoxilanos possuem ramificações de ácido glucurônico e arabinose cujas ligações são do tipo α , e estas são as primeiras a serem quebradas. Posteriormente, são quebradas as ligações β . A celulose, por sua vez, é a última a ser hidrolisada devido à sua forte interação intermolecular, à completa ausência de água na estrutura da microfibrila e também ao fato das fibrilas estarem cobertas pelas hemiceluloses. O problema em um processo de hidrólise de polissacarídeos contendo ligações α e β é que como o tempo necessário para hidrólise é diferente, os monossacarídeos liberados antes tendem a degradar. Este processo é chamado de caramelização (similar à formação do caramelo durante a preparação de uma calda de açúcar). Se a degradação é muito intensa formam-se furfurais que são compostos tóxicos para as leveduras que serão utilizadas na etapa de fermentação. Assim, ao hidrolisar uma mistura de celulose e hemiceluloses, a desconexão temporal das quebras das ligações glicosídicas de cada tipo de polissacarídeo torna-se um entrave para a produção de monossacarídeos fermentáveis.

Nos processos industriais, a hidrólise ácida tem sido realizada com ácido sulfúrico (H_2SO_4). O fato de ainda não haver comercialização de etanol produzido a partir da hidrólise ácida do bagaço da cana está relacionado a dificuldades técnicas e operacionais que resultam em um custo elevado do produto final, cerca de US\$ 0,80 contra US\$ 0,27 por litro de etanol obtido a partir da sacarose (Figura 9).

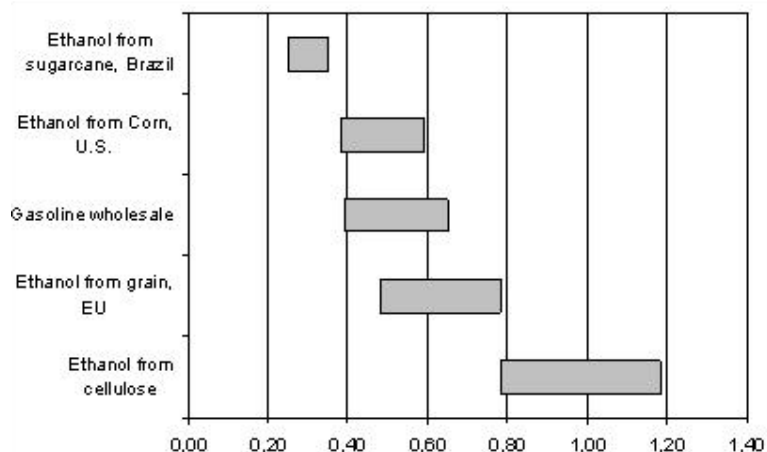


Figura 9 - Custo por litro dos principais representantes (WORLDWATCH INSTITUTE, 2006)

Parte deste custo se deve ao fato de que para que a hidrólise ocorra de forma eficiente é necessário aquecer o polissacarídeo na solução ácida. A temperatura ideal para a quebra de hemiceluloses está entre 100° a 120° C e a concentração ideal de ácido sulfúrico é ao redor de 3%.

Outra dificuldade advém da necessidade de neutralização da solução contendo os açúcares para que se possa proceder à fermentação. Em geral, para a neutralização, utiliza-se hidróxido de cálcio (calcário). No entanto, ao se proceder desse modo, o ácido sulfúrico é convertido em sulfato de cálcio e não pode ser reaproveitado (ALI, MARK, & DANIELS, 2006). Esse é o principal fator que contribui para o alto custo da técnica. Para se obterem níveis aceitáveis de comercialização será necessária a redução dos custos associados principalmente ao consumo e reutilização do ácido e ainda a melhora na produtividade e eficiência na conversão da biomassa (GOLDEMBERG, 2007).

A fim de melhorar a perspectiva do uso da hidrólise ácida em escala comercial, a empresa brasileira DEDINI – Indústria de Base investiu em pesquisas

para tornar o processo mais rentável e, atualmente, possui uma usina experimental que tem utilizado o próprio etanol em mistura com o ácido sulfúrico como solvente para a lignina. Isso permite reduzir a utilização do ácido e, portanto, reduzir à valores mínimos a neutralização e recuperar o solvente com boa eficiência. Outra proposta, feita por um grupo de cientistas chineses é a substituição do processo de neutralização por um processo de eletrodialise, que consiste na aplicação de um potencial elétrico entre dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável carregada eletricamente. Este processo permitiria uma economia de até 55% no consumo do ácido sulfúrico (CHENG, et al., 2008).

Os furfurais, que se formam naturalmente durante a hidrólise ácida, poderiam ser aproveitados como matéria prima na produção de solventes e resinas para fabricação de fibra de vidro e outros materiais plásticos. Sua comercialização pelas usinas poderia se tornar rentável e contribuir para reduzir o custo do etanol celulósico (RODRIGUES & GUIRARDELLO, 2008)

Em suma, o processo de hidrólise tem um ótimo potencial para produzir açúcares fermentáveis a partir de biomassa vegetal e pode ser adaptado a diferentes casos. O desenvolvimento de tal tecnologia é de extrema importância tecnológica, pois abre o caminho para que se utilizem enzimas e/ou se modifiquem a matéria prima para obter rendimentos ainda maiores.

4.4 ETANOL DE TERCEIRA GERAÇÃO: HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

As maiores expectativas para a viabilização do etanol celulósico no longo prazo estão depositadas na possibilidade de utilizarmos a maquinaria bioquímica de microorganismos (fungos e bactérias) para desmontar a parede celular. O problema é que, assim como os fungos desenvolveram estratégias para invadir a parede celular, as plantas também co-evoluíram para sofisticar seus mecanismos de defesa. Assim, embora haja fungos capazes de degradar a parede celular vegetal, ela é bastante recalcitrante à degradação. Uma das formas que as gramíneas desenvolveram para resistir ao ataque enzimático parece ser a formação de interligações de ácido ferúlico entre suas hemiceluloses (DOS SANTOS, L., NAKAMURA, MOURÃO, MANGOLIN, & FERRARESE-FILHO, 2008).

Em geral, a lignina, que é bastante resistente ao ataque enzimático, acumula-se apenas em certos tecidos especializados como fibras e células do tecido vascular das plantas (xilema). Entretanto, nas gramíneas, pode-se dizer que as pontes formadas pelo ácido ferúlico realizam uma *quasi*-lignificação em toda a extensão da parede celular, mesmo em tecidos parenquimáticos. Esse processo está relacionado à cessação do crescimento celular e resulta em uma dificuldade adicional para os microorganismos dispostos a atacar a planta. Por sua vez, certos fungos desenvolveram feruloil-esterases que são enzimas aptas a separar os resíduos fenólicos dos arabinoxilanos, tornando a parede mais susceptível às xilanases (enzimas capazes de hidrolisar xilanos).

Para chegar à celulose, que é o principal composto da parede celular, os fungos ainda precisam hidrolisar as outras hemiceluloses que recobrem as microfibrilas. Esta dificuldade é semelhante àquela dos ácidos às diferentes camadas e diferentes ligações glicosídicas. Por essa razão, fungos como os dos gêneros *Trichoderma* e *Penicillium* produzem verdadeiros arsenais com mais de uma centena de glicosidases e dezenas de celulases, quitinases, proteases e lipases, entre outras hidrolases.

Outro desafio que se impõe à obtenção do etanol a partir da celulose é o da fermentação de pentoses. As hemiceluloses são ricas em pentoses como xiloses e arabinoses. O *Saccharomyces cerevisiae*, microorganismo usualmente empregado na produção de álcool a partir da sacarose, é muito pouco eficiente na conversão de pentoses. A presença de pentoses inibe a fermentação das hexoses. Uma perspectiva é a utilização de outras espécies de fungos, melhor adaptados às pentoses. Espécies como *Pachysoles tannophilus* são capazes de utilizar xilose e fermentam parcialmente outras pentoses depois de consumirem a glicose e a celobiose disponíveis, que são seus alimentos preferidos (HINMAN, WRIGHT, HOAGLAND, & WYMAN, 1989).

4.5 ETANOL DE QUARTA GERAÇÃO: A PLANTA AJUDANDO NA PRODUÇÃO DE ETANOL

O que chama-se de etanol de quarta geração irá integrar os processos de produção das demais gerações. Consistirá em um conjunto de alterações na própria

planta de cana-de-açúcar (adaptável também a outras espécies) que deverão aumentar a eficiência dos processos de produção de etanol de segunda e terceira gerações.

Além de otimizar a produção do etanol através de modificações na planta e microorganismos utilizados na degradação da celulose, uma alternativa que poderá reduzir o custo da produção de enzimas é a modificação da cana para expressar enzimas capazes de promover a digestão da parede celular.

Outra possibilidade é modificar o tipo de hemicelulose presente na parede e ativar a síntese dos polissacarídeos, reduzindo a quantidade de lignina a fim de produzir a “cana-energia” que, como consequência da maior quantidade de polissacarídeos, possuirá mais energia conversível em etanol. Essa planta poderá ser usada para hidrólise com coquetéis enzimáticos de alta eficiência ou mesmo por fungos geneticamente modificados ou ainda por enzimas expressas pela própria planta.

Acredita-se que o etanol de quarta geração se tornará viável em cerca de 10 anos, pela utilização de modificações genéticas que alterem a parede celular e fisiologia da planta, de forma a prepará-la para melhor adaptação a diferentes condições como aquelas advindas das mudanças climáticas globais.

Para que esta quarta geração de etanol seja realizada, metas como o seqüenciamento completo do genoma da cana e alguns fungos-chave, a compreensão dos mecanismos de controle fisiológico (hormônios, fatores de transcrição), bem como a compreensão da relação entre estrutura e eficiência de enzimas e substratos, devem se tornar linhas de pesquisa prioritárias.

5 ANÁLISE EXERGÉTICA E TERMOECONÔMICA

O conceito de valor termodinâmico real de um fluxo energético está fortemente relacionado a grandeza exergia. A termoeconomia pode fornecer ferramentas para a solução de problemas de sistemas energéticos complexos os quais seria impossível a resolução com uma análise energética convencional, como por exemplo a atribuição racional de custos aos produtos de uma planta energética.

5.1 TERMOECONOMIA

A análise termoeconômica pode ser entendida como uma combinação entre a análise exergética e a análise econômica, cujo objetivo é valorar, através da atribuição de custos aos fluxos de exergia, a influência das irreversibilidades termodinâmicas dos processos e, portanto nos custos de produção. Assim, através de critérios físicos relacionados as leis da termodinâmica é possível calcular os custos de produção levando em conta a degradação da qualidade da energia disponível. Seu princípio básico é assumir que não é a energia, mas sim a exergia a única base racional para atribuição de custos a fluxos energéticos e que as perdas energéticas representam parcelas de exergia destruída ou perdida (TSATSARONIS, 1993).

Porém, a metodologia para a determinação destes custos é um grande desafio por si só. A determinação das equações auxiliares para formação de um sistema possível e determinável é o parâmetro diferencial entre as diferentes propostas. Inúmeras são as abordagens visando a redução da arbitrariedade nos critérios de atribuição de custos de produção, mas um consenso ainda não foi alcançado sobre qual delas pode ser generalizada e aplicada a todo e qualquer processo de conversão energética.

De uma maneira geral, as metodologias termoeconômicas podem ser divididas em dois grupos:

- Métodos de custeio em base exergética, calculando e atribuindo custos médios aos produtos e subprodutos do processo e avaliando os equipamentos e sistemas visando a otimização de maneira iterativa dos sistemas energéticos.

- Métodos de otimização, como por exemplo os baseados nos multiplicadores de Lagrange, calculando os custos marginais dos produtos.

O trabalho será direcionado a obtenção e análise dos parâmetros com o método de custeio em base exergética.

Uma análise termoeconômica completa e bem detalhada é aquela que contempla as seguintes etapas, de forma mais individualizada possível (TSATSARONIS, 1993):

- Análise exergética detalhada do sistema
- Análise econômica detalhada dos equipamentos envolvidos
- Custeio exergético
- Avaliação exergoeconômica de cada equipamento do sistema

Um custo é atribuído a cada fluxo mássico ou energético envolvido no sistema estudado. O resultado representa o custo total necessário para a obtenção deste sistema.

Porém a análise termoeconômica pode se tornar extremamente mais complexa se análise for expandida a critérios como por exemplo a incorporação de custos ambientais usando índices e taxas exergéticas, mas essa novamente não é a intenção do trabalho.

Para determinação dos custos em base exergética, optou-se pela utilização do Método da Igualdade para fazer a alocação dos custos em volumes de controle com mais de um produto, além da atribuição de custo nulo para os fluxos de exergia perdida que saem do sistema e custo unitário para fluxos de exergia de entrada.

A seguir serão definidas ferramentas desenvolvidas em algumas propostas já consolidadas na literatura. Esse será o ponto de partida para a posterior análise individualizada de cada etapa do processo produtivo do etanol, determinando seus fluxos de massa, energia, exergia e custos.

5.2 FERRAMENTAS DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS DAS SOLUÇÕES, CANA-DE-AÇÚCAR E BAGAÇO

5.2.1 SOLUÇÕES ÁGUA-SACAROSE

Ao longo do trabalho será necessária a definição de propriedades tais como a entalpia e a entropia de misturas água e sacarose. Na verdade, seria necessário defini o comportamento de misturas terciárias envolvendo água, sacarose e álcool, porém dado seu uso limitado em apenas um dos balanços realizado optou-se por determinar o comportamento mais relevante e de maior ocorrência ao longo dos balanços, que é apenas o da água e sacarose.

5.2.1.1 ENTALPIA E ENTROPIA ESPECÍFICAS

De acordo com (PELLEGRINI, 2009) o comportamento da entalpia e entropia de tais soluções é dado pela seguinte relação:

$$h_{\text{SOL}} = (4,1868 - 0,0297 \cdot x + 4,6 \cdot 10^{-5} \cdot x \cdot Pz) \cdot T_C + 3,75 \cdot 10^{-5} \cdot x \cdot T_C^2 \quad (21)$$

$$s_{\text{SOL}} = (4,1868 - 0,05018265 \cdot x + 4,6 \cdot 10^{-6} \cdot x \cdot Pz) \cdot \ln \frac{T_k}{T_{\text{REF}}} + 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot x \cdot (T_k - T_{\text{REF}}) \quad (22)$$

Onde os parâmetros que são responsáveis pela variação das propriedades são a concentração de sacarose na mistura, dada por x , e um parâmetro de pureza, dado por Pz , que varia de acordo com a qualidade da sacarose. É importante observar que enquanto a primeira equação está expressa em termos da temperatura em graus Celsius e a segunda em Kelvin.

5.2.1.2 EXERGIA ESPECÍFICA

A exergia da solução foi calculada através da definição de exergia de uma substância a uma temperatura T e pressão p em referência ao estado de equilíbrio T_0 e p_0 , assim como utilizado para qualquer outro fluxo do modelo.

$$b_{A-E} = h_{A-E}(T, p) - h_{A-E}(T_0, p_0) - T_0 \cdot [s_{A-E}(T, p) - s_{A-E}(T_0, p_0)] \quad (23)$$

5.2.2 SOLUÇÕES ÁGUA-ETANOL

Como será utilizado nos modelos ao longo do trabalho soluções água etanol de diferentes concentrações, a determinação de parâmetros como entalpia e entropia para essas soluções é bastante relevante. Assim, incertezas devido à simplificações como supor o comportamento da solução o mesmo que puramente o da água são minimizadas.

5.2.2.1 ENTALPIA ESPECÍFICA

A entalpia específica de uma solução pode ser calculada através da soma ponderada das entalpias específicas de cada substância mais um termo de mistura, denominado de entalpia de excesso (ABBOT, SMITH, & VAN NESS, 2001 apud PELLEGRINI, 2009). Assim, para uma solução água-etanol:

$$h_{A-E} = F_{\text{MOLAR}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot h_{\text{H}_2\text{O}} + F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}} \cdot h_{\text{ETANOL}} + h^E \quad (24)$$

A seguinte expressão para a determinação da entalpia de excesso (em kJ/kmol) :

$$h^E = F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}} \cdot (1 - F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}}) \cdot (a_0 + a_{0,5} \cdot F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}}^{0,5} + a_{1,5} \cdot F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}}^{1,5} + a_{2,5} \cdot F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}}^{2,5} + a_{4,5} \cdot F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}}^{4,5}) \quad (25)$$

Onde os coeficientes são dados por:

$$\begin{aligned} a_0 &= -3,63868 \cdot 10^5 + 1,83829 \cdot 10^3 \cdot T_k - 2,32763 \cdot T_k^2 \\ a_{0,5} &= 9,25982 \cdot 10^5 - 4,83586 \cdot 10^3 \cdot T_k + 6,37228 \cdot T_k^2 \\ a_{1,5} &= -14,04894 \cdot 10^5 + 7,51661 \cdot 10^3 \cdot T_k - 10,1128 \cdot T_k^2 \\ a_{2,5} &= 10,9131 \cdot 10^5 - 5,89498 \cdot 10^3 \cdot T_k + 7,98868 \cdot T_k^2 \\ a_{4,5} &= -2,79986 \cdot 10^5 - 1,50557 \cdot 10^3 \cdot T_k - 2,03127 \cdot T_k^2 \end{aligned}$$

5.2.2.2 ENTROPIA ESPECÍFICA

Assim como a entalpia, A entropia específica de uma solução pode ser calculada pela soma da entropia específica de uma solução ideal e um termo de mistura, chamado de entropia de excesso. Assim, para uma solução água-etanol:

$$s_{A-E} = \left[F_{\text{MOLAR}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot s_{\text{H}_2\text{O}} + F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}} \cdot s_{\text{ETANOL}} \right. \\ \left. + R \cdot \left(F_{\text{MOLAR}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \ln F_{\text{MOLAR}_{\text{H}_2\text{O}}} + F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}} \cdot \ln F_{\text{MOLAR}_{\text{ETANOL}}} \right) \right] + s^E \quad (26)$$

Porém a parcela de mistura dada pela entropia de excesso requer a formulação e uso de equações auxiliares como a da Energia Livre de Gibbs de Excesso e o cálculo de coeficientes de atividade de cada parcela da mistura. A modelagem não entrará em tais níveis de profundidade, sendo desprezado tal efeito no cálculo da entropia.

5.2.3 BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Para o bagaço da cana de açúcar é necessário avaliar sua exergia e sua entalpia de formação em função do teor dos elementos que o compõem após a passagem da cana-de-açúcar pelos ternos.

5.2.3.1 EXERGIA ESPECÍFICA

A exergia específica do bagaço da cana-de-açúcar pode ser determinado em função das características de sua composição e do seu poder calorífico inferior, PCI.

$$b_{\text{QUI}_{\text{BAGAÇO}}} = \beta \cdot (\text{PCI}_{\text{BAGAÇO}} + F_{\text{MASS}_{\text{UMIDADE}}} \cdot h_{\text{IV}}) + F_{\text{MASS}_{\text{UMIDADE}}} \cdot b_{\text{REF}_{\text{QUI}_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (27) \\ + F_{\text{MASS}_{\text{ENXOFRE}}} \cdot (b_{\text{REF}_{\text{QUI}_{\text{ENXOFRE}}}} - \text{PCI}_{\text{ENXOFRE}}) + F_{\text{MASS}_{\text{CINZAS}}} \cdot b_{\text{REF}_{\text{QUI}_{\text{CINZAS}}}}$$

Onde o valor de β e do $\text{PCI}_{\text{BAGAÇO}}$ são dados por:

$$\beta = \frac{1,0412 + 0,216 \cdot \frac{F_{\text{MASS}_{\text{H}_2}}}{F_{\text{MASS}_{\text{C}}}} + 0,2499 \cdot \frac{F_{\text{MASS}_{\text{O}_2}}}{F_{\text{MASS}_{\text{C}}}} \cdot \left(1 + 0,788 \cdot \frac{F_{\text{MASS}_{\text{H}_2}}}{F_{\text{MASS}_{\text{C}}}} \right) + 0,045 \cdot \frac{F_{\text{MASS}_{\text{N}_2}}}{F_{\text{MASS}_{\text{C}}}}}{1 - 0,3035 \cdot \frac{F_{\text{MASS}_{\text{O}_2}}}{F_{\text{MASS}_{\text{C}}}}} \quad (28)$$

$$PCI_{BAGAÇO} = 17791 - 100. [42. F_{MASS_{SAC}} + 200,8. F_{MASS_{UMIDADE}}] \quad (29)$$

5.2.3.2 ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Para o cálculo da entalpia do bagaço a ser utilizada na reação de combustão nas caldeiras foi utilizado a seguinte expressão:

$$h_{BAGAÇO_{FORM,298K}} = PCS - 100. (327,63. F_{MASS_C} + 1417,94. F_{MASS_H} + 92,57. F_{MASS_S} + 158,67. F_{MASS_{UMIDADE}}) \quad (30)$$

5.3 ANÁLISE EXERGÉTICA - USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL

5.3.1 ARRANJO DE COGERAÇÃO

As usinas nacionais são, de modo geral, auto-suficientes na geração de energia elétrica, mecânica e calor necessários para os seus processos. Em uma usina tradicional, o bagaço gerado no sistema de extração é enviado para planta de utilidades, onde é queimado nas caldeiras. A visão do bagaço como um resíduo natural da produção de açúcar e álcool levou os produtores a utilizarem processos que consumissem todo o bagaço, evitando gastos desnecessários com o seu armazenamento e movimentação, alternativa que surgiu da necessidade de redução de custos de produção. Assim, muitas vezes o bagaço é utilizado para satisfazer as demandas energéticas e seu excesso, que em geral fica em torno de 20%, é repassado, muitas vezes sem custo, àqueles que se disponibilizam em retirá-lo na usina para fins como a utilização como ração animal.

