UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MÁRCIA REGINA OSAKI

Análise de um modelo de conversão de
cana-de-açúcar em vetores energéticos através da
integração de tecnologias 1G e 2G – simulação de
Monte Carlo para otimização multiobjetivos

São Carlos

2014

Márcia Regina Osaki

ANÁLISE DE UM MODELO DE CONVERSÃO DE
CANA-DE-AÇÚCAR EM VETORES ENERGÉTICOS ATRAVÉS
DA INTEGRAÇÃO DE TECNOLOGIAS 1G E 2G -
SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO PARA OTIMIZAÇÃO
MULTIOBJETIVOS

Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção
do Título de Doutora em Ciências
(Engenharia Mecânica)

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Orientador: Prof. Tit. Paulo Seleglim Júnior

São Carlos
2014

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA
VERSÃO CORRIGIDA.

A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-
SE DISPONÍVEL JUNTO AO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA DA EESC-USP.

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

O81a Osaki, Márcia Regina
Análise de um modelo de conversão de cana-de-açúcar
em vetores energéticos através da integração de
tecnologias 1G e 2G simulação de Monte Carlo para
otimização multiobjetivos / Márcia Regina Osaki;
orientador Paulo Seleguim Júnior. São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e
Fluidos -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2014.

1. cana-de-açúcar. 2. etanol. 3. etanol celulósico.
4. energia elétrica. 5. bagaço. 6. palha. 7. biomassa.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **MÁRCIA REGINA OSAKI**.

Título da tese: "Análise de um modelo de conversão de cana-de-açúcar em vetores energéticos através da integração de tecnologias 1G e 2G - simulação de Monte Carlo para otimização multiobjetivos".

Data da defesa: 31/10/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Paulo Seleglim Junior (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Prof. Dr. **Antonio Moreira dos Santos**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Marco Antonio Penalva Reali**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Associado **José Roberto Simões Moreira**
(Escola Politécnica/EP-USP)

APROVADA

Prof. Dr. **Joaquim Eugênio Abel Seabra**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Marcelo Areias Trindade**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedico esse trabalho aos meus pais, Kazuo e Hisako, meus filhos, Otávio e Dante, minha irmã
Sílvia, meu sobrinho Vitor e meu cunhado Carlos

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Paulo Seleglim Júnior pela orientação, pelo apoio e pela confiança.

Aos Professores Antonio Moreira dos Santos e Josmar Davilson Pagliuso pela paciência e todos os ensinamentos de Termodinâmica.

Ao Professor Geraldo Lombardi, por compartilhar toda sua sabedoria e todos os brindes à felicidade com seus chás.

Aos funcionários do NETeF (Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos) pela colaboração, em especial o Engenheiro Jorge Nicolau dos Santos e o Técnico Roberto Pratavieira.

Aos colegas que convivi durante o desenvolvimento do trabalho: Fernando, Iara, Jonas, Evelise, Daniela, Patrícia, Analice, Hugo, Adriana, Marcelo, Luis, Ricardo, Sávider, Jaqueline, Mogaji e Chicão.

Meu agradecimento especial às amigas Regina Torres, Patrícia Verges e Andréa Valdevite pela paciência e pelo apoio.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

"nunca é tarde para recomeçar"

RESUMO

OSAKI, M.R. **Análise de um modelo de conversão de cana-de-açúcar em vetores energéticos através da integração de tecnologias 1G e 2G – simulação de Monte Carlo para otimização multiobjetivos.** 2014. 236 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O objetivo deste trabalho foi encontrar os melhores cenários para os vetores energéticos etanol e eletricidade em termos das quantidades disponibilizadas de bagaço e palha para cada processo e da composição de biomassa em uma usina de processamento de cana-de-açúcar. O modelo simulado é abrangente, com otimização multiobjetivo. Com isso, mostrou-se que a biomassa possui características específicas para os conjuntos de vetores de saída próximos ao limite máximo de energia (fronteira de Pareto).

Os resultados foram obtidos com a utilização do Método de Monte Carlo para gerar de forma aleatória a combinação das variáveis de interesse como umidade, fibra e outras.