O sistema de cogeração mais utilizado nas usinas é baseado em caldeiras de geração de vapor a 21 bar e turbinas de contrapressão de escape a 2,5 bar, que é o nível de pressão normalmente utilizado para o vapor de processos. O vapor necessário no processo é expandido nas turbinas de acionamento das moendas. A energia elétrica necessária é gerada em turbogeradores. Ainda, as bombas de água de alimentação da caldeira e os turboexaustores também são acionados por turbinas

de simples estágio. Mesmo com a baixa eficiência das turbinas, dado o consumo de vapor elevado no processo, faz-se necessário o uso de válvulas de expansão.

O esquema simplificado pode ser apresentado pelo fluxograma a seguir (Figura 10):

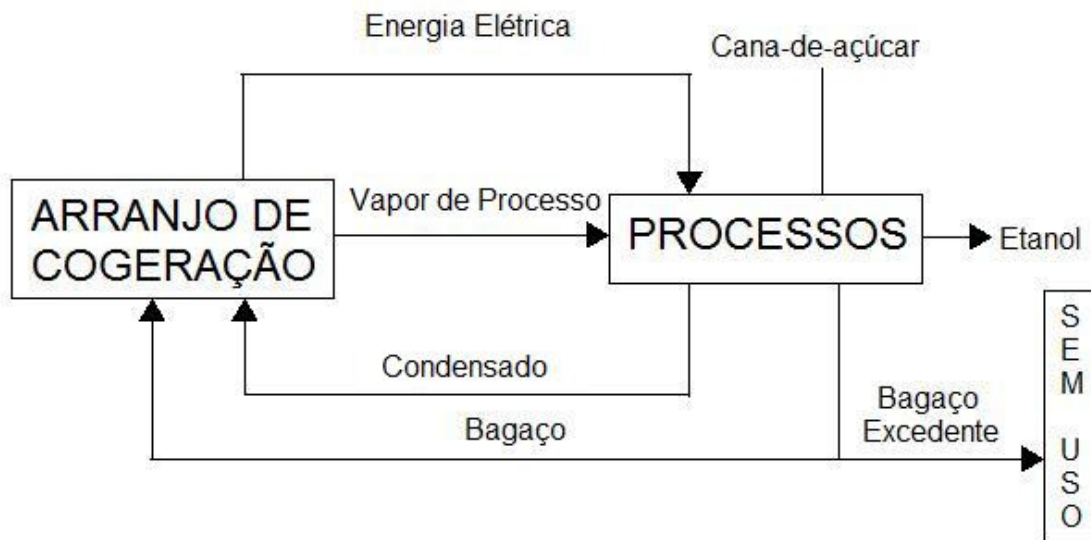


Figura 10 - Fluxograma de uma usina tradicional

6 PROPOSTA PARA A ANÁLISE DE UMA USINA SUCROALCOOLEIRA TRADICIONAL COM GERAÇÃO DE ÁLCOOL CELULÓSICO

A proposta de avaliação de uma planta de utilidades com geração de álcool celulósico é a de utilização do bagaço para o processo de hidrólise. Será avaliada através da análise termo-economica a viabilidade desta forma produtiva, levantando custos de produção para a proposta de utilização do bagaço excedente e não utilizado para geração de potência mecânica, elétrica e calor de processo.

As alterações propostas estão demonstradas no fluxograma a seguir (Figura 11):

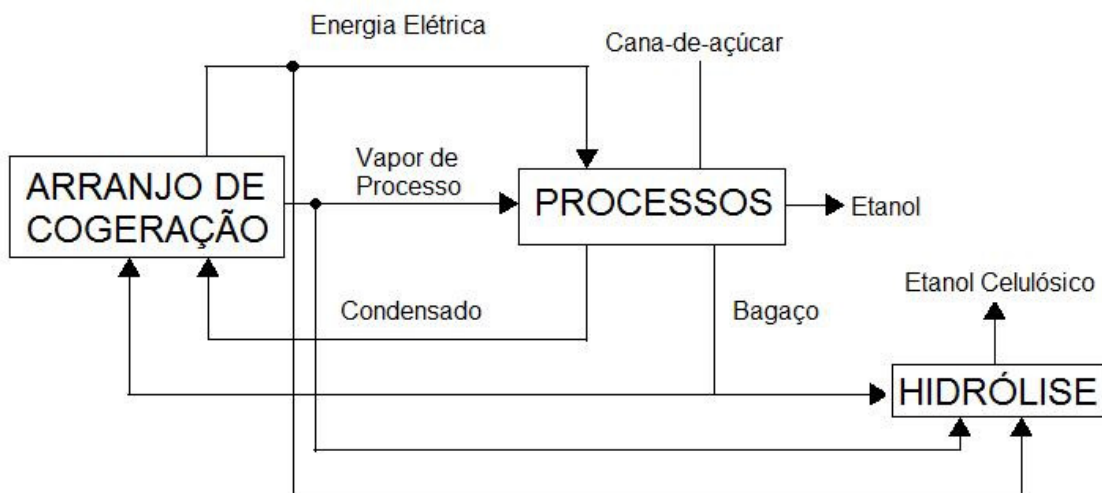


Figura 11 - Fluxograma da proposta de estudo com hidrólise

Porém, antes de enunciar os processos que envolvem a hidrólise é interessante entender seu potencial, as rotas disponíveis, a dinâmica esperada para os processos e os rendimentos teóricos máximos. Vale ressaltar que a tecnologia ainda passa por um período de desenvolvimento intenso, onde muitas são as alternativas, porém não existe um consenso quanto quais das alternativas serão utilizadas comercialmente no curto, médio e longo prazo.

6.1 POTENCIAL DE INCREMENTO DE PRODUÇÃO

Utilizando dos dados projetados para o ano de 2012, apresentados no capítulo introdutório, é possível delinear um possível cenário para o setor no que diz respeito à demanda de etanol para o setor de transportes (anidro) no mercado nacional e internacional.

A análise parte de duas rotas distintas, porém com resultados complementares. A primeira (Tabela 2), parte do valor de demanda internacional de álcool anidro projetada para 2012 e utiliza como hipóteses um ritmo de crescimento constante da oferta e da demanda obtido pela média dos três últimos anos, manutenção da proporção de destino da produção entre mercado interno e externo e porcentagem de etanol destinada à produção de álcool anidro. Esta análise produz como resultado a diferença entre o valor projetado e o obtido pela análise para 2012. A segunda (Tabela 3), parte da premissa de manutenção da produtividade média de etanol por tonelada de cana e de projeções para a safra de 2012, calculada através da adoção de uma taxa anualizada constante de crescimento de safra obtida pela média dos três últimos anos. Assim, através da estratégia de produção de uma usina típica é possível fazer as conclusões finais quanto à necessidade de oferta de cana-de-açúcar para 2012.

Os resultados são apresentados em forma de tabela com os valores intermediários utilizados em cada hipótese e o resultado final que evidencia tanto um déficit de oferta de álcool anidro para o mercado internacional como um déficit de cana-de-açúcar para atender a mesma demanda.

Tabela 2 - Primeira análise para o setor no ano de 2012

PROJEÇÃO PARA 2012	VALORES
Demanda em 2012 (bi l etanol)	180
Participação Brasil em 2012 (% etanol/etanol)	31,40%
Demanda necessária Brasil 2012 (bi l anidro)	56,52
Produção em 2007 (bi l etanol)	22,56
Crescimento anual de produção (% etanol/etanol)	15,74%
Produção em 2012 (l etanol)	46,86
Mercado interno (% mercado int./produção)	83,10%
Parcela de etanol que é anidro (% anidro/etanol)	37,37%
Produção para exportação (bi l anidro)	2,96
Deficit de oferta internacional (% anidro/anidro)	94,76%

Tabela 3 - Segunda análise para o setor no ano de 2012

PROJEÇÃO PARA 2012	VALORES
PRODUTIVIDADE MÉDIA (l etanol/ton cana)	85
Produtividade média (l anidro/ton cana)	31,77
Demanda de cana-de-açúcar Brasil 2012 (bi ton cana)	0,66
Safra de 2007 (bi ton cana)	0,47
Crescimento anual da produção (% cana/cana)	11,10%
Safra de 2012 (bi ton cana)	0,80
Estratégia de produção (% cana etanol/% cana açúcar)	50%
Safra para produção de anidro (bi ton cana)	0,15
Deficit de oferta internacional (% cana/cana)	77,49%

O expressivo valor obtido na análise evidencia alguns pontos interessantes quanto ao setor de forma geral. Devido a acordos internacionais que culminaram com a adoção de maiores porcentagens de álcool anidro nos combustíveis fósseis, mantendo-se o ritmo de crescimento constante de produção e área plantada e sem alterar a produtividade média, o Brasil e o setor deixam de aproveitar uma oportunidade de crescimento sem precedentes. A manutenção de uma estrutura arcaica, com equipamentos e sistemas pouco integrados e ineficientes e a utilização indiscriminada do bagaço apenas como fonte energética gratuita e em excesso não condiz com a necessidade do setor. Excessos de bagaço em usinas típicas ficam em valores entre 5 – 15%, porém sistemas mais eficientes e integrados podem significar um aumento no excesso para valores de 20 a 30% em plantas com alguma integração de processos e valores superiores a 50% quando em sistemas regenerativos que operam em elevados níveis de pressão.

Desta forma, é possível aproveitar a energia contida nas ligações da celulose e hemicelulose do componente vegetal e, dado a maior disponibilidade de bagaço excedente, é possível obter um ganho amplificado. Com a hidrólise do bagaço e a fermentação do caldo obtido é possível obter um incremento na produtividade média para valores teóricos máximos de até 180 l etanol/ton cana, o que representa um uma redução de 77,49% para menos de 30% no déficit de cana. Assim, o impacto do efeito combinado de maior área plantada, maior excedente de bagaço, desenvolvimento de espécies de cana com maior teor de açúcares e melhorias de processo é possível reduzir significativamente esse déficit. Por exemplo: para uma taxa de crescimento anualizada de safra de 20% e com a produtividade teórica máxima, não haveria mais déficit de cana e o Brasil supriria toda a demanda excedente. Claro que tal avanço é hipotético e teórico, porém se apenas 50% de tal limite for alcançado em 2012, tem-se que para uma mesma taxa de crescimento da hipótese anterior, o déficit teria valores próximos de apenas 15%.

6.2 DINÂMICA DOS PROCESSOS

Muitos são os processos estudados atualmente a fim de desenvolver a tecnologia de hidrólise e produção de etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar, mas todos são fundamentados em premissas fisiológicas, físicas e químicas que visam um bom rendimento das suas etapas. A seção a seguir tem a intenção esquematizar as etapas do processo, explicitar as respostas esperadas aos elementos utilizados em cada etapa e definir os parâmetros que influenciam na eficiência global dos processos.

Todo processo de produção de etanol celulósico segue o seguinte roteiro de etapas: pré-tratamento do bagaço, a hidrólise propriamente dita, separação, fermentação do caldo obtido e finalmente destilação (Figura 12).

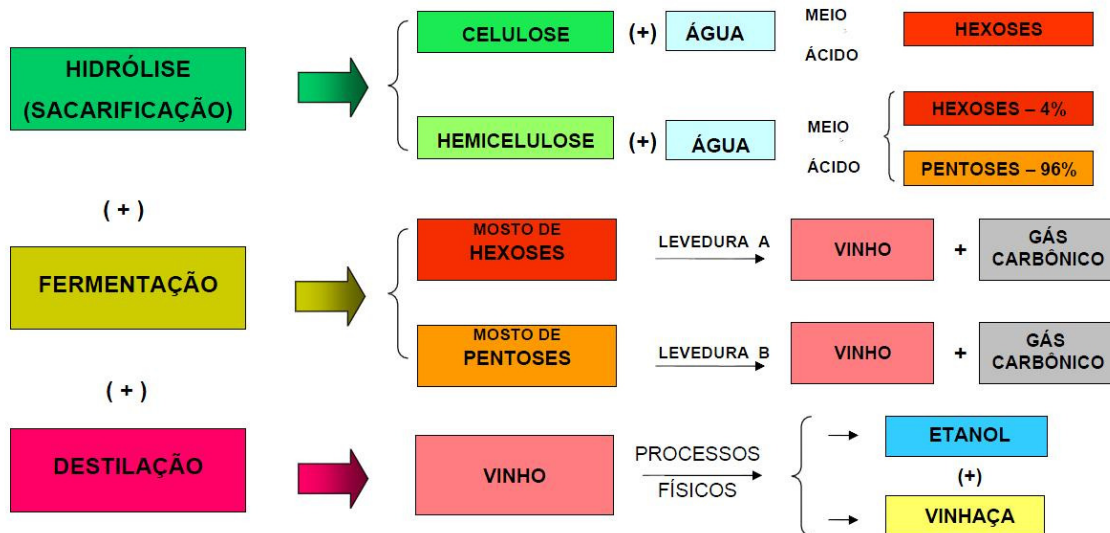


Figura 12 - Etapas que envolvem a rota de hidrólise (CORAL, LORA, & ROCHA, 2008)

6.2.1 PRÉ-TRATAMENTO

As fibras do bagaço são recobertas de lignina, possuindo uma camada intermediária de hemicelulose e uma camada interna de celulose. A lignina além de não ser útil à fermentação, impede a hidrólise das camadas internas. Por isso é preciso retirar a proteção de lignina para aproveitar a celulose e a hemicelulose. É justamente essa a finalidade do processo de pré-tratamento. Ele rompe as camadas de celulose e hemicelulose e dissolve a lignina, aumentando o potencial da hidrólise. São exemplos de processos utilizados para o pré-tratamento (BAUDEL, 2006): Ammonia Fiber Explosion (AFEX), Wet Alkaline Oxidation (WAO), Sodium Hydroxide Fiber Explosion (SHFEX), Craqueamento com Vapor (Stream Explosion - STE), Ácido Diluído e Organosolv, que consiste em uma mistura de água e um solvente. Dentre essas possibilidades, as que se mostram promissoras na atualidade são, de modo geral, as três últimas.

6.2.2 HIDRÓLISE

A etapa de hidrólise consiste na catalisação da quebra da imensa unidade de polissacarídeo em unidades menores, chamadas de monômeros de açúcares. A hidrólise da celulose produz hexoses, (açúcares com moléculas de seis carbonos, como a glucose, chamadas apenas de C6) e que podem ser fermentadas com facilidade. Já a hemicelulose hidrolisada conduz à formação de hexoses e pentoses

(açúcares de cinco carbonos, como a xilose, chamados apenas de C5). Esta última requer fermentos específicos ainda não disponíveis para o processo de fermentação. Tal desenvolvimento permitirá um incremento extra na produtividade, pois além do ganho direto obtido com o bagaço, também poderia ser utilizada a palha da cana como material hidrolisante, devido ao seu alto teor de açúcares transformáveis em pentoses. Tal uso também é dependente de outros fatores, já que haveria também o incremento de custos para colheita, limpeza e moagem da palha, etapas estas não realizadas atualmente.

6.2.3 SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO

Nesta etapa é realizada a separação do caldo formado, chamado de licor, da lignina, rejeito esse que poderia prejudicar o processo de fermentação, mas pode ser bastante útil como combustível nas caldeiras após ser lavada. O licor é recirculado até atingir concentrações adequadas e posteriormente é enviado para fermentação.

6.2.4 FERMENTAÇÃO DO LICOR

A fermentação do licor concentrado é realizada separadamente ou misturando-se com o caldo proveniente do processo convencional de produção. A mistura com o caldo proveniente das moendas pode ser necessária dado que o processo de hidrólise produz como subprodutos de sua reação compostos inibidores do processo de fermentação como furfurais, ácidos orgânicos e compostos fenólicos solúveis. Assim, a mistura diluiria estes inibidores a níveis toleráveis a ponto de produzir uma fermentação com bom rendimento. Deve-se atentar ao fato que o licor hidrolisado, quando que rico em pentoses, necessita de enzimas não tradicionais para sua fermentação eficiente. Para isso, desenvolvimentos de enzimas "engenheiradas" ou mesmo pools de *Saccharomyces Cerevisiae* com outras enzimas naturais estão sendo estudadas.

6.2.5 DESTILAÇÃO

A destilação ocorre de forma similar ao processo de produção convencional de álcool, não havendo necessidade de tecer mais comentários sobre o processo.

6.3 FATORES QUE INFLUENCIAM NA EFICIÊNCIA GLOBAL

Conhecendo a dinâmica dos processos envolvidos na produção do etanol celulósico, resta conhecer alguns processos envolvidos nessas etapas, realizar a modelagem dos processos, e estudar o comportamento do modelo frente a algumas condições de entrada da usina.

Alguns parâmetros são críticos para definir a eficiência dos processos de conversão. Nesse caso não se trata apenas de parâmetros termodinâmicos, mas parâmetros que ao serem avaliados permitem uma avaliação macro da viabilidade dos processos.

Podem ser citados como parâmetros de análise:

- Rendimento da sacarificação
- Rendimento da recuperação de açúcares
- Seletividade
- Fermentabilidade dos hidrolisados
- Custo operacional – insumos, manutenção, downtime, MO
- Custo inicial – equipamento, obra civil
- Flexibilidade
- Simplicidade operacional
- Geração de efluentes
- Segurança e confiabilidade do processo

6.4 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A hidrólise enzimática consiste em um processo natural catalisado utilizado para romper a camada superficial de lignina e facilitar a quebra em hexoses e pentoses. Sua vantagem é seu alto potencial de rendimento de açúcares recuperáveis, que fica acima de 85% e tem como desvantagem sua cinética de processo desfavorável, levando a necessidade de desenvolver enzimas que reduzam o tempo de ocorrência da quebra à valores temporais compatíveis à escala de produção com bons rendimentos. Assim, vale ressaltar a importância da existência de um pré-tratamento eficiente e um ambiente com condições de temperatura, pH e pressão favoráveis à cinética do processo. Tal ambiente é

caracterizado por condições de pressão ambiente, temperatura em torno de 50°C e pH de 4,5 – 6 e 75 a 100h para a ocorrência satisfatória do processo (BOM & FERRARA, 1996).

As alternativas possíveis diferem no formato do arranjo utilizado para obtenção do etanol. Os principais são (CORAL, LORA, & ROCHA, 2008): SHF (Separated Hydrolysis and Fermentation), SSF (Simultaneous Sacarification and Fementantion), SSCF (Simultaneous Sacarification and Co-fermentation) e CBP (Consolidated Bio-processing). O primeiro processo apresenta maior separação das etapas, portanto sendo de mais fácil exeqüibilidade. Já o último requer intensa pesquisa e desenvolvimento na área para buscar alternativas de englobar todos os processos de quebra enzimática e fermentação em um ambiente onde as enzimas de ambos os processos possam coexistir sem alto grau de degradação e que não exista interações prejudiciais.

6.4.1 HIDRÓLISE E FERMENTAÇÃO SEPARADAS – SHF

Após o pré-tratamento, o bagaço é submetido a hidrólise visando quebrar a hemicelulose. Os açúcares solúveis na forma de C5 e C6 são separados do restante sólido, que é submetido a nova hidrólise, porém agora da celulose. Em seguida ocorre separadamente a fermentação em tanques diferentes do C6 proveniente dessa última hidrólise e da mistura C5 e C6 dos açúcares solúveis da primeira hidrólise. Os produtos então são levados para destilação e separação do etanol (Figura 13).