A contribuição das variáveis na produção otimizada dos vetores de energia foi avaliada por meio de distribuição de probabilidade e mostrou que a conversão ideal ocorre para altos teores de fibra e pequena umidade. A composição da fibra do bagaço e da palha tem importante papel nas vias de conversão, sendo a lignina a variável de maior impacto.

O modelo mostrou que a palha tem papel menos relevante na otimização, possivelmente em função da menor quantidade em que é usada e da menor variabilidade de suas propriedades.

Palavras-chaves: cana-de-açúcar, etanol, etanol celulósico, energia elétrica, bagaço, palha, biomassa.

ABSTRACT

OSAKI, M.R. **Analysis of a model of conversion of sugarcane into energy vectors by integrating 1G and 2G technologies – Monte Carlo simulation for multiobjective optimization.** 2014. 236f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The objective of this work was to find the best scenarios for production of the energy vectors ethanol and electricity from sugarcane bagasse and straw, considering variables as mass flow rate destined to each process, biomass composition and fibers composition in a sugarcane plant. The model is comprehensive with multiobjective optimization and was able to show that biomass has a characteristic set of properties in the vicinity of the maximum limits of energy (Pareto's frontier).

In order to generate the stochastic variables of interest as humidity, fiber content and fiber properties as well as the amounts of biomass destined to energy and ethanol it was applied the Monte Carlo method.

The contribution of each variable to the optimized production of energy vectors was assessed by probability distribution and showed that the ideal conversion occurs for high fiber and low humidity contents. The fiber compositions of the bagasse and straw had a secondary importance on the conversion routes, with lignin playing a prominent role.

The model indicated that straw has a less relevant role in the optimization, possibly because it is used in smaller quantities and has a narrower variation of its properties.

keywords: sugarcane, ethanol, cellulosic ethanol, electricity, bagasse, straw, biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Montantes resultantes dos leilões e preço médio de venda por fonte. Fonte: ("CCEE," 2013)	33
Figura 2 – Energia a partir da biomassa contratada nos leilões: (a) anual e (b) acumulada	35
Figura 3 – Energia a partir do gás natural, gás natural liquefeito (GNL), óleo combustível e óleo diesel contratada nos leilões: (a) anual e (b) acumulada	36
Figura 4 – Produção de etanol e de cana-de-açúcar de 2000 a 2014. Elaborado a partir dos dados da Conab (2014).....	38
Figura 5 – Oferta interna de energia no Brasil em 2012. (MME, 2013)	44
Figura 6 – Oferta interna de energia elétrica em 2012. (MME, 2013)	44
Figura 7 – Matriz energética mundial 2010. Fonte: MME (2013)	46
Figura 8 – Crescimento da planta. Fonte: adaptado de (Gupta & Demirbas, 2010)	47
Figura 9 – Transição da matriz energética – história e perspectivas para 2100. Fonte: (Goldemberg, 2010).....	49
Figura 10 – Distribuição de culturas na área brasileira. Fonte: adaptado de Embrapa/ Conab ..	52
Figura 11 – Partes da cana-de-açúcar. Fonte: (Nogueira, 2008).....	53
Figura 12 – Diagrama de Sankey – Conversão da energia primária da cana-de-açúcar. Fonte: (Cortez, Baldassin Junior, & Almeida, 2013).....	55
Figura 13 – Evolução da produção de cana-de-açúcar, etanol e açúcar no Brasil. Fonte: ("Orplana," 2013)	56
Figura 14 – Fronteira de Pareto	62
Figura 15 – Exemplo de envelope operacional.....	64
Figura 16 – Exemplo de gráfico densidade de probabilidade	65