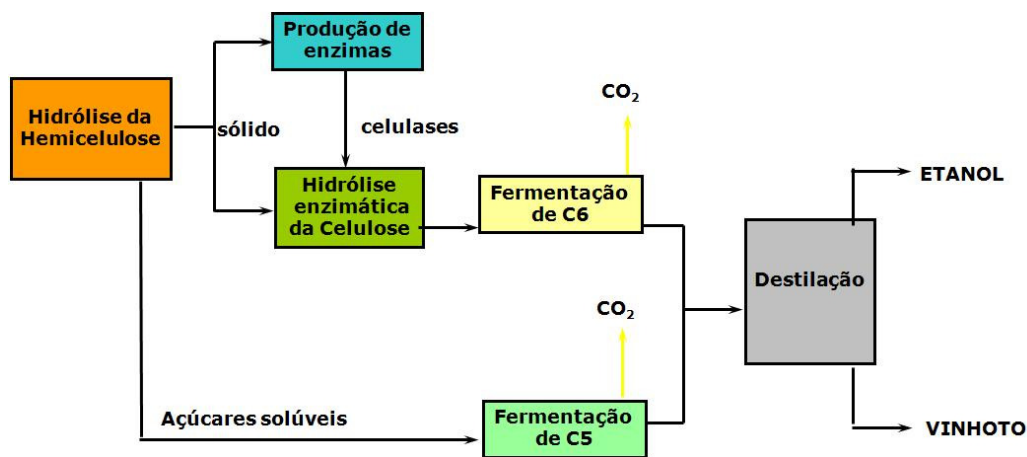


Figura 13 - Hidrólise e Fermentação Separadas - SHF (CORAL, LORA, & ROCHA, 2008)

6.4.2 SACARIZAÇÃO E FERMENTAÇÃO SIMULTÂNEAS – SSF

Após o pré-tratamento, o bagaço é submetido a hidrólise visando quebrar a hemicelulose. Os açúcares solúveis na forma de C5 e C6 são separados do restante sólido, que é submetido a nova hidrólise, porém agora da celulose acompanhada de sua fermentação. A fermentação da mistura C5 e C6 dos açúcares solúveis da primeira hidrólise é realizada separadamente e os produtos são levados para destilação e separação do etanol (Figura 14).

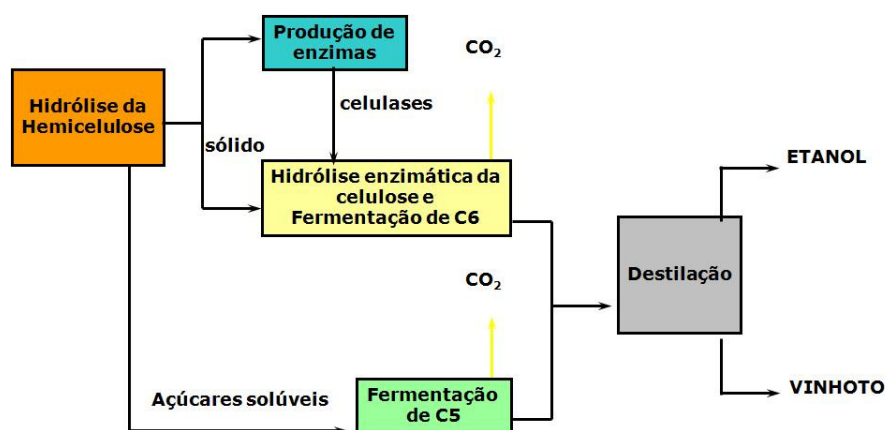


Figura 14 - Sacarificação e Fermentação Simultâneas - SSF (CORAL, LORA, & ROCHA, 2008)

6.4.3 SACARIZAÇÃO E COFERMENTAÇÃO SIMULTÂNEAS – SSCF

Após o pré-tratamento, o bagaço é submetido a hidrólise visando quebrar a hemicelulose. Porém, agora os açúcares solúveis na forma de C5 e C6 são mantidos ao bagaço, sofrendo nova hidrólise acompanhada de fermentação. Os produtos então são levados para destilação e separação do etanol (Figura 15).

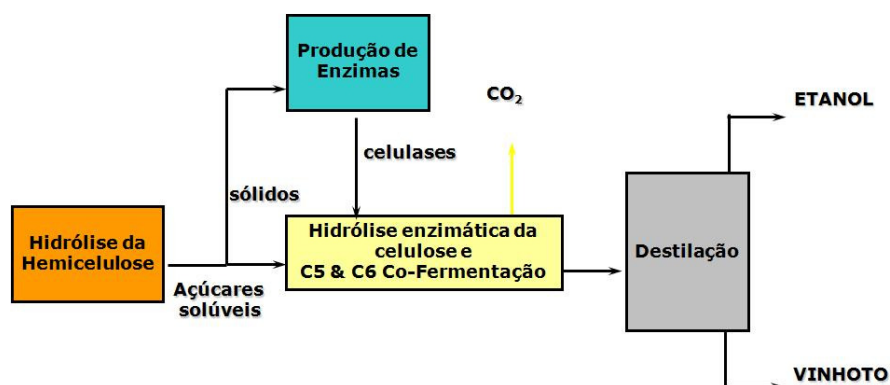


Figura 15 - Sacarização e Cofermentação Simultâneas - SSCF (CORAL, LORA, & ROCHA, 2008)

6.4.4 BIOPROCESSO CONSOLIDADO - CBP

Se resume como estado da arte do aproveitamento das biomassas, nas quais um único microorganismo seria capaz de realizar todas as etapas necessárias para a produção de etanol. Este é um conceito de longo prazo e requer a união de esforços multidisciplinares para se viabilizar tal estratégia (Figura 16).

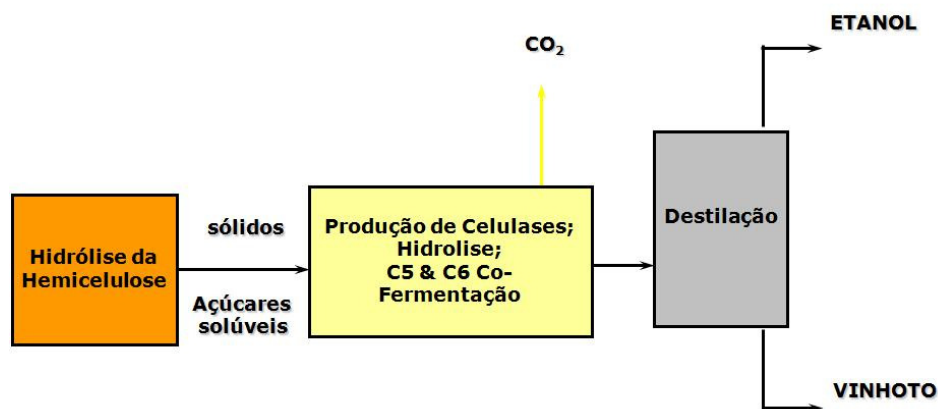


Figura 16 - Bioprocesso Consolidado - CBP (CORAL, LORA, & ROCHA, 2008)

6.4.5 ENTRAVES DA TECNOLOGIA DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

Os entraves técnicos estão associados, em primeiro lugar, a reduzir o custo relativo ao uso das enzimas de US\$ 0,30 – 0,50 por galão de etanol produzido nos Estados Unidos, para menos de US\$ 0,05 (BOM & FERRARA, 1996). Com este objetivo, a primeira etapa para o desenvolvimento do processo de produção de enzimas é a seleção de um microrganismo com alto potencial de síntese destas enzimas.

Em seguida, deverá ser buscado um melhoramento genético, seja através de técnicas de DNA recombinante ou mesmo através de técnicas de indução de mutação por agentes químicos e físicos, tendo em vista o aumento da atividade específica da enzima, da termotolerância e um melhor entendimento do sistema de regulação da síntese de celulases.

Atualmente, o mecanismo mais aceito para a hidrólise enzimática descreve sinergismo de, pelo menos, três enzimas, que são as endoglucanases (β -1,4-D-glucan-glucanohidrolase), exoglucanas (β -1,4-D-glucan-celobiohidrolase) e β -glucosidase ou celobiase (β -D-glicoside-glucohidrolase).

O pré-tratamento da biomassa também tem sido alvo de vários estudos, uma vez que os processos atuais são onerosos e impõem condições severas para o rompimento da hemicelulose e da lignina, durante a exposição da celulose. Para esta etapa, estão sendo investigadas novas enzimas, que sejam capazes de aumentar o rendimento do pré-tratamento e reduzir o custo deste processo.

Na fermentação, a eficiência da conversão, pelo microrganismo, do açúcar em álcool pode ser comprometida por compostos formados durante o pré-tratamento e pelo aumento da concentração de etanol e sólidos. Pesquisas em andamento podem contribuir para a eliminação da etapa de separação sólido-líquido, na co-fermentação de açúcares de carbono 5 e 6, no aumento da tolerância e resistência aos inibidores e, por último, no aproveitamento dos resíduos formados, retornando os minerais para o solo.

As etapas de destilação, separação e desidratação terão que ser adequadas ao novo processo, uma vez que a composição do mosto fermentado será diferente para cada tipo de biomassa utilizada, no caso da utilização não só do bagaço, mas também da palha e outros componentes de alto teor de celulose.

Hoje, o maior desafio para viabilizar economicamente a produção de álcool, através da hidrólise enzimática da fibra de celulose em açúcar fermentável, é fazer com que as etapas de produção de enzimas sacarificantes (celulases, hemicelulases), a hidrólise dos carboidratos componentes presentes na biomassa pré-tratada à açúcar, fermentação das hexoses e pentoses ocorram em uma simples etapa, chamada de CBP - Bioprocesso Consolidado.

Um dos estudos que apresentem melhores resultados atualmente é de um arranjo SSF com um processo de pré-tratamento com craqueamento a vapor de um único estágio e utilização de catalisadores ácidos.

O bagaço lavado é encaminhado a um reator onde é submetido à mistura de vapor com SO_2 a 2% e H_2SO_4 diluído a 0,25-0,5% com temperaturas de 180 a 205°C e 5 – 10 minutos de banho. O processo oferece reatividades de fibra da ordem de 85 – 95% e perda de glicose no hidrolisado de apenas 3 – 5%. Desta forma é recuperada a solução de açúcares solúveis obtida da hidrólise da hemicelulose com

valores de 60 – 80% e 30 g/l, com baixa deslignificação e baixo fracionamento da lignina na solução. Esta mistura de açúcares C5 pode ser facilmente hidrolisada pelas enzimas *Saccharomyces Cerevisiae* e pode portanto ser misturada com o caldo proveniente da planta de tratamento de caldo da rota tradicional, desde que antes seja neutralizada com uma mistura de cal. Já o restante sólido deve sofrer nova hidrólise, esta sim enzimática, porém agora da celulose, com um pool de enzimas específicas para quebra em açúcares C5 e C6. No processo SSF essa hidrólise ocorre concomitantemente à fermentação, já que o pool de enzimas específicas para quebra de C6 é inibido pelos produtos finais da hidrólise e portanto, altas concentrações de tais substâncias como no caso SHF reduziria drasticamente o rendimento da fermentação. O caldo fermentado de ambos os processos pode ser destinado então à etapa de destilação.

Porém, o entrave do custo e quantidade utilizada tanto das enzimas necessárias para a quebra da hemicelulose no processo da hidrólise, como das utilizadas na fermentação da mistura C5 e C6 é restritivo e, portanto sem viabilidade em escala industrial pelo menos pelos próximos 5 anos.

6.5 HIDRÓLISE ÁCIDA

A hidrólise ácida consiste um processo químico utilizando, em geral, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como agente responsável pelos processos de hidrólise, podendo ser utilizado de duas formas (RODRIGUES F. D., 2007).

A primeira visa utilizar H_2SO_4 concentrado como agente de pré-tratamento, seguido por um estágio de hidrólise com H_2SO_4 diluído. O ácido concentrado visa desfazer a estrutura cristalina da celulose e assim que a passagem para o estado amorfo ocorre não é necessário um ambiente tão. Assim, submetendo o bagaço ao ácido diluído é possível transformar rapidamente os compostos em açúcares redutores. O rendimento dessa transformação é elevado, mas os altos investimentos em equipamentos que suportem condições tão agressivas de reação e os altos custos energéticos para a recuperação do ácido sulfúrico impedem que essa solução produza resultados comercialmente viáveis.

A segunda utiliza um pré-tratamento dentre os já citados no texto para desestruturação da lignina e uma etapa que pode ocorrer em um ou dos estágios de hidrólise com H_2SO_4 diluído como catalizador. O processo de dois estágios visa maximizar os rendimentos em açúcares redutores da hemicelulose e celulose, dado suas diferentes composições em termos de C5 e C6. O primeiro estágio é a hidrólise da hemicelulose em condições intermediárias e o segundo é a hidrólise da celulose em condições severas. Tais condições são caracterizadas pela acidez do meio, temperatura e pressão nas etapas.

O inconveniente de se utilizar um catalisador ácido para hidrólise é que são gerados subprodutos tais como ácidos orgânicos e compostos furânicos e fenólicos que inibem a etapa seguinte de fermentação alcoólica. Também se faz necessária a posterior neutralização do ácido, utilizando para isso cal, gerando o gesso como mais um subproduto.

É importante ressaltar que quanto mais lento o processo da hidrólise ácida maior é a porcentagem dos açúcares redutores que será degradada, fato este que influi fortemente no rendimento do processo. Também a válida a relação de quanto maior a concentração do H_2SO_4 no processo maior será a necessidade de neutralização e portanto maior custo com o agente neutralizador e maior custo de descarte do subproduto. Processos como o DHR (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007) procuram tirar vantagem justamente da baixa ou mesmo inexistente necessidade de neutralização dada a forma e a velocidade em que os processos ocorrem.

6.5.1 MODELAGEM DA HIDRÓLISE ÁCIDA - DHR-ORGANOSOLV

A modelagem será realizada através de um processo de patente em mais de 20 países desenvolvido em um esforço conjunto da fabricante de equipamentos para o setor alcooleiro Dedini Indústrias de Base com a Cooperativa de Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (COPERSUCAR) e apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), chamado de processo DHR (Dedini Hidrólise Rápida), onde é combinado o pré-tratamento Organosolv do bagaço a uma hidrólise rápida de ácido diluído (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007).

O processo Organosolv tem origem na indústria de celulose e é largamente utilizado para deslignificar a madeira, empregando solventes orgânicos tais como soda caustica e sulfito recuperáveis em etapa posterior do processo. Para a hidrólise do bagaço é utilizado uma mistura etanol-água como solvente. Tal mistura mostra-se bastante eficiente para a remoção da lignina, já sua interação com o bagaço deixa a celulose bastante susceptível ao posterior ataque ácido. São parâmetros que otimizam o processo: reduzir a decomposição ou reação química do solvente, perdas do solvente por arraste do licor hidrolisado e consumo energético para sua recuperação.

Os processos de pré-tratamento (ROSSELL & SOARES, 2009) e hidrólise da celulose e hemicelulose ocorrem simultaneamente em um reator contra corrente alimentado com bagaço pela parte superior e uma mistura etanol a 75% e ácido sulfúrico diluído a 0,25 – 0,5%, em condições de pressão de 25 – 28 bar e temperatura de 180 – 200 °C pela parte inferior. Os fluxos se encontram na parte média do reator, onde é realizado o cozimento entre a biomassa lignocelulósica e a mistura etanol-água, responsável por promover a deslignificação, e a reação de hidrólise com a solução ácido sulfúrico diluído. A relação em peso entre o (bagaço, mistura etanol-água, e H_2SO_4 a 98%) é de (100:600:0,1) (ROSSELL C. E., 2008) (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007) e o tempo em que a mistura permanece no reator é da ordem de alguns minutos.

Ao deixar o reator, a solução levemente ácida e com alto teor de açúcares é imediatamente resfriada, em decorrência de uma expansão, que será modelada como isoentálpica, em uma válvula, evitando assim a degradação dos açúcares formados.

O licor resfriado é encaminhado para uma coluna de destilação, onde o etanol é recuperado no topo da coluna e retorna para o processo, e retira-se no fundo a solução aquosa com os açúcares.

Esta solução passa por um processo de separação, retirando a lignina precipitada do licor hidrolisado, que em seguida é direcionado para os tanques de fermentação da rota tradicional de produção, misturando-se com o mosto da usina e reduzindo a concentração dos compostos inibidores, tais como os furfurais, para

produzir uma fermentação com bom rendimento. Em seguida processa-se a destilação tradicional separando o etanol do vinhoto.

A partir da apresentação dos processos pode-se definir as etapas fundamentais a serem modeladas. Cada etapa foi indicada por um volume de controle com fronteiras estabelecidas por um retângulo tracejado. Assim, é possível estabelecer o seguinte diagrama de blocos (Figura 17):

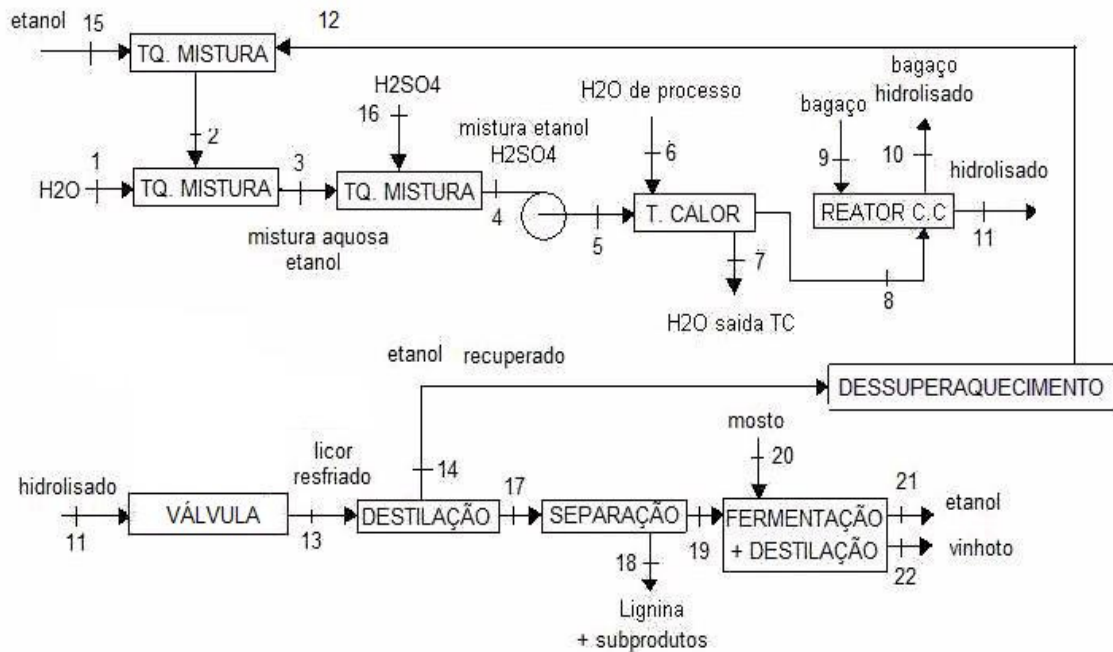


Figura 17 - Modelagem da hidrólise ácida

6.5.1.1 CONDIÇÕES DE ENTRADA PARA A MODELAGEM

Para que a modelagem faça sentido, deve-se integrar a alternativa de produção de álcool celulósico a uma usina cujo incremento no rendimento médio seja de relevante importância. Assim, foi escolhida uma destilaria padrão, dada sua característica de maximização da produção do etanol na saída e com as seguintes características (Tabela 4):

Tabela 4 - Condições de funcionamento de uma destilaria padrão (ROSSELL & SOARES, 2009)

Destilaria Padrão de Etanol	
Moagem por safra (ton cana)	2.000.000,00
Dias de safra (dia)	167,00
Rendimento agrícola médio (ton cana / he)	71,40
Rendimento industrial (l etanol / ton cana)	92,50
Moagem (ton cana / dia)	12.000,00
Produção de etanol (l etanol / dia)	1.110.000,00
Etanol por safra (m ³)	185.370,00

Assim é possível realizar os balanços necessários em cada volume de controle do modelo e posteriormente inseri-los no software EES.

6.5.1.2 TANQUE DE MISTURA ÁGUA - ETANOL

O primeiro volume de controle a ser modelado apresenta em sua seção de entrada água nas condições $T_1 = 25^\circ C$ e $p_1 = 1 \text{ bar}$, que será misturada com etanol às condições de $p_2 = 1 \text{ bar}$ e temperatura de acordo com as respostas da simulação. Na saída tem-se o fluxo da mistura, com propriedades $p_3 = 1 \text{ bar}$ e temperatura de acordo com as respostas da simulação, em direção ao segundo tanque, que é responsável pela adição de ácido sulfúrico.

As condições de entrada da água são:

Balanço de massa:

$$\dot{m}_{H_2O_1} + \dot{m}_{ETANOL_2} = \dot{m}_{A/E_3} \quad (31)$$

Balanço de energia:

$$\dot{m}_{H_2O_1} \cdot h_{H_2O_1} + \dot{m}_{ETANOL_2} \cdot h_{ETANOL_2} = \dot{m}_{A/E_3} \cdot h_{A/E_3} \quad (32)$$

Balanço de exergia:

$$\dot{m}_{H_2O_1} \cdot b_{H_2O_1} + \dot{m}_{ETANOL_2} \cdot b_{ETANOL_2} - \dot{m}_{A/E_3} \cdot b_{A/E_3} = \dot{B}_{DESTRUIDA TQ A/E} \quad (33)$$

Balanço de custo:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{H_2O_1} \cdot b_{H_2O_1} \cdot c_{H_2O_1} + \dot{m}_{ETANOL_2} \cdot b_{ETANOL_2} \cdot c_{ETANOL_2} \\ & + \dot{C}_{TQ_{A/E}} = \dot{m}_{A/E_3} \cdot b_{A/E_3} \cdot c_{A/E_3} \end{aligned} \quad (34)$$

Como parâmetros de custo para a simulação foi definido um custo associado aos fluxos de entrada, que especificamente para este volume de controle trata-se dos custos associados ao fluxo de água, que foi considerada proveniente de uma estação de tratamento e adquirida através de concessionárias de distribuição de água. Os valores serão apresentados de forma condensada após a definição de todos os balanços pertinentes.

6.5.1.3 TANQUE DE MISTURA SOLUÇÃO ETANOL - ÁCIDO CONCENTRADO

Na indústria de uma forma geral, quando se faz necessário a utilização de ácido sulfúrico para alguma etapa de seus processos costuma-se adquirir ácido sulfúrico bastante concentrado, diluindo-o de acordo com a necessidade de uso. Desta forma o trabalho procurou contemplar esse procedimento na etapa de mistura da solução água e etanol com o ácido sulfúrico. Assim, tem-se na entrada de tal volume de controle a mistura proveniente do tanque anterior e também de ácido sulfúrico nas condições de 98% de concentração, $T_{16} = 25^\circ C$ e $p_{16} = 1 \text{ bar}$. Dada o baixa acréscimo de massa na mistura, pois teor de ácido na mistura que segue em direção à próxima etapa deve conter concentração de 0,25 - 0,5%, os efeitos de tal componente na mistura foram negligenciados na determinação das propriedades da solução.

Balanço de massa:

$$\dot{m}_{A/E_3} + \dot{m}_{H_2SO_4_{16}} = \dot{m}_{E/AC_4} \quad (35)$$

$$\frac{\dot{m}_{H_2SO_4}}{\dot{m}_{H_2SO_4} + \dot{m}_{H_2O}} = 0,98 \rightarrow \dot{m}_{H_2SO_4} = 49 \cdot \dot{m}_{H_2O} \quad (36)$$

$$\dot{m}_{H_2SO_4} + \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{H_2SO_4_{16}} = 50 \cdot \dot{m}_{H_2O} = 1,02041 \cdot \dot{m}_{H_2SO_4} \quad (37)$$

Em (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007) foram apresentadas algumas relações entre variáveis fundamentais para os processos utilizados em escala laboratorial. Assim, tais relações foram inseridos na simulação como condições de contorno pra compatibilização entre o número de equações e variáveis do modelo. A medida que mais informações foram encontradas mais detalhado pode ser o processo de elaboração das equações para o modelo.

$$\frac{\dot{m}_{A/E_3}}{\dot{m}_{H_2SO_4_{16}}} = \frac{600}{0,1} = 6000 \quad (38)$$

$$\frac{\dot{m}_{H_2SO_4}}{\dot{m}_{E/AC_4}} = 0,02 \rightarrow \frac{\dot{m}_{H_2SO_4_{16}}}{\dot{m}_{E/AC_4}} = 0,02041 \quad (39)$$

$$\frac{\dot{m}_{ETANOL_2}}{\dot{m}_{E/AC_4}} = 0,75 \quad (40)$$

$$\frac{\dot{m}_{BAGAÇO_9}}{\dot{m}_{A/E_3}} = \frac{100}{600} = \frac{1}{6} \quad (41)$$

Balanco de energia:

$$\dot{m}_{A/E_3} \cdot h_{A/E_3} + \dot{m}_{H_2SO_4_{16}} \cdot h_{H_2SO_4_{16}} = \dot{m}_{E/AC_4} \cdot h_{E/AC_4} \quad (42)$$

Balanco de exergia:

$$\dot{m}_{A/E_3} \cdot b_{A/E_3} + \dot{m}_{H_2SO_4_{16}} \cdot b_{H_2SO_4_{16}} - \dot{m}_{E/AC_4} \cdot b_{E/AC_4} = \dot{B}_{DESTRUIDA TQ E/AC} \quad (43)$$

Balanco de custo:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{A/E_3} \cdot b_{A/E_3} \cdot c_{A/E_3} + \dot{m}_{H_2SO_4_{16}} \cdot b_{H_2SO_4_{16}} \cdot c_{H_2SO_4_{16}} \\ + \dot{C}_{TQ E/AC} = \dot{m}_{E/AC_4} \cdot b_{E/AC_4} \cdot c_{E/AC_4} \end{aligned} \quad (44)$$

Assim como para água utilizada no balanço anterior, o custo do ácido sulfúrico concentrado é determinado de acordo com seu preço médio de mercado.

6.5.1.4 BOMBA

A finalidade da bomba é elevar a pressão da mistura que sai do tanque de diluição do ácido e mistura com a solução água e etanol para níveis de pressão do processo que ocorre no reator. Assim, as condições de entrada são $p_4 = 1 \text{ bar}$ e temperatura de acordo com as respostas da simulação e saída à $p_5 = 25 \text{ bar}$ e temperatura também de acordo com as respostas da simulação. Como hipótese adicional, foi admitido que o acionamento da bomba será elétrico e portanto seu rendimento encontra-se na faixa de $\eta_{BOMBA} = \frac{W_{BOMBA \text{ REQUERIDO}}}{W_{BOMBA \text{ REAL}}} = 0,7$

Balço de massa:

$$\dot{m}_{E/AC_4} = \dot{m}_{E/AC_5} = \dot{m}_{E/AC} \quad (45)$$

Balço de energia:

$$\dot{W}_{BOMBA} = \frac{\dot{m}_{E/AC} \cdot (h_{E/AC_5} - h_{E/AC_4})}{\eta_{BOMBA}} = \frac{\dot{m}_{E/AC} \cdot v_{E/AC} \cdot \Delta p}{0,7} \quad (46)$$

Balço de exergia:

$$\dot{m}_{E/AC} \cdot (b_{E/AC_4} - b_{E/AC_5}) = \dot{B}_{DESTRUIDA \text{ BOMBA}} \quad (47)$$

Balço de custo:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{E/AC} \cdot b_{E/AC_4} \cdot c_{E/AC_4} + \dot{W}_{BOMBA \text{ REAL}} \cdot c_{ELETRICIDADE} \\ + \dot{C}_{BOMBA} = \dot{m}_{E/AC} \cdot b_{E/AC_5} \cdot c_{E/AC_5} \end{aligned} \quad (48)$$

O custo da eletricidade será determinado em função da potencia elétrica produzida no arranjo de cogeração em função das diversas demandas por potencia e de vapor para processos.

6.5.1.5 TROCADOR DE CALOR

O trocador de calor é responsável por elevar a temperatura da mistura aquosa de etanol e ácido sulfúrico que entram nas condições $p_5 = 25 \text{ bar}$ e temperatura de acordo com as respostas da simulação, para as condições de entrada no reator $T_8 = 200^\circ\text{C}$ e $p_8 = 25 \text{ bar}$. Para isso, é utilizado vapor de baixa proveniente do

arranjo de cogeração, à $T_6 = 140^\circ C$ e $p_6 = 2,5 \text{ bar}$, que deixa o trocador de calor à $T_7 = 95^\circ C$. Foi utilizado como hipótese um trocador com eficiência energética de 98%.

Assim os balanços podem ser escritos pelas seguintes expressões:

Balanço de massa:

$$\dot{m}_{E/AC_5} = \dot{m}_{E/AC_8} = \dot{m}_{E/AC} \quad (49)$$

$$\dot{m}_{VAPOR_6} = \dot{m}_{VAPOR_7} = \dot{m}_{VAPOR} \quad (50)$$

Balanço de energia:

$$\dot{m}_{E/AC} \cdot (h_{E/AC_8} - h_{E/AC_5}) = 0,98 \cdot \dot{m}_{VAPOR} \cdot (h_6 - h_7) \quad (51)$$

Balanço de exergia:

$$\dot{m}_{E/AC} \cdot (b_{E/AC_5} - b_{E/AC_8}) + \dot{m}_{VAPOR} \cdot (b_6 - b_7) = \dot{B}_{DESTRUIDA TC} \quad (52)$$

Balanço de custo:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{E/AC} \cdot b_{E/AC_5} \cdot c_{E/AC_5} + \dot{m}_{VAPOR} \cdot b_6 \cdot c_6 \\ + \dot{C}_{TC} = \dot{m}_{E/AC} \cdot b_{E/AC_8} \cdot c_{E/AC_8} + \dot{m}_{VAPOR} \cdot b_7 \cdot c_7 \end{aligned} \quad (53)$$

Para um trocador de calor é usual admitir que todo o custo está associado ao produto de interesse após o processo da troca térmica, de modo que o custo do agente responsável pelo aquecimento ou resfriamento permaneça constante.

$$c_6 = c_7 \quad (54)$$

6.5.1.6 REATOR CONTRA-CORRENTE

Para os balanços do reator o fluxo da mistura etanol e ácido sulfúrico entrará em contato com o bagaço e dele carregará os açúcares hidrolisados, resultando em uma nova mistura. Porém, como a avaliação do aumento da massa decorrente da incorporação dos açúcares e das reações de desidratação do bagaço e retirada de umidade é de difícil avaliação foi adotado que o fluxo mássico nesse elemento se

altera de acordo com o rendimento da sacarificação, que no caso é limitado tecnologicamente, sendo utilizado no modelo o valor de $\eta_{SAC} = 82\%$ (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007).

Uma hipótese adotada ao modelo é a simplificação do reator quanto ao seu modo operacional. Dado que o bagaço de cana-de-açúcar deve permanecer no reator por um período de tempo, mesmo que curto, utiliza-se reatores do tipo batelada. Porém, o modelo negligencia tais efeitos adotando a suposição de regime permanente e contínuo.

$$\dot{m}_{AÇÚCARES} = \eta_{SAC} \cdot R_{\frac{AÇÚCARES}{BAGAÇO}} \cdot \dot{m}_{BAGAÇO_9} \quad (55)$$

O valor de $R_{\frac{AÇÚCARES}{BAGAÇO}}$ avalia a proporção em massa de hexoses e pentoses no bagaço.

$$R_{\frac{AÇÚCARES}{BAGAÇO}} = \frac{m_{HEXOSES} + m_{PENTOSES}}{m_{BABAÇO}} = \frac{209 + 0}{1000} = 0,209 \quad (56)$$

É importante observar que em teoria a massa de pentoses em 1 ton de bagaço é de 129 kg (ROSSELL C. E., 2008), porém dada a limitação tecnológica da ainda baixíssima conversibilidade dessas pentoses em açúcares fermentáveis, foi admitido um teor hipoteticamente nulo para efeitos de simulação.

O cálculo da exergia na saída será realizado através do PCI, retirando no bagaço a parcela de exergia que compete aos macromoléculas de açúcares do antes da hidrólise e acrescentando a mistura a parcela que compete às hexoses, dada a eficiência da hidrólise.

Balanco de massa:

$$\dot{m}_{E/AC_8} + \dot{m}_{AÇÚCARES} = \dot{m}_{HIDROLISADO_{11}} \quad (57)$$

$$\dot{m}_{BAGAÇO_9} - \dot{m}_{AÇÚCARES} = \dot{m}_{BAGAÇO_{10}} \quad (58)$$

Como parâmetro comparativo será avaliada a quantidade de açúcares na saída do reator por litro de mistura. Tal parâmetro foi encontrado nas referências (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007) onde se obteve em escala laboratorial valores máximos de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{\dot{m}_{AÇÚCARES}}{\dot{m}_{HIDROLISADO_{11}} \cdot v_{HIDROLISADO_{11}}} = 80 \text{ g açúcares/l mistura} \quad (59)$$

Moagem de cana por safra:

$$\dot{m}_{BAGAÇO_9} = 2 \cdot 10^6 \frac{\text{ton cana}}{\text{safra}} \cdot \frac{\text{safra}}{167 \text{ dias}} \cdot \frac{\text{dia}}{24 \cdot 3600 \text{ s}} \cdot \frac{280 \text{ kg bagaço}}{\text{ton cana}} = 38,81 \frac{\text{kg bagaço}}{\text{s}} \quad (60)$$

Balanco de exergia:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{BAGAÇO_9} \cdot b_{BAGAÇO_9} - \dot{m}_{BAGAÇO_{10}} \cdot b_{BAGACO_{10}} + \dot{m}_{E/AC_8} \cdot b_{E/AC_8} \\ - \dot{m}_{HIDROLISADO_{11}} \cdot b_{HIDROLISADO_{11}} = \dot{B}_{DESTRUIDA REATOR} \end{aligned} \quad (61)$$

Balanco de custos:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{BAGAÇO_9} \cdot b_{BAGAÇO_9} \cdot c_{BAGAÇO_9} + \dot{m}_{E/AC_8} \cdot b_{E/AC_8} \cdot c_{E/AC_8} + \dot{C}_{REATOR} \\ = \dot{m}_{BAGAÇO_{10}} \cdot b_{BAGACO_{10}} \cdot c_{BAGACO_{10}} \\ + \dot{m}_{HIDROLISADO_{11}} \cdot b_{HIDROLISADO_{11}} \cdot c_{HIDROLISADO_{11}} \end{aligned} \quad (62)$$

Como o bagaço na entrada é considerado insumo do processo é necessário atribuir um valor ao seu custo. Para isso é necessário a modelagem de um dos processos de produção por rota tradicional fermentativa, o de extração do caldo bruto da cana-de-açúcar. Assim, através da modelagem destes processos foi possível obter o valor do custo do bagaço.

Como dois fluxos deixam o volume de controle (o bagaço hidrolisado que ainda pode ser utilizado como fonte energética na caldeira e o caldo hidrolisado), utilizando o critério de igualdade seus custos serão equivalentes.

$$c_{BAGACO_{10}} = c_{HIDROLISADO_{11}} \quad (63)$$

6.5.1.7 VÁLVULA DE EXPANSÃO

A válvula de expansão tem a finalidade de reduzir a pressão da solução à pressões novamente ambientes. Para o modelo foi utilizado a hipótese de expansão isoentálpica e condições do hidrolisado na entrada de $p_{11} = 25 \text{ bar}$ e $T_{11} = 200^\circ\text{C}$ e condições de saída do licor de $p_{13} = 1 \text{ bar}$ e temperatura de acordo com as respostas da simulação.

Balanco de massa:

$$\dot{m}_{HIDROLISADO_{11}} = \dot{m}_{LICOR_{13}} \quad (64)$$

Balanco de energia:

$$h_{LICOR_{13}} = h_{HIDROLISADO_{11}} \quad (65)$$

Balanco de exergia:

$$\dot{m}_{HIDROLISADO_{11}} \cdot b_{HIDROLISADO_{11}} - \dot{m}_{LICOR_{13}} \cdot b_{LICOR_{13}} = \dot{B}_{DESTRUIDA VÁLVULA} \quad (66)$$

Balanco de custo:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{HIDROLISADO_{11}} \cdot b_{HIDROLISADO_{11}} \cdot c_{HIDROLISADO_{11}} \\ + \dot{C}_{VÁLVULA} = \dot{m}_{LICOR_{13}} \cdot b_{LICOR_{13}} \cdot c_{LICOR_{13}} \end{aligned} \quad (67)$$

6.5.1.8 DESTILAÇÃO DO SOLVENTE ETANOL

Para que a rota alternativa de produção de etanol utilizando o próprio etanol como solvente do processo de hidrólise ácida seja sustentável em termos de produção de efeito útil é preciso recuperar o solvente e reutilizá-lo quando da mistura com a água no início da cadeia de processos. Para isso é utilizado uma coluna de destilação, bem como se utiliza para recuperar o etanol quando da sua produção por fermentação. Assim, foi admitido por hipótese um rendimento típico similar ao encontrado em destilarias padrão ($\eta_{RECUPERAÇÃO DESTILAÇÃO} = 99\%$).

Balanço de massa:

$$\dot{m}_{LICOR_{13}} = \dot{m}_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} + \dot{m}_{LICOR_{17}} \quad (68)$$

$$\frac{\dot{m}_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}}}{\dot{m}_{ETANOL_2}} = \eta_{RECUPERAÇÃO\ DESTILAÇÃO} \quad (69)$$

Balanço de exergia:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{LICOR_{13}} \cdot b_{LICOR_{13}} - \dot{m}_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \cdot b_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \\ - \dot{m}_{LICOR_{17}} \cdot b_{LICOR_{17}} = \dot{B}_{DESTRUIDA\ REC.\ DEST.} \end{aligned} \quad (70)$$

Balanço de custo:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{LICOR_{13}} \cdot b_{LICOR_{13}} \cdot c_{LICOR_{13}} + \dot{C}_{COLUNA\ DEST.} \\ = \dot{m}_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \cdot b_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \cdot c_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \\ + \dot{m}_{LICOR_{17}} \cdot b_{LICOR_{17}} \cdot c_{LICOR_{17}} \end{aligned} \quad (71)$$

Como dois fluxos deixam o volume de controle (o etanol recuperado que retorna para o processo e o licor), utilizando o critério de igualdade seus custos serão equivalentes.

$$c_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} = c_{LICOR_{17}} \quad (72)$$

6.5.1.9 TANQUE DE MISTURA ETANOL RECUPERADO - ETANOL

Dada qualquer ineficiência do processo de recuperação do etanol na coluna de destilação ocorrerão perdas. Por isso, é necessário adicionar etanol em mesma proporção em que estas ocorreram. Para isso foi utilizado como hipótese que ao término do processo de produção do etanol o mesmo deve ser armazenado em tanques dos quais podem ser posteriormente utilizados para este fim. Assim, dado que o tanque contém etanol à condições ambientes de armazenagem as condições de entrada são $p_{15} = 1\ bar$ e $T_{15} = 25^\circ C$.

Porém, dada a necessidade de que nem a água e nem o etanol na mistura água e etanol cheguem a bomba na região de saturação, fato este que deve ser desejavelmente evitado pois provocaria a erosão do rotor da bomba, optou-se por

dessuperaquecer o etanol recuperado antes da mistura com o etanol armazenado. Assim, as trocas térmicas devido à mistura com o etanol armazenado e a água, à temperaturas mais baixas, garantiriam à condição de título zero na entrada da bomba. Para isso foi utilizado por hipótese um condensador com rendimento equivalente ao trocador de calor já utilizado, porém agora com água como agente refrigerante, nas mesmas condições da água utilizada na mistura com o etanol.