Figura 17 – Mapa de produção do sistema sucroenergético no Brasil. Fonte: NIPE – Unicamp, IBGE e CTC)	67
Figura 18 – Frequência da distribuição da área de cana-de-açúcar cultivada no estado de São Paulo (média calculada em 27,34 kha)	69
Figura 19 – Sonda extratora retirando amostra da cana-de-açúcar que acabou de chegar na usina	71
Figura 20 – Chegada e descarregamento da cana-de-açúcar.....	72
Figura 21 – Moendas para extração do caldo da cana-de-açúcar	74
Figura 22 – Esquema mostrando moenda (a) 1º terno com 4 rolos e (b) 2º terno com 3 rolos..	75
Figura 23 – Variáveis para o processo de deságue através dos rolos da moenda.....	77
Figura 24 – Caldeira de leito fluidizado borbulhante ($P=68$ bar e $T=525$ oC). Fonte: HPB Engenharia e Equipamentos.....	79
Figura 25 – Dornas de fermentação contínua	94
Figura 26 – Fluxograma das operações da destilação do etanol. Fonte: Elia Neto, 2009	96
Figura 27 – Distribuição média dos usos setoriais de água na indústria sucroenergética. Fonte: (Elia Neto, 2009).....	104
Figura 28 – Componentes de uma instalação de potência a vapor simples (trabalho e transferências de calor principais)	107
Figura 29 – Diagrama temperatura-entropia do ciclo Rankine ideal.....	111
Figura 30 – Estrutura de um fragmento de celulose. Fonte: (Fengel & Wegener, 1989)	116
Figura 31 – Efeito do pré-tratamento na estrutura dos materiais lignocelulósicos. Fonte: (Mosier et al., 2005).....	119
Figura 32 – Processo de pré-tratamento hidrotérmico e equipamentos.....	123
Figura 33 – Diagrama T-S indicando as transformações termodinâmicas que ocorrem no processo de pré-tratamento mostrado na figura 32.	124

Figura 34 – Esquema do processamento da cana-de-açúcar para produção de açúcar, etanol 1G (primeira geração) e eletricidade	133
Figura 35 – Modelo de referência do processamento industrial da cana-de-açúcar.	136
Figura 36 – Vias de conversão dos constituintes da cana-de-açúcar (bagaço e palha).....	137
Figura 37 – Produção de etanol 1G	140
Figura 38 – Representação simplificada da produção de etanol 2G	145
Figura 39 – Fluxograma dos cálculos para produção de eletricidade	148
Figura 40 – Gráfico etanol-eletricidade (diagrama de estado) e envelope de operação. Fonte: (Osaki & Seleglim Jr, 2013)	152
Figura 41 – Fluxograma com as vias de conversão máxima teórica da celulose, hemicelulose e caldo em etanol.....	156
Figura 42 – Diagrama com curva de Pareto e vetores energéticos teóricos	158
Figura 43 – Eficiência máxima de produção de etanol definida pela equação 48 em função da produção de potência elétrica	159
Figura 44 – Eficiência máxima de potência elétrica definida pela equação 49 em função da produção de etanol.....	160
Figura 45 – Diagrama com curvas de Pareto considerando o ciclo Rankine e de Carnot e vetores energéticos teóricos	162
Figura 46 – Envelope operacional da conversão da cana-de-açúcar, considerando bagaço, caldo e palha, em etanol e potência	162
Figura 47 – Superfície de desempenho do modelo proposto	164
Figura 48 – Variação da potência elétrica e da produção de etanol em função da taxa de bagaço destinada à queima mais 50% da palha	165
Figura 49 – Variação da potência elétrica e da produção de etanol em função da taxa de palha destinada à queima mais 50% do bagaço	166