Balanco de massa:

$$\dot{m}_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} + \dot{m}_{ETANOL_{15}} = \dot{m}_{ETANOL_{2}} \quad (73)$$

Balanco de exergia:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \cdot b_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} + \dot{m}_{ETANOL_{15}} \cdot b_{ETANOL_{15}} \\ - \dot{m}_{ETANOL_{2}} \cdot b_{ETANOL_{2}} = \dot{B}_{DEST.TQ. EREC/E} \end{aligned} \quad (74)$$

Balanco de custo:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \cdot b_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \cdot c_{ETANOL\ RECUPERADO_{14}} \\ + \dot{m}_{ETANOL_{15}} \cdot b_{ETANOL_{15}} \cdot c_{ETANOL_{15}} + \dot{C}_{TQ. EREC/E} \\ = \dot{m}_{ETANOL_{2}} \cdot b_{ETANOL_{2}} \cdot c_{ETANOL_{2}} \end{aligned} \quad (75)$$

6.5.1.10 TANQUE DE SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO

De acordo com (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007) o licor final tem título de açúcares de 8 - 10%. Tal parâmetro será inserido na modelagem matemática da seguinte forma:

Balanco de massa:

$$\dot{m}_{LICOR_{17}} = \dot{m}_{LIG+SUB_{18}} + \dot{m}_{LICOR_{19}} \quad (76)$$

$$\frac{\dot{m}_{AÇÚCARES}}{\dot{m}_{LICOR_{19}}} = \frac{\dot{m}_{BAGAÇO_9}}{\dot{m}_{LICOR_{19}}} \cdot \eta_{SAC} \cdot R_{\frac{AÇÚCARES}{BAGAÇO}} = 0,10 \quad (77)$$

Balanco de exergia:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{LICOR_{17}} \cdot b_{LICOR_{17}} - \dot{m}_{LICOR_{19}} \cdot b_{LICOR_{19}} \\ & = \dot{B}_{DEST. TQ. SEPARAÇÃO} + \dot{m}_{LIG+SUB_{18}} \cdot b_{LIG+SUB_{18}} \end{aligned} \quad (78)$$

Balanço de custo:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{LICOR_{17}} \cdot b_{LICOR_{17}} \cdot c_{LICOR_{17}} + \dot{C}_{TQ. SEPARAÇÃO} \\ & = \dot{m}_{LIG+SUB_{18}} \cdot b_{LIG+SUB_{18}} \cdot c_{LIG+SUB_{18}} + \dot{m}_{LICOR_{19}} \cdot b_{LICOR_{19}} \cdot c_{LICOR_{19}} \end{aligned} \quad (79)$$

Como dois fluxos deixam o volume de controle (licor final e a lignina), utilizando o critério de igualdade seus custos serão equivalentes.

$$c_{LIG+SUB_{18}} = c_{LICOR_{19}} \quad (80)$$

6.5.1.11 FERMENTAÇÃO E DESTILAÇÃO

Dados de desempenho do processo apontam para um rendimento global em ART (açúcar redutor total) de 54%, um rendimento em ART após estabilização de 59% (DEDINI INDUSTRIAS DE BASE, 2007).

Para a etapa de fermentação, a relação estequiométrica de 0,64755 L de etanol/kg de ART foi utilizada. Foi considerado um rendimento de fermentação de 89%, rendimento da destilação de 99% e uma concentração de sólidos de 16% para o mosto (ART de 13,25%) de acordo com (PELLEGRINI, 2009).

Balanço de massa:

$$\dot{m}_{LICOR_{19}} + \dot{m}_{MOSTO_{20}} = \dot{m}_{ETANOL_{21}} + \dot{m}_{VINHAÇA_{22}} \quad (81)$$

$$\begin{aligned} \dot{V}_{ETANOL} & = \dot{V}_{HIDRÓLISE} + \dot{V}_{MOSTO} \\ & = \eta_{ESTEQU} \cdot \eta_{FERM} \cdot \eta_{DEST} \cdot (\dot{m}_{LICOR_{19}} \cdot ART_{LICOR_{19}} + \dot{m}_{MOSTO_{20}} \cdot ART_{MOSTO_{20}}) \end{aligned} \quad (82)$$

$$\dot{V}_{MOSTO} = 185000 \frac{m^3}{safra} \cdot \frac{safra}{167dias} \cdot \frac{dia}{24.3600s} \cdot \frac{10^3 l}{m^3} = 12,82 \frac{l \text{ etanol}}{s} \quad (83)$$

Balanço de energia:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{LICOR_{19}} \cdot h_{LICOR_{19}} + \dot{m}_{MOSTO_{20}} \cdot h_{MOSTO_{20}} + \dot{m}_{VAPOR_{FERM.+DEST.}} \cdot (h_6 - h_7) \quad (84) \\ & = \dot{m}_{ETANOL_{21}} \cdot h_{ETANOL_{21}} + \dot{m}_{VINHAÇA_{22}} \cdot h_{VINHAÇA_{22}} \end{aligned}$$

Balço de exergia:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{LICOR_{19}} \cdot b_{LICOR_{19}} + \dot{m}_{MOSTO_{20}} \cdot b_{MOSTO_{20}} + \dot{m}_{VAPOR_{FERM.+DEST.}} \cdot (b_6 - b_7) \quad (85) \\ & - \dot{m}_{ETANOL_{21}} \cdot b_{ETANOL_{21}} - \dot{m}_{VINHAÇA_{22}} \cdot b_{VINHAÇA_{22}} = \dot{B}_{DEST. FER.M. DEST.} \end{aligned}$$

Balço de custo:

6.5.1.12 EXTRAÇÃO DO CALDO

Para que se possa obter o custo do bagaço da cana-de-açúcar é necessário simular o processo de extração do caldo bruto a partir da cana-de-açúcar. Assim, na entrada do processo tem-se a cana de custo conhecido e na saída o bagaço e o caldo bruto (Figura 18).

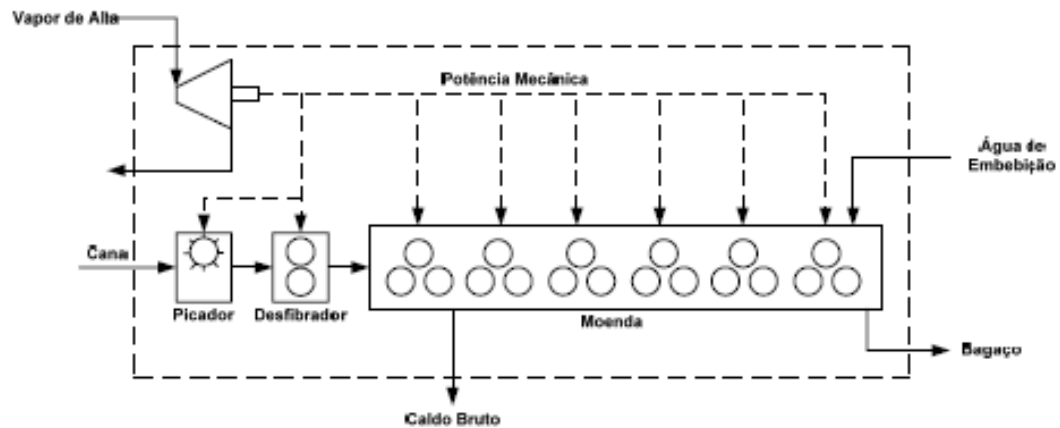


Figura 18 - Fluxograma de extração do caldo (PELLEGRINI, 2009)

Balço de massa:

$$\dot{m}_{CANA} + \dot{m}_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} = \dot{m}_{CALDO} + \dot{m}_{BAGAÇO} \quad (86)$$

$$\frac{\dot{m}_{BAGAÇO}}{\dot{m}_{CANA}} = 0,28 \quad (87)$$

$$\dot{m}_{FIBRA \text{ CANA}} = 0,12 \cdot \dot{m}_{CANA} \quad (88)$$

$$\dot{m}_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} = 2 * \dot{m}_{FIBRA \text{ CANA}} \quad (89)$$

Balanco de energia:

Foi utilizado o parâmetro de referência de 15 kWh/ton cana (PELLEGRINI, 2009) para o acionamento da moenda.

Balanco de exergia:

$$\dot{m}_{CANA} \cdot b_{CANA} + \dot{m}_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} \cdot b_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} + \frac{\dot{W}_{MOENDA}}{\eta_{MEC}} \quad (90)$$

$$- \dot{m}_{CALDO} \cdot b_{CALDO} - \dot{m}_{BAGAÇO} \cdot b_{BAGAÇO} = \dot{B}_{DEST. \text{ EXTRAÇÃO}}$$

Para a exergia de alguns componentes da extração foram utilizados dados de (PELLEGRINI, 2009).

Tabela 5 - Exergia de alguns componentes utilizados

Exergia dos Componentes	kJ/kg
Água embebição	50
Cana-de-açúcar	5614
Bagaço	9892
Caldo	3154

Balanco de custo:

$$\dot{m}_{CANA} \cdot b_{CANA} \cdot c_{CANA} + \dot{m}_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} \cdot b_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} \cdot c_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} \quad (91)$$

$$+ (\dot{W}_{MOENDA}/\eta_{MEC}) \cdot c_{ELETRIC} = \dot{m}_{CALDO} \cdot b_{CALDO} \cdot c_{CALDO}$$

$$+ \dot{m}_{BAGAÇO} \cdot b_{BAGAÇO} \cdot c_{BAGAÇO}$$

Como dois fluxos deixam o volume de controle (bagaço e caldo), utilizando o critério de igualdade seus custos serão equivalentes.

$$c_{CALDO} = c_{BAGAÇO} \quad (92)$$

Como compatibilização de variáveis, o custo exergético do bagaço na extração e na entrada do reator é o mesmo, assim como o custo mássico da água de embebição e na entrada do primeiro tanque de mistura.

$$c_{BAGAÇO} = c_9 \quad (93)$$

$$b_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} \cdot c_{H_2O \text{ EMBEBIÇÃO}} = b_1 \cdot c_1 \quad (94)$$

Assim fica como parâmetro que deve ser alimentado ao modelo o preço da cana-de-açúcar. Os valores serão apresentados quando da resposta às simulações.

6.5.1.13 HIPÓTESES ADICIONAIS QUANTO AS ETAPAS QUE COMPLEMENTAM A MODELAGEM

Para que a modelagem se encaixasse dentro de uma proposta de aumento da produtividade de uma usina tradicional foram necessárias algumas hipóteses que integrassem a proposta de produção por hidrólise com o arranjo de cogeração e os processos de produção via rota tradicional. Para isso alguns dados de produção como a utilização de vapor e potência para os processos e exergia do mosto enviado para a fermentação do álcool foram extraídos de (PELLEGRINI, 2009) para que a modelagem apresentasse coerência quanto aos resultados finais obtidos (Tabela 6). De certo estes valores não seriam os ideais a serem utilizados de base, já que a proposta é otimizar a produção de etanol, e por conta disso foram utilizados dados de entrada de produção de uma destilaria padrão. Porém a escassez de trabalhos com o nível de detalhamento apresentado em sua tese de doutoramento, mas aplicado para destilarias, implicaria na necessidade de uma simulação com parâmetros de produção totalmente diferentes, o que levaria a uma complexidade e por consequência extensão ao escopo do trabalho à níveis não condizentes com a proposta de um estudo simplificado que um trabalho de formatura deveria ser. Assim, optou-se por seguir a análise com os dados apresentados em (PELLEGRINI, 2009), utilizando os seguintes dados (Tabela 6):

Tabela 6 - Dados extraídos de uma planta tradicional

Dados Complementares Extraídos	
Geração de Vapor (kg/ton cana)	507
Consumo de Vapor em Processos (kg/ton cana)	490
Exergia Mosto (kJ/kg)	3247

A partir da quantidade de vapor utilizada nos processos tradicionais acrescida da quantidade de vapor utilizada nos processos de hidrólise foi possível obter o custo do vapor através do balanço de custo na caldeira. é importante notar que independentemente do critério adotado para alocação (igualdade ou extração) o resultado é o mesmo.

$$\dot{m}_{VAPOR\ TOTAL} \cdot b_6 \cdot c_6 = \dot{m}_{BAGAÇO} \cdot b_{BAGAÇO} \cdot c_{BAGAÇO} \cdot (1 - excesso_{BAG.}) \quad (95)$$

Assim, foi possível estimar a quantidade de vapor que foi enviada às turbinas para geração de energia elétrica, e portanto estimar o custo da eletricidade.

$$\dot{m}_{VAPOR\ TURBINA} \cdot b_6 \cdot c_6 = \dot{m}_{VAPOR\ TURBINA} \cdot b_7 \cdot c_7 + \dot{W}_{ELETRICO\ TOTAL} \cdot c_{eletricidade} \quad (96)$$

Sendo coerente com a alocação de custos para os processos, saem dois produtos da turbina (potência elétrica e vapor de baixa) e portanto, pelo critério de igualdade, seus custos são equivalentes.

$$c_7 = c_{eletricidade} \quad (97)$$

7 ANÁLISE ECONÔMICA DOS EQUIPAMENTOS

A determinação do custo de cada equipamento envolvido no processo foi feita através da consulta a diversos autores (SEIDER, SEADER, & LEWIN, 1999), (BIEGLER, GROSSMANN, & WESTERBERG, 1997), (COUPER, PENNEY, FAIR, & WALAS, 2005), (PETERS, TIMMERHAUS, & WEST, 2003), (BOEHM, 1987), escolhendo posteriormente um método conveniente que engloba características que tornar sua metodologia de cálculo bastante simples, porém com rigor necessário e suficiente à produzir valores aceitáveis dada a proposta de análise.

7.1 TROCADORES DE CALOR

A seguinte relação é proposta para a determinação do custo de trocadores de calor (BIEGLER, GROSSMANN, & WESTERBERG, 1997):

Dado o cálculo do coeficiente global de troca de calor entre os fluídos, a adoção de qual fluxo circulará por fora e qual circulará por dentro e a diferença média logarítmica de temperaturas pode-se calcular a área de troca necessária.

$$A_{TROC} = \frac{Q}{U * \Delta T_{ln}} \quad (98)$$

Tal metodologia é aplicada para a estimativa de custos utilizando correlações não iterativas (GUTHRIE & GRACE, 1969). Para isso são definidos os fatores de material (F_m), pressão (F_p) e arranjo (F_d) de Guthrie.

Para trocadores de calor em tubos em U, pressões de até 10 bar e de aço carbono define-se os seguintes valores para os fatores:

$$\begin{cases} F_m = 1 \\ F_p = 0 \\ F_d = 0,85 \end{cases} \quad (99)$$

$$MPF = F_m * (F_p + F_d) = 0,85 \quad (100)$$

Como o crescimento do custo de um equipamento é em geral descrito por uma função não linear, o autor aproxima o comportamento do equipamento com um expressão exponencial.

$$C = C_0 * \left(\frac{S}{S_0}\right)^\alpha \quad (101)$$

Os valores de C_0 , S_0 e α para trocadores de calor casco e tubo variam com o range de S . Dessa forma, a relação segue a seguinte expressão:

$$\begin{cases} S [ft^2] = [100; 10^4] \Rightarrow C_0 = 5 * 10^3 US\$, S_0 = 400, \alpha = 0,65 \\ S [ft^2] = [2; 100] \Rightarrow C_0 = 0,3 * 10^3 US\$, S_0 = 5,5, \alpha = 0,024 \end{cases} \quad (102)$$

Para acomodar um número sem fim de custos diretos e indiretos associados ao custo do equipamento, Guthrie propõe a adoção de um coeficiente modular em função do custo C (Tabela 7).

Tabela 7 - Correção de custos para trocadores de calor

MF	So = 400	So = 5,5
Até \$200.000	3,29	1,83
\$200.000 - \$400.000	3,18	1,83
\$400.000 - \$600.000	3,14	1,83
\$600.000 - \$800.000	3,12	1,83
\$800.000 - \$1.000.000	3,09	1,83

Como a metodologia foi desenvolvida em termos de valores de 1968 utiliza-se um fator de correção que leva em conta a inflação do período:

$$UF = \frac{\text{valor da tabela presente}}{\text{valor da tabela de base}} = \frac{642 \text{ (CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE, 2009)}}{115} \quad (103)$$

Assim o custo total do equipamento é dado por:

$$C_{T.C} = 1,25 * UF * C * (MPF + MF - 1) \quad (104)$$

Onde o fator “1,25” é a correção sugerida pelo autor para contingências devido a simplicidade do método e a não determinação de maneira precisa dos custos de capital.

Desta forma:

$$C_{T.c} = \frac{C_{T.c}}{\text{tempo operação}} \quad (105)$$

$$\text{tempo operação} = \frac{167 \text{ dias}}{\text{safra}} \times \frac{24.3600 \text{ s}}{\text{dia}} \quad (106)$$

7.2 TANQUES DE MISTURA

A seguinte relação é proposta para a determinação do custo de tanques destinados a mistura de componentes (BIEGLER, GROSSMANN, & WESTERBERG, 1997):

Através da hipótese de tempo de detenção máximo de 5min no tanque é possível calcular o volume máximo através dos fluxos que deixam o tanque e de suas propriedades.

$$V_{TANQUE} = \frac{2 * (\dot{m}_{FLUXO} * (5 * 60))}{\rho_{FLUXO}} \quad (107)$$

Os fatores de material (F_m), pressão (F_p) e arranjo (F_d) de Guthrie para tanques de mistura para processos de aquecimento, pressões de até 35 bar e de aço carbono são:

$$\begin{cases} F_m = 0 \\ F_p = 0 \\ F_d = 1 \end{cases} \quad (108)$$

$$MPF = F_m + F_p + F_d = 1 \quad (109)$$

O autor recomenda a hipótese de manutenção da relação $L/D = 4$ e tanques de fabricação vertical.

$$C = C_0 * \left(\frac{L}{L_0}\right)^\alpha * \left(\frac{D}{D_0}\right)^\beta \quad (110)$$

Os valores utilizados são $C_0 = 1000$ \$, $L_0 = 4$ ft, $D_0 = 3$ ft, $\alpha = 0,81$ e $\beta = 1,05$.

Tabela 8 - Correção de custos para tanques de mistura

MF	Lo = 4 e Do = 3
Até \$200.000	4,32
\$200.000 - \$400.000	4,12
\$400.000 - \$600.000	4,07
\$600.000 - \$800.000	4,06
\$800.000 - \$1.000.000	4,02

Assim o custo total do equipamento é dado por:

$$C_{T.M} = 1,25 * UF * C * (MPF + MF - 1) \quad (111)$$

$$C_{T.M} = \frac{C_{T.M}}{\text{tempo operação}} \quad (112)$$

7.3 BOMBA

A seguinte relação é proposta para a determinação do custo de bombas (BIEGLER, GROSSMANN, & WESTERBERG, 1997):

Através da potência da bomba necessária para elevação da pressão da mistura é possível calcular o custo da bomba.

Os fatores de material (F_m), e operação (F_o) de Guthrie para bombas com rotor de inox e com condições operacionais máximas de 35 bar e 120°C são:

$$\begin{cases} F_m = 1,93 \\ F_o = 1,5 \end{cases} \quad (113)$$

$$MPF = F_m * F_o = 2,895 \quad (114)$$

$$C = C_0 * \left(\frac{S}{S_0}\right)^\alpha \quad (115)$$

Os valores de C_0 , S_0 e α para bombas variam com o range de S . Dessa forma, a relação segue a seguinte expressão:

$$S = V * \Delta p \quad (116)$$

$$\begin{cases} S [gpm * psi] = [100; 2 * 10^3] \Rightarrow C_0 = 0,39 * 10^3 US\$, S_0 = 10, \alpha = 0,17 \\ S [gpm * psi] = [2 * 10^3; 2 * 10^4] \Rightarrow C_0 = 0,65 * 10^3 US\$, S_0 = 2 * 10^3 , \alpha = 0,36 \\ S [gpm * psi] = [2 * 10^4; 2 * 10^5] \Rightarrow C_0 = 1,5 * 10^3 US\$, S_0 = 2 * 10^4 , \alpha = 0,64 \end{cases} \quad (117)$$

Tabela 9 - Correção de custos para bombas

MF	So = q.q.
Até \$200.000	3,38
\$200.000 - \$400.000	3,28
\$400.000 - \$600.000	3,24
\$600.000 - \$800.000	3,23
\$800.000 - \$1.000.000	3,2

Assim o custo total do equipamento é dado por:

$$C_{BOMBA} = 1,25 * UF * C * (MPF + MF - 1) \quad (118)$$

$$C_{BOMBA} = \frac{C_{T.M}}{\text{tempo operação}} \quad (119)$$

7.4 REATOR

A seguinte relação é proposta para a determinação do custo de reatores químicos (BIEGLER, GROSSMANN, & WESTERBERG, 1997):

A partir de um tempo de detenção do fluxo no reator, o valor do fluxo molar e de sua densidade em condições padrões (1atm e 273K) pode-se determinar o volume do reator.

$$S = \frac{1}{\zeta} = \frac{\mu_{MOLAR}}{\rho_{MOLAR} * V_{CATALISADOR}} \quad (120)$$

$$V_{REATOR} = \frac{V_{CATALISADOR}}{1 - \varepsilon} \quad (121)$$

Onde ε é a fração de gases no catalisador, tipicamente assumido como 50%.

Assim $V_{REATOR} = 2 * V_{CATALISADOR}$.

Desta forma, dependendo das condições do reator a modelagem pode ser feita como um vaso de pressão, trocador de calor ou tanque de armazenamento. No caso optou-se pela modelagem como um tanque.

Assim, de modo análogo os fatores de material (F_m), pressão (F_p) e arranjo (F_d) de Guthrie para tanques de mistura para processos de aquecimento, pressões de até 35 bar e de aço carbono são:

$$\begin{cases} F_m = 0 \\ F_p = 0 \\ F_d = 1 \end{cases} \quad (122)$$

$$MPF = F_m + F_p + F_d = 1 \quad (123)$$

O autor recomenda a hipótese de manutenção da relação $L/D = 4$ e tanques de fabricação vertical.

$$C = C_0 * \left(\frac{L}{L_0}\right)^\alpha * \left(\frac{D}{D_0}\right)^\beta \quad (124)$$

Os valores utilizados são $C_0 = 1000$ \$, $L_0 = 4$ ft, $D_0 = 3$ ft, $\alpha = 0,81$ e $\beta = 1,05$.