Figura 50 – Distribuição de probabilidade do bagaço ($\dot{m}_{bg(q)}$).....	168
Figura 51 – Distribuição de probabilidade da palha ($\dot{m}_{palha(q)}$).....	169
Figura 52 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de água do bagaço e palha dentro do envelope de operação.....	170
Figura 53 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de fibras do bagaço e palha dentro do envelope de operação.....	171
Figura 54 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de celulose do bagaço e palha dentro do envelope de operação.....	172
Figura 55 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de hemicelulose do bagaço e palha dentro do envelope de operação.....	173
Figura 56 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de lignina do bagaço e palha dentro do envelope de operação.....	174
Figura 57 – Envelope operacional e distribuição de probabilidade da produção de eletricidade, incluindo bagaço e palha	176
Figura 58 – Envelope operacional e distribuição de probabilidade da produção de etanol, incluindo bagaço e palha	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Participação da biomassa no leilão de energia de dezembro/2013	32
Tabela 2 – Principais categorias de matérias-primas de biomassa. Fonte: (Gupta & Demirbas, 2010)	48
Tabela 3 – Balanço de energia na produção de etanol, com diversas matérias-primas. Fonte: (Macedo, 2007)	50
Tabela 4 – Balanço de energia na produção do etanol da cana (MJ/tc). Fonte: (Macedo, Seabra, & Silva, 2008)	51
Tabela 5 – Composição mássica e energética dos três principais componentes da cana-de-açúcar (em base seca). Fonte: (Leal, 2010a).....	53
Tabela 6 – Safra 2013/2014 de cana-de-açúcar. Fonte: (CONAB, 2013).....	56
Tabela 7 – Perfil dos fornecedores independentes e parcerias de cana-de-açúcar na safra 2010/2011. Fonte: ("Orplana," 2013).....	68
Tabela 8 – Composição média do bagaço de cana-de-açúcar.....	85
Tabela 9 – Composição da palha de cana-de-açúcar. Fonte: (Gomez, Souza, Rocha, Almeida, & Cortez, 2010).....	87
Tabela 10 – Composição média do caldo de cana-de-açúcar. Fonte: (Copersucar, 1987)	89
Tabela 11 – Teor médio de sólidos solúveis nos caldos de cana-de-açúcar. Fonte: (Mantelatto, 2005)	89
Tabela 12 – Composições de vinhaça de acordo com o mosto. Fonte: Glória e Orlando Filho (1983) apud (Mutton, Rossetto, & Mutton, 2010)	99
Tabela 13 – Usos médios da água em unidades produtoras de açúcar e etanol.....	102
Tabela 14 – Balanço de perdas de água nos circuitos fechados de tratamento devido a purgas, evaporação e perdas devido à incorporação de água nos produtos e resíduos. Fonte: (Elia Neto, 2009)	105

Tabela 15 – Dados do processamento da cana-de-açúcar a etanol.....	106
Tabela 16 – Alternativas típicas para exportação de energia. Fonte: Linero et al. 2001 apud (Meyer, 2011).....	113
Tabela 17 – Comparação das diferentes opções para a hidrólise da celulose. Fonte: (Hamelinck, Hooijdonk, & Faaij, 2005).....	131
Tabela 18 – Dados de produção de uma usina média no Brasil.....	134
Tabela 19 – Consumo de energia na produção de açúcar e etanol (MJ/t cana)*. Fonte: (Macedo & Leal, 2008)	135
Tabela 20 – Composição da fibra do bagaço de cana-de-açúcar	141
Tabela 21 – Composição da palha de cana-de-açúcar (base úmida).	141
Tabela 22 – Eficiência da reação nas equações (42) a (45)	145
Tabela 23 – Composição elementar e poder calorífico superior da sacarose e dos constituintes da fibra do bagaço e da palha	146
Tabela 24 – Variáveis e limites usados nas simulações – bagaço	150
Tabela 25 – Variáveis e seus limites usados nas simulações – palha	151
Tabela 26 – Poderes caloríficos inferiores para bagaço e palha	154
Tabela 27 – Composição da cana-de-açúcar utilizada no cálculo teórico	155
Tabela 28 – Combinações de bagaço e palha para os picos da distribuição de probabilidade da potência elétrica	177
Tabela 29 – Combinações de bagaço e palha para os picos da distribuição de probabilidade do etanol.....	179

LISTA DE SIGLAS

Letras Latinas

1G	etanol de 1ª geração
2G	etanol de 2ª geração
atm	atmosfera
b	bomba
bep	barril equivalente de petróleo
bg	bagaço
brix	portacentagem em massa de sólidos solúveis contidos em uma solução de sacarose quimicamente pura
cel _{bg}	parte da celulose na fibra do bagaço
cel _{palha}	parte da celulose na fibra da palha
D	diâmetro dos rolos
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
e	entrada
EJ	exa Joule
f _{bg}	fibra do bagaço
f _{palha}	fibra da palha
GEE	gases do efeito estufa
GL	gay lussac
h _n	entalpia
hem _{bg}	parte da hemicelulose na fibra do bagaço

$\text{hem}_{\text{palha}}$	parte da hemicelulose na fibra da palha
INPM	fração em massa utilizada pelo Instituto Nacional de Pesos e Medidas que indica o volume absoluto de álcool etílico em cada litro de álcool hidratado
K	Kelvin
K_2O	óxido de potássio
Kha	10^3 hectare
L	largura do rolo de compressão da moenda
lig_{bg}	parte da lignina na fibra do bagaço
$\text{lig}_{\text{palha}}$	parte da lignina na fibra da palha
$\dot{m}$	vazão mássica
$\dot{m}_{\text{bg(pt)}}$	vazão mássica do bagaço para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{cel}}$	vazão mássica da celulose
$\dot{m}_{\text{cel(bg)s}}$	vazão mássica da celulose do bagaço base seca
$\dot{m}_{\text{cel(pt)(bg)}}$	vazão mássica da celulose do bagaço para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{cel(palha)s}}$	vazão mássica da celulose da palha base seca
$\dot{m}_{\text{cel(pt)(palha)}}$	vazão mássica da celulose da palha para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{geth}}$	vazão mássica do etanol a partir da glicose
$\dot{m}_{\text{gluc}}$	vazão mássica da glicose
$\dot{m}_{\text{hem}}$	vazão mássica da hemicelulose
$\dot{m}_{\text{hem(bg)s}}$	vazão mássica da hemicelulose do bagaço base seca
$\dot{m}_{\text{heml(pt)(bg)}}$	vazão mássica da hemicelulose do bagaço para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{hem(palha)s}}$	vazão mássica da hemicelulose da palha base seca

$\dot{m}_{\text{hem(pt)(palha)}}$	vazão mássica da hemicelulose da palha para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{lig(bg)s}}$	vazão mássica da lignina do bagaço base seca
$\dot{m}_{\text{lig(pt)(bg)}}$	vazão mássica da lignina do bagaço para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{lig(palha)s}}$	vazão mássica da lignina da palha base seca
$\dot{m}_{\text{lig(pt)(palha)}}$	vazão mássica da lignina da palha para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{palha(pt)}}$	vazão mássica da palha para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{suc(bg)s}}$	vazão mássica da sacarose do bagaço base seca
$\dot{m}_{\text{suc(pt)(bg)}}$	vazão mássica da sacarose do bagaço para pré-tratamento
$\dot{m}_{\text{xeth}}$	vazão mássica do etanol a partir da xilose
$\dot{m}_{\text{xylo}}$	vazão mássica da xilose
MJ	mega Joule
MPa	mega Pascal
n	velocidade angular dos cilindros
PCI	poder calorífico inferior
PCS	poder calorífico superior
PCTS	pagamento da cana pelo teor de sacarose
pdf	função densidade de probabilidade
PE	envelope operacional
pH	potencial de hidrogênio
pol	porcentagem em massa de sacarose aparente contida em uma solução açucarada de peso normal determinada pelo desvio provocado pela solução no plano de vibração da luz polarizada
ppm	partes por milhão

$\dot{Q}_{ent}$	calor da fonte de energia para o fluido de trabalho
$\dot{Q}_{sai}$	calor saída do fluido de trabalho
r	taxa de contração
s	saída
SHF	hidrólise e fermentação separadas
SIN	sistema interligado nacional
SSF	sacarificação e fermentação simultâneas
t	tonelada
t	turbina
t_c	tonelada de cana-de-açúcar
t/h	tonelada por hora
tep	tonelada equivalente de petróleo
t_f	temperatura da fonte fria
t_q	temperatura da fonte quente
w	umidade
w_{bg}	umidade do bagaço
w_{palha}	umidade da palha
$\dot{W}_b$	trabalho da bomba
$\dot{W}_{bg(q)}$	potência do bagaço para queima
$\dot{W}_{cel}$	potência da celulose
$\dot{W}_{dw}$	potência total de deságue
$\dot{W}_{des(bg(q))}$	potência de deságue do bagaço para queima
$\dot{W}_{des(lig(pt))}$	potência de deságue da lignina do pré-tratamento