Tabela 10 - Correção de custos para o reator

MF	Lo = 4 e Do = 3
Até \$200.000	4,32
\$200.000 - \$400.000	4,12
\$400.000 - \$600.000	4,07
\$600.000 - \$800.000	4,06
\$800.000 - \$1.000.000	4,02

Assim o custo total do equipamento é dado por:

$$C_{REATOR} = 1,25 * UF * C * (MPF + MF - 1) \quad (125)$$

$$C_{REATOR} \cdot = \frac{C_{REATOR}}{\text{tempo operação}} \quad (126)$$

7.5 COLUNA DE DESTILAÇÃO

O custo da coluna de destilação foi admitido nulo, já que não se trata de um novo equipamento que deverá ser adquirido para que a alternativa seja implementada, dado que o fluxo da hidrólise é diluído pelo fluxo do mosto proveniente da rota tradicional

8 RESULTADO DAS SIMULAÇÕES

8.1 EQUIPAMENTOS

Aplicando-se a metodologia descrita para cada equipamento necessário à modelagem dos processos chegou-se aos seguintes resultados:

Tabela 11 - Resultado do custo dos equipamentos

Equipamentos	Custo total (USD)	Custo amortizado (USD/s)
$\dot{C}_{TOA/E}$	389.054	0,02696
$\dot{C}_{TOE/AC}$	12.906	0,02696
\dot{C}_{BOMBA}	314.847	0,02182
\dot{C}_{TC}	6.874	0,00048
\dot{C}_{REATOR}	1.778.000	0,12320
$\dot{C}_{VÁLVULA}$	385.266	0,02667
$\dot{C}_{TO. EREC/E}$	339.436	0,02352
$\dot{C}_{TQ. DESSUPER/E}$	339.436	0,02352
$\dot{C}_{TQ. SEPARAÇÃO}$	156.980	0,00971

É importante observar que para verificação da implementação da nova rota de produção os custos contabilizados aos equipamentos foram apenas aqueles cujo o equipamento teve que ser adquirido, acarretando portanto maiores custos de produção dado o não aproveitamento da infra-estrutura anterior. Já para as etapas que utilizavam equipamentos provenientes da rota tradicional, como por exemplo a coluna de destilação e o tanque de fermentação ou mesmo a turbina e a caldeira do arranjo de cogeração foram atribuídos custos nulos, já que estes custos já estão embutidos no custo final do álcool de rota tradicional.

8.2 PROCESSOS

Os dados serão apresentados em formato de tabelas visando facilitar a correspondência entre número no fluxograma proposto (Figura 11) e os valores obtidos na simulação.

Serão apresentados em seqüência os valores dos fluxos mássicos determinados através dos balanços de massa e das relações de compatibilidade entre as variáveis no processo, a exergia destruída em cada volume de controle, os custos obtidos em base exergética, os custos obtidos em base mássica e por fim os custos por litro de álcool produzido.

Os valores dos fluxos mássicos são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 12 - Resultado do fluxo de massas em cada ponto do modelo

Ponto do sistema	Fluxo de massa (kg/s)
1	11,64
2	34,93
3	46,57
4	46,58
5	45,58
6	45,52
7	45,52
8	46,58
9	7,76
10	64,32
11	47,91
12	34,59
13	47,91
14	34,59
15	0,03
16	0,08
17	13,32
18	0,02
19	13,30
20	169,60
21	11,07
22	171,80

Tendo posse da exergia específica de cada fluxo que envolve os processos produtivos, é possível determinar o grau de irreversibilidade de cada um dos processos independentemente. Assim, tal avaliação será realizada através da exergia destruída em cada volume de controle.

Os valores de exergia destruída são apresentados a seguir:

Tabela 13 - Resultado da exergia destruída em cada volume de controle

Equipamentos	Exergia Destruída (kJ)	Contribuição Individual (%)
$\dot{B}_{DESTRUIDA\ TQ\ A/E}$	$\sim 0 (10^{-5})$	0,00%
$\dot{B}_{DESTRUIDA\ TQ\ E/AC}$	1,48	0,00%
$\dot{B}_{DESTRUIDA\ BOMBA}$	329,40	0,05%
$\dot{B}_{DESTRUIDA\ TC}$	49.620,00	6,87%
$\dot{B}_{DESTRUIDA\ REATOR}$	27.591,00	3,82%
$\dot{B}_{DESTRUIDA\ VÁLVULA}$	37.578,00	5,20%
$\dot{B}_{DESTR.TQ. EREC/E}$	59.037,00	8,17%
$\dot{B}_{DESTR. TQ. SEPARAÇÃO}$	$\sim 0 (10^{-5})$	0,00%
$\dot{B}_{DESTR. FERM. DEST.}$	548.538,00	75,90%

Para a determinação dos custos em base exergética associados aos fluxos do modelo foi necessário alimentar a programação com alguns parâmetros de entrada (Tabela 14), como o custo da tonelada de cana-de-açúcar quando da entrega em esteira e do ART pago ao produtor (CONSECANA, 2009), que por hipótese foi assumido se tratar do custo do ART obtido do mosto, preço médio da água tratada (SEIDER, SEADER, & LEWIN, 1999) e preço do ácido sulfúrico à 98% (QUIMIBRAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS S/A, 2009).

Tabela 14 - Custo dos insumos utilizados na simulação

Insumos	Preço (R\$/kg)	Preço (USD/kg)
Cana-de-açúcar	0,034	0,0170
ART (mosto)	0,300	0,150
Água tratada	-	0,0001321
Ácido Sulfúrico 98%	5,474	2,737
Dólar		2

Os valores de custo em base exergética são apresentados a seguir:

Tabela 15 - Resultado dos custos em base exergética

Ponto do sistema	Custo exergético (USD/kJ)
1	0,0000026
2	0,0328300
3	0,0006991
4	0,0007004
5	0,0007055
6	0,0000204
7	0,0000204
8	0,0001526
9	0,0000029
10	0,0001036
11	0,0001036
12	0,0328300
13	0,0016480
14	0,0020700
15	0,0273800
16	0,0000000
17	0,0020700
18	0,0211600
19	0,0021160
20	0,0000059
21	0,0273800
22	0,0000000

Assim, é possível através da seguinte relação determinar o custo dos fluxos em base mássica:

$$C_{i_{MASSICA}} = c_i * b_i \quad (127)$$

Os valores de custo em base mássica são apresentados a seguir:

Tabela 16 - Resultado dos custos em base mássica

Ponto do sistema	Custo mássico (USD/kg)
1	0,0001321
2	0,4056000
3	0,3048000
4	0,3054000
5	0,3058000
6	0,0127700
7	0,0005982
8	0,3177000
9	0,0289100
10	0,7175000
11	0,2198000
12	0,4056000
13	0,2204000
14	0,2913000
15	0,3382000
16	0,0000000
17	0,0364800
18	0,0373000
19	0,0373000
20	0,0191500
21	0,3382000
22	0,0000000

Porém, mais importante que o custo por unidade do respectivo fluxo é o custo do fluxo por litro de etanol produzido. A relação de conversão desejada é apresentada a seguir:

$$\frac{Custo_i}{l\ etanol} = C_{i_{MASSICA}} * \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{21} * v_{21}} \quad (128)$$

Os valores de custo em base mássica por litro de álcool produzido são apresentados a seguir:

Tabela 17 - Resultado dos custos de produção por litro de etanol produzido

Ponto do sistema	Custo/litro de álcool produzido (USD/l álcool)
1	0,0001023
2	0,9432000
3	0,9451000
4	0,9469000
5	0,9484000
6	0,0387100
7	0,0018130
8	0,9853000
9	0,0149400
10	0,3072000
11	0,7012000
12	0,4189000
13	0,7030000
14	0,6706000
15	0,0078660
16	0,0000000
17	0,0323600
18	0,0000591
19	0,0330300
20	0,2162000
21	0,2492000
22	0,0000000

9 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tendo posse dos valores obtidos na simulação é possível realizar as análises da proposta de produção alternativa via hidrólise ácida.

O volume do fluxo de número 21, que representa a quantidade de etanol produzida, indicou valores de produção de 108,4 l etanol / ton cana. Dado que a produtividade da destilaria via rota de produção tradicional é de 92,5 l etanol / ton cana, a implementação do processo de hidrólise do bagaço excedente promoveu um crescimento de quase 18% na produtividade. Porém, dado que parte do etanol utilizado como solvente no processo de pré-tratamento e no reator não é recuperado nas colunas de destilação, é necessário realimentar o processo com uma proporção de $(1-\eta_{RECUPERAÇÃO DESTILAÇÃO})$ de modo que parte do incremento de produção é reduzido. Assim o rendimento útil do processo passa para valores de 104,9 l etanol / ton cana, o que representa um incremento real de quase 14%.

Tais valores foram obtidos utilizando como pressuposto que os microorganismos utilizados na fermentação eram apenas capazes de fermentar as hexoses e, portanto, ao invés de alterar o rendimento da fermentação, fato que prejudicaria os resultados do álcool da rota tradicional, foi reduzido o rendimento na sacarificação, contabilizando um teor de pentoses virtualmente nulo e, portanto, proporcional apenas ao teor de hexoses no bagaço. Vale ressaltar que, além da hipótese de conversibilidade nula de pentoses em açúcares fermentáveis, o rendimento de sacarificação encontra-se em valores da ordem de 80%, fatores estes que possibilitam ainda bastante espaço para o desenvolvimento destas duas otimizações, promovendo aumentos substanciais no rendimento da produção de etanol, já que quase 38% de todos os açúcares contidos no bagaço são do tipo pentose.

Em termos energéticos o acréscimo do número de processos traz como consequência maior demanda por vapor utilizado em cada etapa da cadeia. Considerando a demanda de vapor de 490 kg / ton cana da rota tradicional (PELLEGRINI, 2009) o incremento devido ao aumento do volume na fermentação, recuperação do etanol utilizado como solvente e o aquecimento da mistura no trocador de calor causam um impacto de mais de 110% na demanda por vapor. Tal

fato se deve devido principalmente ao trocador de calor responsável por elevar a temperatura da mistura a níveis bastante elevados das condições adequadas para o reator e também, mas de forma secundária, da necessidade de se recuperar o etanol através de uma coluna de destilação, sendo portanto necessária sua elevação de temperatura até pelo menos ao estado de saturação. Esse aumento da demanda de vapor é um parâmetro crítico pois seu aumento acarreta na necessidade de maior destino do bagaço excedente à caldeira, de modo que reduziria a parcela enviada à produção por hidrólise, comprometendo a viabilidade técnica da alternativa. Assim, para que o processo de união entre a usina tradicional e a planta de produção por hidrólise seja adequado faz-se necessária a utilização de equipamentos mais eficientes tanto nos processos, mas principalmente de configurações mais integradas de cogeração, como plantas que trabalhem com níveis mais elevados de pressão ou métodos de gaseificação do bagaço, aumentando assim, de forma substancial, a qualidade do vapor para os processos e reduzindo, por consequência, a necessidade de destino de bagaço para as caldeiras, promovendo maior excedente que pode ser destinado à planta de produção por hidrólise.

Em termos de custo, valores de 0,2485 USD/l etanol foram obtidos na saída do último volume de controle. Porém, tal valor leva em conta apenas os custos associados à parcela de produção simulada no modelo, negligenciando o incremento de custos da rota tradicional e, ao mesmo tempo, diluindo os custos de produção de hidrólise pela parcela de etanol produzido do fluxo de mosto. Sendo assim, é mais interessante levantar seu custo através dos custos de produção dos equipamentos que viabilizaram a alternativa da hidrólise e de todos os insumos utilizados, independentemente se no processo tradicional ou por hidrólise. Assim, é proposto que o custo de produção do etanol seja função do custo da cana-de-açúcar, eletricidade, vapor, investimentos em novos equipamentos e do próprio etanol utilizado como reposição do solvente. Todos estes custos são explicitados por litro de etanol produzido no final da rota. Aplicando essa metodologia de alocação de custos obtém-se um valor de 0,4009 USD/l etanol.

$$C_{ETANOL} \left[\frac{USD}{l \text{ etanol}} \right] = C_{CANA} + C_{ELETRICIDADE} + C_{VAPOR} + C_{EQUIP.} + C_{ETANOL \text{ REPOSIÇÃO}} \quad (129)$$

Analisando comparativamente com os custos do etanol produzido de diversas culturas apresentados na (Figura 9), os valores obtidos mostram-se bastante animadores, já que quando da produção da análise da figura o custo do etanol produzido pela rota de hidrólise situava-se em valores de 0,79 - 1,19 USD/l etanol e o custo para a rota tradicional situava-se em valores de 0,25 - 0,37 USD/l etanol, e portanto não muito distantes do obtido na simulação. Porém, algumas análises podem ser feitas através de algumas hipóteses:

Admitindo como custo de produção o valor do centro do intervalo (0,31 USD/l etanol) e um rendimento como o da destilaria inicialmente de 92,5 l etanol/ton cana, obtém-se de maneira bastante simplista um custo total de produção de 57,4 miUSD. Já para a alternativa proposta (0,4009 USD/l etanol e 104,9 l etanol/ton cana) obtém-se um custo de 84,10 miUSD. Assim, é possível obter um ponto de equilíbrio de preço, ponto este também conhecido como "break-even" onde independentemente da forma utilizada para produção a receita seria a mesma. Tal ponto é caracterizado a um preço de venda de 1,08 USD, valor este bastante elevado comparado aos preços praticados nas redes de distribuição de combustíveis no Brasil.

Admitindo que o custo de 0,4009 USD/l etanol obtido é composto linearmente pela parcela de produção tradicional com custo dado pelo valor do centro do intervalo (0,31 USD/l etanol) é possível estimar o custo de produção por hidrólise através de uma proporcionalidade entre os volumes de cada rota.

$$C_{ETANOL} \left[\frac{USD}{l \text{ etanol}} \right] = 0,4009 \cdot \dot{V}_{ETANOL} = C_{ETANOL \text{ HIDRÓLISE}} \cdot \dot{V}_{HIDRÓLISE} + 0,31 \cdot \dot{V}_{MOSTO} \quad (130)$$

Assim, pode-se obter o valor de $C_{ETANOL \text{ HIDRÓLISE}} = 1,114 \text{ USD}$ para o custo do etanol proveniente da hidrólise. Recorrendo novamente à (Figura 9), constata-se que o custo associado a essa forma produtiva estava dentro do esperado, e portanto ainda bastante elevado.

Desta forma conclui-se o trabalho avaliando que a alternativa de rota de produção via hidrólise enzimática ainda apresenta limitações bastante severas no campo técnico, fator este que limita o desenvolvimento dessa alternativa mesmo em

escala laboratorial. Já para a hidrólise ácida, o trabalho provou que existem hoje técnicas que possibilitam a via alternativa quando combinadas com a rota de produção tradicional. Em termos de custo de produção, o custo associado apenas a parcela de produção via hidrólise remete a valores impraticáveis em termos de mercado e demanda nacional, principalmente no eixo dos principais produtores de etanol do país, fato este confirmado pelo elevado valor do ponto de equilíbrio entre a alternativa e ao já praticado. Porém, quando analisado o custo global da solução e o correspondente incremento de rendimento por tonelada de cana-de-açúcar processada, a alternativa pode representar uma maior flexibilização da capacidade de produção e venda de etanol, já que a usina estaria investindo tecnologicamente em um processo que certamente será melhorado em muito pouco tempo. Isto traria uma vantagem competitiva devido a sua maior capacidade já instalada, além da possibilidade de venda para o mercado externo visando mitigar o déficit momentâneo, já que os custos de produção de outros países são superiores, o que fatalmente acarreta em maior preço final na venda para o consumidor. Claro que esta hipótese pressupõe que as melhorias nos processos não acarretariam em mudanças substanciais na tecnologia, já que o investimento em equipamentos já estaria consolidado. Assim, trata-se de uma decisão estratégica da usina em se expor a uma nova tecnologia que possibilitaria alavancar seus ganhos, caso as melhorias fossem uma realidade, em oposição a uma situação onde todo o investimento poderia se tornar perdido caso as melhorias não produzissem nenhum ganho de custo de produção real ou que necessitassem de mudança em infraestrutura por exigência da evolução tecnológica.

10 BIBLIOGRAFIA

ABBOT, M. M., SMITH, J. M., & VAN NESS, H. C. (2001). *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. Boston: Mcgraw-Hill.

ALI, M., MARK, R., & DANIELS, J. S. (2006). Conditioning hemicelluloses hydrolyssates for fermentatio: effects of overliming ph on sugar and ethanol yields. *Process biochemistry* .

ANFAVEA. (2005-2009). *Anuário estatístico de vendas por combustível*. Acesso em 20 de Abril de 2009

ATALA, D. I., RIVERA, E. C., DIAS, M. O., & MACIEL FILHO, R. (28 de Novembro de 2008). Etanol de 2ª geração - Desafios para a Instrumentação e Automação. *Workshop Instrumentação e Automação Agrícola e Agroindustrial na Cadeia Cana-Etanol* .

BAUDEL, H. (2006). *Pré tratamento e Hidrólise*. São Paulo: Workshop Produção de Etanol.

BIEGLER, L. T., GROSSMANN, I. E., & WESTERBERG, A. W. (1997). *Systematic Methods of Chemical Process Design*. New Jersey: Prentice Hall.

BOEHM, R. F. (1987). *Design Analysis of Thermal Systems*. Wiley.

BOM, E. P., & FERRARA, M. A. (1996). *Bioethanol Production via Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Biomass*. Rio de Janeiro: UFRJ.

BUCKERIDGE, M. S., DOS SANTOS, W. D., & SOUZA, A. P. *As rotas para o etanol celulósico no Brasil*. SÃO PAULO.

CAMARGO, A. C. (1990). *Conservação de energia na indústria do açúcar e álcool*. São Paulo: IPT.

CANASAT. (2008). Acesso em 20 de Abril de 2009, disponível em <http://www.dsr.inpe.br/canasat>

CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE. (2009). Chemical Engineering Plant Index.

CHENG, K., CAI, B., ZHANG, J., LING, H., ZHOU, Y., GE, J., et al. (2008). Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysis for ethanol production by acid recovery process. *Biochemical engineering journal*, 38, 105-109.

CONSECANA. (2009). *UDOP - União dos produtores de bioenergia*. Acesso em 20 de Outubro de 2009, disponível em http://www.udop.com.br/cana/tabela_consecana_site.pdf

COPERSUCAR. (2009). Acesso em 10 de Maio de 2009, disponível em http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/cana_acucar.asp

CORAL, D. D., LORA, E. E., & ROCHA, M. H. (2008). *Rotas termoquímica e bioquímica para biocombustíveis: estado da-arte, oportunidades e desafios para o Brasil*. Itajubá: Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída Instituto de Engenharia Mecânica Universidade Federal de Itajubá.

COUPER, J. R., PENNEY, W. R., FAIR, J. R., & WALAS, S. M. (2005). *Chemical Process Equipment* (2ª edição ed.). Oxford: Elsevier.

DATAGRO. (2008). Acesso em 20 de Abril de 2009, disponível em <http://www.datagro.com.br>

DEDINI INDUSTRIAS DE BASE. (2007). *Produção de Álcool a partir do Bagaço – O processo DHR – Dedini Hidrólise Rápida*. Acesso em 20 de agosto de 2009, disponível em <http://www.bioetanol.org.br/hotsite//arquivo/editor/file/Presentation%20-%20Paulo%20Soares.pdf>

DOS SANTOS, W., L., F. D., NAKAMURA, C. V., MOURÃO, K. S., MANGOLIN, C. A., & FERRARESE-FILHO, O. (2008). Soybean (glycine max) root lignification induced by ferulic acid. The possible mode of action. *Journal of chemical ecology*.

FERNANDES, A. C. (2003). *Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar*. Piracicaba: Stab e Eme.

FINGUERUT, J. (14 de Dezembro de 2006). Workshop de Hidrólise de Bagaço e Palha de Cana para Produção de Etanol. *CTC – Centro de Tecnologia Canavieira*.

GMEHLING, J., ONKEN, U., & ARLT, W. (1981). *Vapor-liquid Equilibrium Data Collection - Aqueous-Organic Systems (Supplement I)*.

GOLDEMBERG, J. (2007). Ethanol for a Sustainable Energy Future. *Science*, 315, 818.

GUTHRIE, K., & GRACE, W. (1969). *Capital Cost Estimation*. Elsevier.

HINMAN, N., WRIGHT, J., HOAGLAND, W., & WYMAN, C. (1989). Xylose fermentation, an economic analysis. *applied biochemistry biotechnology*. *Applied Biochemistry Biotechnology*.

HUGOT, E. (1986). *Handbook of cane sugar engineering*. Amsterdã: Elsevier.

IBGE. (2008). *Mapeamento sistemático da terra*.

KLEIN, S. A. (2008). *Engineering equation solver (EES)*. F-CHART SOFTWARE.

LEAL, M. (2006). *O teor de energia da cana-de-açúcar*. SÃO PAULO.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. (2008). *Balanço energético nacional*.

MODESTO, M., ZEMP, R. J., & NEBRA, S. A. (2006). ethanol production from sugar cane comparasion of juice extrations systems mill and diffuser through exergetic cost analysis. *Proceedinds of 19th international conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems*, (pp. 739-747).

NASTARI, P. (2008). *Tendências de preços para açúcar e álcool no Brasil*.

NEBRA, S. A., & PARRA, M. I. (2005). The exergy of sucrose - water solutions: proposal of a calculation method. *Proceedings of the 18th international conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems*.

NETO, A. O. (2008). *Aspectos da extração de sacarose da cana-de-açúcar por difusão*. Sertãozinho.

NETO, A. O. (2008). *ASPECTOS DA EXTRAÇÃO DE SACAROSE DA CANA-DE-AÇÚCAR POR DIFUSÃO*. SERTÃOZINHO.

NEVES, M. F., CONEJERO, M. A., & AMARAL, R. O. (2009). *Estratégias para bioenergia da cana-de-açúcar*.

ODUM, E. (1971). *Fundamentals of ecology* (3RD EDITION ed.). Philadelphia: W. B. Saunders Company.

OLIVEIRA, M. D., & VASCONCELOS, Y. (2006). *Revolução no canavial: novas usinas, variedades produtivas e pesquisas genéticas são as soluções para aumentar a oferta de álcool*.

PAYNE, J. H. (1989). *Operações unitárias na produção de açúcar de cana*. São Paulo: Nobel.

PELLEGRINI, L. F. (2009). *Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade*. São Paulo.

PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., & WEST, R. E. (2003). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill.

PLANETA SUSTENTÁVEL. (2007). Acesso em 20 de Abril de 2009, disponível em http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/conteudo_250939.shtml

PORTAL G1 - GLOBO. (2009). Acesso em 20 de Abril de 2009, disponível em <http://g1.globo.com/Noticias/Mundo/0,,MUL63518-5602,00-CHINA+VAI+PLANTAR+CANADEACUCAR+E+SORGO+PARA+PRODUZIR+ETANOL.html>

QUIMIBRAS INDÚSTRIAS QUIMICAS S/A. (2009). *Cotação do Preço de Venda de Ácido Sulfúrico 98%*.

REVISTA EXAME. (20 de Abril de 2009). "Uma nova era para as montadoras". *EXAME*.

REVISTA MEIO FILTRANTE. (2009). Acesso em 01 de Junho de 2009, disponível em <http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=432>

RODRIGUES, F. D. (2007). *Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana*. Campinas: Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de pós-graduação da Universidade Estadual de Campinas.

RODRIGUES, F., & GUIRARDELLO, R. (2008). Evaluation of a sugarcane bagasse acid hydrolysis technology. *Chemical Engineering & Technology*, 31, 883-892.

ROSSELL, C. E. (2008). *Fermentação alcoólica do licor resultante da hidrólise*. Campinas: Grupo Energia – Projeto Etanol, Universidade de Campinas - UNICAMP.

ROSSELL, C. E., & SOARES, P. A. (2009). *Conversão da Celulose pela Tecnologia Organosolv* (Vol. 3). São Paulo: Naippe.

SEEMANN, F. (2003). Energy reduction in distillation for bioethanol plants. *International sugar journal*, 420-423.

SEIDER, W. D., SEADER, J. D., & LEWIN, D. R. (1999). *Process Design Principles - Synthesis, Analysis, and Evaluation* (3ª edição ed.). New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc.

SHAPOURI, H., DUFFIELD, J. A., & WANG, M. (2006). *The balance of corn ethanol*.

SMA ; SAA ; EMBRAPA. (2009). *Zoneamento das áreas de produção de cana-de-açúcar*. Secretaria do meio ambiente, secretaria da agricultura e abastecimento e mpresa brasileira de pesquisa agropecuária.

STARZAK, M., & PEACOCK, S. D. (1997). Water Activity Coefficient In Aqueous Solutions of Sucrose. *Comprehensive Data Analysis*, pp. 380-387.

SZARGUT, J., MORRIS, D. R., & STEWARD, F. R. (1988). *Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes*. New York: Hemisphere Publishing Corporation.

TSATSARONIS, G. (1993). Thermoeconomic analysis and optimization of energy systems. *Progress in energy and combustion science*, 227-257.

VAN WYLER, G. J., SONNTAG, R. E., & BORGNAKKE, C. (2003). *Fundamentos da termodinâmica*. Edgard Blucher Ltda.

WORLDWATCH INSTITUTE. (Junho de 2006). Acesso em 22 de Março de 2009, disponível em http://www.worldwatch.org/system/files/EBF008_1.pdf

APENDICE A – ROTINA EES HIDRÓLISE ÁCIDA

"-----BALANÇO DE MASSA, ENERGIA, EXERGIA E CUSTO IMPLEMENTADOS-----"

" _____FUNÇÕES AUXILIARES_____ "

"Solucoes agua-etanol"

```
FUNCTION hae(yetanol;Tm;pm)
hagua:= Enthalpy(Water;T=Tm;P=pm)
hetanol:=Enthalpy(Ethanol;T=Tm;P=pm)
a0:=-3,63868*(10^5)+1,83829*(10^3)*(Tm+273)-2,32763*(Tm+273)^2
a05:=9,25982*(10^5)-4,8358*(10^3)*(Tm+273)+6,37228*(Tm+273)^2
a15:=-14,04894*(10^5)+7,5166*(10^3)*(Tm+273)-10,1128*(Tm+273)^2
a25:=10,91318*(10^5)-5,89498*(10^3)*(Tm+273)+7,98868*(Tm+273)^2
a45:=-2,7998*(10^5)+1,50557*(10^3)*(Tm+273)-2,03127*(Tm+273)^2
he:=yetanol*(1-
yetanol)*(a0+a05*yetanol^0,5+a15*yetanol^1,5+a25*yetanol^2,5+a45*yetanol^4,5)
h:=(1-yetanol)*hagua+yetanol*hetanol+he
hae:=h
END
```

```
FUNCTION sae(yetanol;Tm;pm)
sagua:= Entropy(Water;T=Tm;P=pm)
setanol:=Entropy(Ethanol;T=Tm;P=pm)
R:=R#
s:=(1-yetanol)*sagua+yetanol*setanol +R*(1-yetanol)*ln(1-yetanol)+R*yetanol*ln(yetanol)
sae:=s
END
```

```
FUNCTION be(Tm;pm)
T0:=25
p0:=100
h0:=Enthalpy(Ethanol;T=T0;P=p0)
s0:=Entropy(Ethanol;T=T0;P=p0)
h:=Enthalpy(Ethanol;T=Tm;P=pm)
s:=Entropy(Ethanol;T=Tm;P=pm)
be:=h-h0-(T0+273)*(s-s0)
END
```

```
FUNCTION be_sat(xm;pm)
T0:=25
p0:=100
h0:=Enthalpy(Ethanol;T=T0;P=p0)
s0:=Entropy(Ethanol;T=T0;P=p0)
h:=Enthalpy(Ethanol;x=xm;P=pm)
s:=Entropy(Ethanol;x=xm;P=pm)
be_sat:=h-h0-(T0+273)*(s-s0)
END
```

```
FUNCTION bs(Tm;pm)
T0:=25
p0:=100
h0:=Enthalpy(Steam_IAPWS;T=T0;P=p0)
s0:=Entropy(Steam_IAPWS;T=T0;P=p0)
h:=Enthalpy(Steam_IAPWS;T=Tm;P=pm)
s:=Entropy(Steam_IAPWS;T=Tm;P=pm)
bs:=h-h0-(T0+273)*(s-s0)
END
```

```

FUNCTION bw(Tm;pm)
T0:=25
p0:=100
h0:=Enthalpy(Water;T=T0;P=p0)
s0:=Entropy(Water;T=T0;P=p0)
h:=Enthalpy(Water;T=Tm;P=pm)
s:=Entropy(Water;T=Tm;P=pm)
bw:=h-h0-(T0+273)*(s-s0)
END

```

```

FUNCTION bae(yetanol;h;Tm;pm)
T0:=25
p0:=100
h0:=hae(yetanol;T0;p0)
s0:=sae(yetanol;T0;p0)
s:=sae(yetanol;Tm;pm)
bae:=h-h0-(T0+273)*(s-s0)
END

```

"Solucoes agua-sacarose"

```

FUNCTION has(ysacarose;Tm;Pz)
hsol:=(4,1868-0,0297*ysacarose+4,6*(10^(-5))*ysacarose*Pz)*Tm+3,75*(10^(-5))*ysacarose*(Tm^2)
has:=hsol
END

```

```

FUNCTION sas(ysacarose;Tm;Pz)
ssol:=(4,1868-0,05018265*ysacarose+4,6*(10^(-5))*ysacarose*Pz)*ln((Tm+273)/298)+7,5*(10^(-5))*ysacarose*(Tm-25)
sas:=ssol
END

```

```

FUNCTION bas(h;s;h0;s0)
T0:=25
p0:=100
bas:=h-h0-(T0+273)*(s-s0)
END

```

"-----COGERAÇÃO-----"

"Custo do vapor de alta"

```

c[6]*(m_dot_vaporTOTAL+Aumento_vapor)*b[6]=c[9]*m_dotbagaco*(1-
excesso_bag)*bbagaco+C_dot_caldeira
C_dot_caldeira=0

```

```

Aumento_vapor=(m_dot[6]+m_dot_vapordestsolvente+m_dot_vapor_ferm*vdothidrolise/vdotetan
ol21)

```

"Custo da eletricidade"

```

c[7]*m_dot_vaporTOTAL*b[7]+celetricidade*potencia_total=c[6]*m_dot_vaporTURBINA*b[6]+C
_dot_turbina
C_dot_turbina=0

```

"-----EXTRAÇÃO-----"

$m_{\text{dot_cana}} + m_{\text{dot_agemb}} = m_{\text{dot_caldo}} + m_{\text{dot_bagaco}}$

$m_{\text{dot_bagaco}} / m_{\text{dot_cana}} = \text{cana_bagaco} / 1000$
 $m_{\text{dot_agemb}} = 2 * m_{\text{dot_fibracana}}$
 $m_{\text{dot_fibracana}} = \text{fibracana} * m_{\text{dot_cana}}$
 $\text{fibracana} = 0,12$
 $\text{rendextração} = 0,957$
 $\text{potmoenda} / m_{\text{dot_cana}} = 15 * 3600 \text{ [Ws/kg]} \text{ "15kWh/tc"}$
 $\text{eta_mec} = 0,9$

$m_{\text{dot_cana}} * b_{\text{cana}} + m_{\text{dot_agemb}} * b_{\text{agemb}} + (\text{potmoenda} / \text{eta_mec}) - m_{\text{dot_caldo}} * b_{\text{caldo}} - m_{\text{dot_bagaco}} * b_{\text{bagaco}} = B_{\text{dot_destruida_extração}}$

$b_{\text{agemb}} = 50$
 $b_{\text{cana}} = 5614 \text{ [kJ/kg]}$
 $b_{\text{bagaco}} = 9892 \text{ [kJ/kg]}$
 $b_{\text{caldo}} = 3154 \text{ [kJ/kg]}$

$\text{poteleomoenda} = \text{potmoenda} / \text{eta_mec}$
 $m_{\text{dot_cana}} * b_{\text{cana}} * c_{\text{cana}} + m_{\text{dot_agemb}} * b_{\text{agemb}} * c_{\text{agemb}} + \text{poteleomoenda} * \text{celetricidade} = m_{\text{dot_caldo}} * b_{\text{caldo}} * c_{\text{caldo}} + m_{\text{dot_bagaco}} * b_{\text{bagaco}} * c_{\text{bagaco}}$

$c_{\text{caldo}} = c_{\text{bagaco}}$
 $c_{\text{bagaco}} = c[9]$
 $\text{dolar} = 2$
 $b_{\text{cana}} * c_{\text{cana}} = 34 / (1000 * \text{dolar}) \text{ "Preço da cana por Consecana"}$
 $b_{\text{agemb}} * c_{\text{agemb}} = 0,5 / (1000 * 3,785) \text{ "Preço da água tratada no Seider"}$
 $b[1] * c[1] = b_{\text{agemb}} * c_{\text{agemb}}$

$m_{\text{dot_vaporTOTAL}} / m_{\text{dot_cana}} = 0,507$

$\text{potencia_total} = \text{poteleomoenda}$
 $m_{\text{dot_vaporTURBINA}} = \text{porc} * m_{\text{dot_vaporTOTAL}}$
 $\text{porc} = 0,0335$

" _____ CUSTOS DOS EQUIPAMENTOS _____ "

"Custo do tanque de mistura água-etanol"

$ft_m = 0,305 \text{ "1ft=0,305m"}$
 $v[1] = \text{Volume(Water; T=T[1]; P=p[1])}$
 $v[2] = \text{Volume(Ethanol; x=0; P=p[2])}$
 $V_{\text{tq_ae_m}} = 2 * 5 * 60 * (m_{\text{dot}[1]} * v[1] + m_{\text{dot}[2]} * v[2]) \text{ "em m}^3\text{"}$
 $C_{0\text{tqae}} = 1000 \text{ [USD]}$
 $L_{0\text{tqae}} = 4 \text{ [ft]}$
 $D_{0\text{tqae}} = 3 \text{ [ft]}$
 $\text{alfatqae} = 0,81$
 $\text{betatqae} = 1,05$
 $V_{\text{tq_ae_ft}} = V_{\text{tq_ae_m}} * ((1/ft_m)^3) \text{ "em ft}^3\text{"}$
 $L_{\text{tqae}} = 4 * D_{\text{tqae}}$
 $((\pi) * (D_{\text{tqae}}^2)) * L_{\text{tqae}} / 4 = V_{\text{tq_ae_ft}}$
 $C_{\text{tqae}} = C_{0\text{tqae}} * ((L_{\text{tqae}} / L_{0\text{tqae}})^{\text{alfatqae}} * ((D_{\text{tqae}} / D_{0\text{tqae}})^{\text{betatqae}})$
 $MPF_{\text{tqae}} = 1$
 $MF_{\text{tqae}} = 4,32$
 $UF = 642 / 115$
 $\text{operacao} = 167 * 24 * 3600 \text{ [s]}$
 $C_{\text{totaltqae}} = 1,25 * UF * C_{\text{tqae}} * (MPF_{\text{tqae}} + MF_{\text{tqae}} - 1)$
 $C_{\text{dot_tq_ae}} = C_{\text{totaltqae}} / \text{operacao}$

"Custo do tanque de mistura solucao etanol-acido concentrado"

"Dada o baixo volume de ácido colocado, hipótese de custo semelhante"

$C_{\text{dot_tq_eac}}=C_{\text{dot_tq_ae}}$

"Custo da bomba"

$m_l=1000 \text{ [l/m}^3\text{]m}^3 \rightarrow \text{l}$
 $g_l=3,785412 \text{ [l/g] "galão } \rightarrow \text{l}$
 $kpa_psi=0,145037725 \text{ [psi/kPa] "Kpa } \rightarrow \text{Psi}$
 $W_{\text{bomba}}=w_{\text{dot_bomba}}*m_{\text{dot}[4]}$
 $v_{4e}=\text{Volume(Ethanol; T=T[4]; P=p[4])}$
 $v_{4w}=\text{Volume (Water; T=T[4]; P=p[4])}$
 $v[4]=(y[4]*v_{4e}+(1-y[4])*v_{4w})$
 $V_4=m_{\text{dot}[4]}*v[4]$
 $S_m=V_4*\text{deltap "m}^3/\text{s * kPa}$
 $S_{\text{bomba}}=S_m*m_l*60*kpa_psi/g_l$
 $C_{0\text{bomba}}=1,5*(10^3)[\text{USD}]$
 $S_{0\text{bomba}}=2*(10^4)[\text{gpm*psi}]$
 $\text{alfabomba}=0,64$
 $C_{\text{bomba}}=C_{0\text{bomba}}*((S_{\text{bomba}}/S_{0\text{bomba}})^{\text{alfabomba}})$
 $\text{MPFbomba}=2,895$
 $\text{MFbomba}=3,38$
 $C_{\text{totalbomba}}=1,25*UF*C_{\text{bomba}}*(\text{MPFbomba}+\text{MFbomba}-1)$
 $C_{\text{dot_bomba}}=C_{\text{totalbomba}}/\text{operacao}$

"Custo do trocador de calor"

$U=300 \text{ "Btu/ft}^2.\text{h.oF}$
 $\text{btu_w}=0,2931 \text{ "Btu/h } \rightarrow \text{W}$
 $f_c=1,8 \text{ "1,8deltaF=deltaC}$
 $Q_{\text{tc_w}}=m_{\text{dot}[5]}*(h[8]-h[5])$
 $Q_{\text{tc_btu}}=Q_{\text{tc_w}}/\text{btu_w}$
 $T_{6f}=T[6]*1,8+32$
 $T_{8f}=T[8]*1,8+32$
 $T_{5f}=T[5]*1,8+32$
 $T_{7f}=T[7]*1,8+32$
 $\text{deltaTln}=(T_{8f}-T_{6f})-(T_{5f}-T_{7f})/\ln((T_{8f}-T_{6f})-(T_{5f}-T_{7f}))$
 $A_{\text{ft}}=Q_{\text{tc_btu}}/(U*\text{deltaTln}) \text{ "em ft}^2$
 $A_{\text{m}}=A_{\text{ft}}*(\text{ft_m}^2) \text{ "em m}^2$
 $\text{MPFtc}=0,85$
 $C_{0\text{tc}}=0,3*10^3[\text{USD}]$
 $S_{0\text{tc}}=5,5[\text{ft}^2]$
 $\text{alfatc}=0,024$
 $C_{\text{tc}}=C_{0\text{tc}}*((A_{\text{ft}}/S_{0\text{tc}})^{\text{alfatc}})$
 $\text{MFtc}=3,29$
 $C_{\text{total_tc}}=1,25*UF*C_{\text{tc}}*(\text{MPFtc}+\text{MFtc}-1)$
 $C_{\text{dot_tc}}=C_{\text{total_tc}}/\text{operacao}$

"Custo do tanque de mistura etanol recuperado-etanol"

$v[14]=\text{Volume(Ethanol;T=T[23];x=x23)}$
 $v[15]=\text{Volume(Ethanol;T=T[15];x=0)}$

$V_{tq_rec_e_m} = 2 \cdot 5 \cdot 60 \cdot (m_{dot}[14] \cdot v[14] + m_{dot}[15] \cdot v[15])$ "em m³"
 $V_{tq_rec_e_ft} = V_{tq_rec_e_m} \cdot ((1/ft_m)^3)$ "em ft³"
 $((\pi) \cdot (Dtq_rec_e^2)) \cdot Ltq_rec_e / 4 = V_{tq_rec_e_ft}$
 $Ltq_rec_e = 4 \cdot Dtq_rec_e$
 $Ctq_rec_e = C0tqae \cdot ((Ltq_rec_e / L0tqae)^{\alpha fatqae}) \cdot ((Dtq_rec_e / D0tqae)^{\beta atqae})$
 $Ctotalq_rec_e = 1,25 \cdot UF \cdot Ctq_rec_e \cdot (MPFtqae + MFtqae - 1)$
 $C_dot_tq_rec_e = Ctotalq_rec_e / operacao$

"Custo do reator"

tempo_det = 5*60
v8e=volume(Ethanol; T=T[8]; P=p[8])
v8w=volume(Water; T=T[8]; P=p[8])
v[8]=(y[8]*v8e+(1-y[8])*v8w)
vretido=tempo_det*(m_dot[8]*v[8])
vdimens=2*vretido "em m³"
vreator=vdimens*((1/ft_m)^3) "em ft³"
 $((\pi) \cdot (Dreator^2)) \cdot Lreator / 4 = vreator$
 $Lreator = 4 \cdot Dreator$
 $Creator = C0tqae \cdot ((Lreator / L0tqae)^{\alpha fatqae}) \cdot ((Dreator / D0tqae)^{\beta atqae})$
 $Ctotalreator = 1,25 \cdot UF \cdot Creator \cdot (MPFtqae + MFtqae - 1)$
 $C_dot_reator = Ctotalreator / operacao$