$\dot{W}_{hem}$	potência da hemicelulose
$\dot{W}_{lig}$	potência da lignina
$\dot{W}_{lig(pt)}$	potência da lignina do pré-tratamento
$\dot{W}_{suc}$	potência da sacarose
$\dot{W}_{palha(q)}$	potência da palha para queima
W_{dw}	potência total de deságue
Wh	watt-hora
wt	água
$\dot{W}_t$	trabalho da turbina
Zn	zinco

Letras Gregas

Δh	calor liberado
η	eficiência
η_{xylo}	eficiência da conversão da hemicelulose em xilose
η_{xeth}	eficiência da conversão da xilose para etanol
η_{gear}	taxa de deslizamento
η_{gluc}	eficiência da reação de celulose em glicose
η_{geth}	eficiência da conversão da glicose para etanol
ρ	densidade
ρ_{bg}	densidade do bagaço

Abreviaturas

ACR	Ambiente de Contratação Regulada
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ATR	Açúcar Total Recuperável
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CCEE	Câmara de Comercialização de Energia Elétrica
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
Consecana	Conselho dos Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Alcool
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Finep	Financiadora de Estudos e Projetos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MME	Ministério das Minas e Energia
NIPE	Núcleo Indisciplinar de Planejamento Energético
Orplana	Organização de Plantadores de Cana da Região Centro-sul do Brasil
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar

SUMÁRIO

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	31
CAPITULO 2 – OBJETIVOS.....	41
CAPITULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONTEXTO DO TRABALHO	43
3.1 FONTES DE ENERGIA	43
3.2 OFERTA E DEMANDA DE BIOENERGIA.....	45
3.3 FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA.....	46
3.4 ENERGIA DA BIOMASSA	46
3.5 COMBUSTÍVEIS	49
3.6 BIOCOMBUSTÍVEIS.....	50
3.7 CANA-DE-AÇÚCAR.....	51
3.7.1 SAFRA DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	55
3.7.2 ETANOL NO BRASIL: A PARTIR DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	57
3.7.3 PRIMEIRA GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	58
3.8 SIMULAÇÃO ESTOCÁSTICA E OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVOS	59
3.8.1 SIMULAÇÃO E MÉTODO DE MONTE CARLO.....	59
3.8.2 OTIMIZAÇÃO	61
3.8.2.1 OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVOS E FRONTEIRA DE PARETO	62
3.8.3 ENVELOPE DE OPERAÇÃO.....	63
3.8.4 FUNÇÃO DENSIDADE DE PROBABILIDADE.....	64
CAPITULO 4 – FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	67
4.1 PRODUÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	67

4.2 PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DA CANA-DE-AÇÚCAR	70
4.2.1 RECEPÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	70
4.2.2 EXTRAÇÃO DO CALDO.....	73
4.2.3 DESÁGUE DO BAGAÇO.....	76
4.2.4 GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	78
4.2.5 BAGAÇO	83
4.2.6 PALHA	85
4.2.7 TRATAMENTO DO CALDO	89
4.2.8 PRODUÇÃO DO ETANOL	91
4.2.9 RESÍDUOS E EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DO ETANOL DA CANA- DE-AÇÚCAR.....	97
4.2.10 USO DA ÁGUA.....	101
4.2.11 GERAÇÃO DE ENERGIA.....	106
4.3 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO	114
4.3.1 MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS.....	114
4.3.2 ETANOL CELULÓSICO (2G)	117
4.3.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ETANOL CELULÓSICO	118
4.3.4 HIDRÓLISE.....	130
4.4 INTEGRAÇÃO 1G2G – PLANTA DE REFERÊNCIA	133
CAPITULO 5 – MODELAGEM E METODOLOGIA	139
5.1 ETANOL 2G E ENERGIA	142
5.2 ROTA ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (2G).....	143
5.2.1 RENDIMENTOS DE REAÇÕES E EFICIÊNCIAS	143
5.3 ROTA COMBUSTÃO DA BIOMASSA E GERAÇÃO DE ENERGIA	145