"Custo da válvula"

v11e=Volume(Ethanol; T=T[1]; P=p[11])
v11w=Volume (Water; T=T[11] ; P=p[11])
v[11]=(y[11]*v11e+(1-y[11])*v11w)
V11=m_dot[11]*v[11]
Vvalvula_m=2*5*60*V11 "em m³"
Vvalvula_ft=Vvalvula_m*((1/ft_m)^3) "em ft³"
 $((\pi) \cdot (Dvalvula^2)) \cdot Lvalvula / 4 = Vvalvula_ft$
 $Lvalvula = 4 \cdot Dvalvula$
 $Cvalvula = C0tqae \cdot ((Lvalvula / L0tqae)^{\alpha fatqae}) \cdot ((Dvalvula / D0tqae)^{\beta atqae})$
 $Ctotalvalvula = 1,25 \cdot UF \cdot Cvalvula \cdot (MPFtqae + MFtqae - 1)$
 $C_dot_valvula = Ctotalvalvula / operacao$

"Custo do tanque de separação e concentração"

v19=Volume(Water; T=T[19]; P=p[19])
 $V_{tq_sc_m} = 2 \cdot 5 \cdot 60 \cdot m_{dot}[19] \cdot v19$ "em m³"
 $V_{tq_sc_ft} = V_{tq_sc_m} \cdot ((1/ft_m)^3)$ "em ft³"
 $((\pi) \cdot (Dtq_sc^2)) \cdot Ltq_sc / 4 = V_{tq_sc_ft}$
 $Ltq_sc = 4 \cdot Dtq_sc$
 $Ctq_sc = C0tqae \cdot ((Ltq_sc / L0tqae)^{\alpha fatqae}) \cdot ((Dtq_sc / D0tqae)^{\beta atqae})$
 $Ctotaltq_sc = 1,25 \cdot UF \cdot Ctq_sc \cdot (MPFtqae + MFtqae - 1)$
 $C_dot_tq_sc = Ctotaltq_sc / operacao$

"Custo da coluna de destilação e do tanque de fermentação"

C_dot_rec_etanol=0
C_dot_tqferm_dest=0

" _____ BALANÇOS _____ "

"Massa molar"

$g_kg=1000[g/kg]$
 $MMetanol=MolarMass(Ethanol)/g_kg$
 $MMagua=MolarMass(Water)/g_kg$
 $MMsacarose=342,3/g_kg$

$T0 = 25$
 $p0 = 100$

"Tanque de mistura agua-etanol"

$m_dot[1]+m_dot[2]=m_dot[3]$

$m_dot[1]*h[1]+m_dot[2]*h[2]=m_dot[3]*h[3]$
 $T[1]=25 [C]$
 $p[1]=100 [kPa]$
 $h[1]=Enthalpy(Water;T=T[1];P=p[1])$
 $T[2]=Temperature(Ethanol;h=h[2];P=p[2])$
 $p[2]=100[kPa]$
 $y[3]=((m_dot[2])/MMetanol)/(((m_dot[2])/MMetanol)+(((m_dot[3]-m_dot[2])/MMagua))$
 $p[3]=100[kPa]$
 $h[3]=hae(y[3];T[3];p[3])$

$m_dot[1]*b[1]+m_dot[2]*b[2]-m_dot[3]*b[3]=B_dot_destruida_tq_ae$
 $b[1]=50$
 $b[2]=be_sat(0;p[2])$
 $b[3]=bae(y[3];h[3];T[3];p[3])$

$m_dot[1]*b[1]*c[1]+m_dot[2]*b[2]*c[2]+C_dot_tq_ae=m_dot[3]*b[3]*c[3]$

$c[15]=c[21]$
 $c[23]=c[2]$

"Tanque de mistura solucao etanol-acido concentrado"

$m_dot[3]+m_dot[16]=m_dot[4]$
 $m_dot[3]/m_dot[16]=600/0,1$
 $m_dot[2]/m_dot[4]=0,75$
 $m_dot[9]/m_dot[3]=100/600$

$m_dot[3]*h[3]+m_dot[16]*h[16]=m_dot[4]*h[4]$

$T[16]=25$
 $p[16]=p0$
 $h[16]=0$

$m_dot[3]*b[3]+m_dot[16]*b[16]-m_dot[4]*b[4]=B_dot_destruida_tq_eac$
 $b[16]=1020$
 $b[4]=bae(y[3];h[4];T[4];p[4])$

$m_dot[3]*b[3]*c[3]+m_dot[16]*b[16]*c[16]+C_dot_tq_eac=m_dot[4]*b[4]*c[4]$
 $c[16]=0$ "10,05 R\$/kg e densidade 1,8361"

"Bomba"

$m_dot[4]=m_dot[5]$
 $w_dot_bomba=(ni*deltap)/rendbomba$


```

rendbomba=0,7
p[4]=100[kPa]
p[5]=2500[kPa]
deltap=p[5]-p[4]
ni=Volume(Ethanol;h=h[4];P=p[4])
y[4]=((m_dot[2])/MMetanol)/(((m_dot[2])/MMetanol)+((m_dot[4]-m_dot[2])/MMagua))
h[4]=hae(y[4];T[4];p[4])

m_dot[4]*(b[4]-b[5])+m_dot[4]*w_dot_bomba=B_dot_destruida_bomba
b[5]=bae(y[3];h[5];T[5];p[5])

```

```

m_dot[4]*b[4]*c[4]+w_dot_bomba*m_dot[4]*celetricidade+C_dot_bomba=m_dot[5]*b[5]*c[5]

```

"Trocador de calor"

```

m_dot[5]=m_dot[8]
m_dot[6]=m_dot[7]
m_dot[5]*(h[8]-h[5])=rendtc*m_dot[6]*(h[6]-h[7])
rendtc=0,98
h[5]=h[4]-w_dot_bomba
y[5]=((m_dot[2])/MMetanol)/(((m_dot[2])/MMetanol)+((m_dot[5]-m_dot[2])/MMagua))
h[5]=hae(y[5];T[5];p[5])
T[6]=140[C]
p[6]=250[kPa]
h[6]= Enthalpy(Steam;T=T[6];P=p[6])
T[7]=94[C]
p[7]=250[kPa]
h[7]=Enthalpy(Steam;T=T[7];P=p[7])
T[8]=200[C]
p[8]=2500[kPa]
y[8]=((m_dot[2])/MMetanol)/(((m_dot[2])/MMetanol)+((m_dot[8]-m_dot[2])/MMagua))
h[8]=hae(y[8];T[8];p[8])

```

```

m_dot[5]*(b[5]-b[8])+m_dot[6]*(b[6]-b[7])=B_dot_destruida_tc
b[6]=bs(T[6];p[6])
b[7]=bs(T[7];p[7])
b[8]=bae(y[8];h[8];T[8];p[8])

```

```

m_dot[5]*(b[5]*c[5]-b[8]*c[8])+m_dot[6]*(b[6]*c[6]-b[7]*c[7])+C_dot_tc=0
c[6] = c[7]

```

"Reator contra-corrente"

```

rend_sacar=0,82
mdot_acucares=rend_sacar*Racucares*m_dot[9]
Racucares=(mhexoses+mpentoses)/mbagaco
mhexoses=209
mpentoses=0 "126 no real, mas 0 porque o microorganismo não consegue fermentar açúcares
C5 "
mbagaco=1000
m_dot[8]+mdot_acucares=m_dot[11]
m_dot[9]-mdot_acucares=m_dot[10]
excesso_bag=0,2
m_dot[9]=excesso_bag*38,81 "C.l para kg/s"

param=mdot_acucares/m_dot[11]*v[11]*1000

m_dot[9]*b[9]-m_dot[10]*b[10]+m_dot[8]*b[8]-m_dot[11]*b[11]=B_dot_destruida_reator
b[9]=9892

```

b[10]=0,7*b[9]
b[11]=bae(y[11];h[11];T[11];p[11])
T[11]= 200[C]
p[11]=2500[kPa]
y[11]=((m_dot[2])/MMetanol)/(((m_dot[2])/MMetanol)+((m_dot[11]-m_dot[2])/MMagua))
h[11]=hae(y[11];T[11];p[11])

m_dot[9]*h[9]+m_dot[8]*h[8]=m_dot[10]*h[10]+m_dot[11]*h[11]
h[9]=PCS-(327,63*xc+1417,94*xh+92,57*xs+158,67*xum)
PCS=19422
xc=0,467
xh=0,058
xs=0
xum=0,5
{PCla=17791-(42*xsacA+200,8*xumA)*100}

m_dot[9]*b[9]*c[9]+m_dot[8]*b[8]*c[8]+C_dot_reator=m_dot[10]*b[10]*c[10]+m_dot[11]*b[11]*c[11]
c[10]=c[11]

"Válvula de expansão"

m_dot[11]=m_dot[13]

h[13]=h[11]
y[13]=((m_dot[2])/MMetanol)/(((m_dot[2])/MMetanol)+((m_dot[13]-m_dot[2])/MMagua))
h[13]=hae(y[13];T[13];p[13])
p[13]=100[kPa]

m_dot[11]*b[11]-m_dot[13]*b[13]=B_dot_destruida_tqflash
b[13]=bae(y[13];h[13];T[13];p[13])

m_dot[11]*b[11]*c[11]+C_dot_valvula=m_dot[13]*b[13]*c[13]

"Destilacao do solvente organoslov etanol"

rendrecup=0,99
m_dot[13]=m_dot[14]+m_dot[17]
m_dot[14]/m_dot[2]=rendrecup

p[14]=100[kPa]
T[14]=T_sat(Ethanol;P=p[14])
x14=1
h[14]=enthalpy(Ethanol;T=T[14];x=x14)
p[17]=100[kPa]
T[17]=T[14]
m_dot[13]*h[13]+m_dot_vapordestsolvente*(h[7]-h[6])=m_dot[14]*h[14]+m_dot[17]*h[17]
m_dot[13]*b[13]-m_dot[14]*b[14]-m_dot[17]*b[17]=B_dot_destruida_rec_etanol
b[14]=be_sat(x14;p[14])
Pz17=0,98
y[17]=((m_dot_acucares)/MMsacarose)/(((m_dot_acucares)/MMsacarose)+((m_dot[17]-m_dot_acucares)/MMagua))
h[17]=has(y[17];T[17];Pz17)
s[17]=sas(y[17];T[17];Pz17)
h017=has(y[17];T0;Pz17)
s017=sas(y[17];T0;Pz17)
b[17]=bas(h[17];s[17];h017;s017)

$$m_{\text{dot}}[13]*b[13]*c[13]+C_{\text{dot_rec_etanol}}=m_{\text{dot}}[14]*b[14]*c[14]+m_{\text{dot}}[17]*b[17]*c[17]$$
$$c[14]=c[17]$$

"Desuperaquecimento do etanol recuperado"

$$h_{\text{ag}}=\text{Enthalpy}(\text{Water};T=T[1];P=p[7])$$
$$\text{rendtc}*m_{\text{dot}}[14]*(h[23]-h[14])=m_{\text{dot_aguadess}}*(h_{\text{ag}}-h[7])$$
$$p[23]=100[\text{kPa}]$$
$$T[23]=T_{\text{sat}}(\text{Ethanol};P=p[23])$$
$$x_{23}=0$$
$$h[23]=\text{Enthalpy}(\text{Ethanol};T=T[23];x=x_{23})$$
$$m_{\text{dot}}[14]=m_{\text{dot}}[23]$$

"Tanque de mistura etanol recuperado-etanol"

$$m_{\text{dot}}[14]+m_{\text{dot}}[15]=m_{\text{dot}}[2]$$

$$T[15]=T[21]$$
$$p[15]=100[\text{kPa}]$$
$$h[15]=\text{enthalpy}(\text{Ethanol};T=T[15];x=0)$$
$$m_{\text{dot}}[14]*h[23]+m_{\text{dot}}[15]*h[15]=m_{\text{dot}}[2]*h[2]$$

$$m_{\text{dot}}[14]*b[23]+m_{\text{dot}}[15]*b[15]-m_{\text{dot}}[2]*b[2]=B_{\text{dot_destruida_tq_rec_e}}$$
$$b[23]=b_{\text{e_sat}}(x_{23};p[23])$$
$$b[15]=b[21]$$

$$m_{\text{dot}}[14]*b[23]*c[23]+m_{\text{dot}}[15]*b[15]*c[15]+C_{\text{dot_tq_rec_e}}=m_{\text{dot}}[2]*b[2]*c[2]$$

"Tanque de separação e concentração"

$$m_{\text{dot}}[17]=m_{\text{dot}}[18]+m_{\text{dot}}[19]$$
$$m_{\text{dot_acucares}}/m_{\text{dot}}[19]=0,10$$

$$p[19]=100[\text{kPa}]$$
$$T[19]=T[17]$$
$$Pz_{19}=0,98$$
$$y[19]=((m_{\text{dot_acucares}})/M_{\text{Msacarose}})/(((m_{\text{dot_acucares}})/M_{\text{Msacarose}})+(((m_{\text{dot}}[19]-m_{\text{dot_acucares}})/M_{\text{Magua}})))$$
$$h[19]=\text{has}(y[19];T[19];Pz_{19})$$
$$s[19]=\text{sas}(y[19];T[19];Pz_{19})$$
$$h_{019}=\text{has}(y[19];T_0;Pz_{19})$$
$$s_{019}=\text{sas}(y[19];T_0;Pz_{19})$$

$$m_{\text{dot}}[17]*b[17]-m_{\text{dot}}[18]*b[18]-m_{\text{dot}}[19]*b[19]=B_{\text{dot_destruida_tq_sep}}$$
$$b[18]=b[17]$$
$$b[19]=b_{\text{as}}(h[19];s[19];h_{019};s_{019})$$

$$m_{\text{dot}}[17]*b[17]*c[17]+C_{\text{dot_tq_sc}}=m_{\text{dot}}[18]*b[18]*c[18]+m_{\text{dot}}[19]*b[19]*c[19]$$
$$c[18]=c[19]$$

"Fermentação e destilação"

$$v_{\text{dotetanol21}}=v_{\text{dothidrolise}}+v_{\text{dotmosto}}$$
$$v_{\text{dothidrolise}}=\text{rendest}*\text{rendferm}*\text{renddest}*m_{\text{dot}}[19]*\text{ART}_{19}$$
$$v_{\text{dotmosto}}=\text{rendest}*\text{rendferm}*\text{renddest}*m_{\text{dot}}[20]*\text{ART}_{20}$$
$$\text{vinhaca}=v_{\text{dot22}}/v_{\text{dotetanol21}}$$

$$v_{\text{dotmosto}}=12,82 \text{ "l etanol/s"}$$
$$\text{rendest}=0,64755$$
$$\text{rendferm}=0,89$$

renddest=0,99
ART19=0,29
ART20=0,1325
rendimento_processo=cana_bagaco*excesso_bag*vdotetanol21/m_dot[9] "l etanol/ton cana"

$m_{\dot{21}}+m_{\dot{20}}=m_{\dot{21}}+m_{\dot{22}}$
 $p[21]=100[\text{kPa}]$
 $T[21]=T_{\text{sat}}(\text{Ethanol};P=p[21])$
 $x21=0$
 $v[21]=\text{Volume}(\text{Ethanol}; T=T[21];x=x21)$
 $m_{\dot{21}}=vdotetanol21/(v[21]*1000)$
 $p[22]=100[\text{kPa}]$
 $T[22]=T_{\text{sat}}(\text{Ethanol};P=p[22])$
 $x22=0$
 $v[22]=\text{Volume}(\text{Ethanol}; T=T[22];x=x22)$
 $m_{\dot{22}}=vdot22/(v[22]*1000)$

$m_{\dot{19}}*h[19]+m_{\dot{20}}*h[20]+m_{\dot{vapor_ferm}}*(h[6]-h[7])=m_{\dot{21}}*h[21]+m_{\dot{22}}*h[22]$
 $h[20]=\text{Enthalpy}(\text{Water};T=44;P=100)$
 $h[21]=\text{Enthalpy}(\text{Ethanol};T=T[21];x=x21)$
 $h[22]=h[21]$

$m_{\dot{19}}*b[19]+m_{\dot{20}}*b[20]-m_{\dot{21}}*b[21]-m_{\dot{22}}*b[22]=B_{\dot{destruida_ferm}}$
 $b[20] = 3247[\text{kJ/kg}]$
 $b[21]=be_sat(x21;p[21])$
 $b[22]=b[21]$

$m_{\dot{19}}*b[19]*c[19]+m_{\dot{20}}*b[20]*c[20]+C_{\dot{tqferm_dest}}=m_{\dot{21}}*b[21]*c[21]+m_{\dot{22}}*b[22]*c[22]$
 $b[20]*c[20]=\text{ART20}*0,289/\text{dolar "custo do ART pago ao fornecedor da cana"}$
 $c[22]=0$

cana_bagaco=280[kg/ton]
rendimento_util=cana_bagaco*excesso_bag*(vdotetanol21-v[15]*m_dot[15]*m_l)/m_dot[9]

$Cs[1]=b[1]*c[1]$
 $Cs[2]=b[2]*c[2]$
 $Cs[3]=b[3]*c[3]$
 $Cs[4]=b[4]*c[4]$
 $Cs[5]=b[5]*c[5]$
 $Cs[6]=b[6]*c[6]$
 $Cs[7]=b[7]*c[7]$
 $Cs[8]=b[8]*c[8]$
 $Cs[9]=b[9]*c[9]$
 $Cs[10]=b[10]*c[10]$
 $Cs[11]=b[11]*c[11]$
 $Cs[13]=b[13]*c[13]$
 $Cs[14]=b[14]*c[14]$
 $Cs[15]=b[15]*c[15]$
 $Cs[16]=b[16]*c[16]$
 $Cs[17]=b[17]*c[17]$
 $Cs[18]=b[18]*c[18]$
 $Cs[19]=b[19]*c[19]$
 $Cs[20]=b[20]*c[20]$
 $Cs[21]=b[21]*c[21]$
 $Cs[22]=b[22]*c[22]$
 $Cs[23]=b[23]*c[23]$

$\text{Calc}[1]=(Cs[1]*m_{\dot{1}})/(m_{\dot{21}}*v[21]*1000)$

$Calc[2]=(Cs[2]*m_dot[2])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[3]=(Cs[3]*m_dot[3])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[4]=(Cs[4]*m_dot[4])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[5]=(Cs[5]*m_dot[5])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[6]=(Cs[6]*m_dot[6])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[7]=(Cs[7]*m_dot[7])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[8]=(Cs[8]*m_dot[8])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[9]=(Cs[9]*m_dot[9])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[10]=(Cs[10]*m_dot[10])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[11]=(Cs[11]*m_dot[11])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[13]=(Cs[13]*m_dot[13])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[14]=(Cs[14]*m_dot[14])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[15]=(Cs[15]*m_dot[15])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[16]=(Cs[16]*m_dot[16])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[17]=(Cs[17]*m_dot[17])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[18]=(Cs[18]*m_dot[18])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[19]=(Cs[19]*m_dot[19])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[20]=(Cs[20]*m_dot[20])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[21]=(Cs[21]*m_dot[21])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[22]=(Cs[22]*m_dot[22])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[23]=(Cs[23]*m_dot[23])/(m_dot[21]*v[21]*1000)$

"Insumos"

$Calccana=bcana*ccana*m_dot_cana/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calcele=celetricidade*potencia_total/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calcvapor=b[6]*c[6]*m_dot_vaporTOTAL/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calcinv =$
 $(C_dot_tq_ae+C_dot_tq_eac+C_dot_bomba+C_dot_tc+C_dot_tq_rec_e+C_dot_reator+C_dot_valvula+C_dot_tq_sc)/(m_dot[21]*v[21]*1000)$
 $Calc[25]=Calc[1]+Calccana+Calc[20]+Calcvapor+Calcele+Calc[15]+Calcinv$ "custo de produção"

"Aumento do uso de vapor"

$Porc_aumento_vapor=Aumento_vapor/m_dot_vaporTOTAL$

"Break-even de preço"

$Receitatrada=92,5*2*Apredo-57,4$
 $Receitahidro=104,9*2*Apredo-84,11$
 $Receitatrada-Receitahidro=0$

"Custo real da parcela de hidrólise"

$ctradicional=0,31$
 $ctradicional*vdotmosto+chidrolise*vdothidrolise=Calc[25]*vdotetanol21$