5.4 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVOS.....	148
CAPITULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	153
6.1 ANÁLISE DO ENVELOPE OPERACIONAL	153
6.2 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE	166
6.2.1 BAGAÇO	167
6.2.2 PALHA	168
6.2.3 COMPONENTES DO BAGAÇO E DA PALHA	169
6.2.4 POTÊNCIA ELÉTRICA E ETANOL.....	175
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	181
7.1 CONCLUSÕES	181
7.2 SUGESTÕES	182
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185
APÊNDICE A	193
APÊNDICE B.....	201
APÊNDICE C.....	207
APÊNDICE D	209

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O interesse por fontes alternativas de energia vem aumentando a cada dia com o objetivo de substituir, mesmo que parcialmente, os combustíveis fósseis, tais como o petróleo, o carvão e o gás. Fontes alternativas incluem biomassa, energia solar, eólica, hidroelétrica e geotérmica, entre outras.

A biomassa tornou-se uma importante matéria-prima alternativa para a produção de energia e de produtos químicos à base de carbono. No Brasil, as fontes renováveis ocupam 42% da matriz energética, destacando a biomassa, que atinge uma fatia de 28,6%. Na média mundial as fontes renováveis correspondem a 13,2%.

A cana-de-açúcar, totalmente adaptada ao clima brasileiro e amplamente utilizada na produção de etanol e açúcar, é uma matéria-prima que permite a formação de um sistema sustentável, com o aproveitamento dos resíduos/subprodutos de seu processamento.

O bagaço já é utilizado como único combustível nas caldeiras das usinas, produzindo toda energia necessária para atender as etapas do processamento da cana-de-açúcar e gerando excedentes. Estes são comercializados com as concessionárias de energia através de leilões, denominados A-5, como pode ser visto na Tabela 1, que apresenta os resultados do 18º leilão de energia de dezembro/2013, onde nota-se a importante participação do bagaço da cana-de-açúcar.

Os leilões de energia A-5 são processos licitatórios para a contratação de energia elétrica proveniente de novos empreendimentos de geração realizados com cinco anos de antecedência do início do suprimento. Esse tipo de leilão foi criado para viabilizar empreendimentos de longa maturação, como, por exemplo, os empreendimentos hidrelétricos. O bagaço de cana-de-açúcar foi o principal combustível a partir da biomassa negociado no leilão.

Tabela 1 – Participação da biomassa no 18º leilão de energia A-5 de dezembro/2013

Vendedor	UF	Combustível	Potência (MW)	Garantia Física (MW médio)	Lotes Contratados (Fator = 0,1 MWm)	Total (MWh)
ERB Candeias	BA	Cavaco de madeira	16,790	14,900	149	3.222.318,700
Usina Santa Cândida II	SP	Bagaço cana-de-açúcar	55,000	23,100	228	4.930.796,400
Santo Ângelo	MG	Bagaço cana-de-açúcar	30,000	13,900	105	2.270.761,500
Usina Vista Alegre II	MS	Bagaço cana-de-açúcar	30,000	20,400	204	4.411.765,200
Vista Alegre I	MS	Bagaço cana-de-açúcar	30,000	22,200	156	3.373.702,800
Total			161,790	94,500	842	18.209.344,600

A geração de energia a partir da biomassa pode ser feita por muitas unidades distribuídas, ao contrário da geração hidroelétrica, que tende a ser centralizada, o que tem efeito sobre a rede de distribuição. As distâncias de transmissão são mais curtas e a potência de cada unidade é menor, fazendo com que a rede seja menos vulnerável à ocorrência de falhas de grandes proporções, resultando em maior segurança de fornecimento.

O gráfico da Figura 1 apresenta a evolução histórica da contratação por fonte nos leilões do ACR (Ambiente de Contratação Regulado) com os dados dos leilões realizados em agosto de 2013.

Figura 1 – Montantes resultantes dos leilões e preço médio de venda por fonte. Fonte: ("CCEE," 2013)

Pode-se observar certa estabilidade com relação ao montante negociado da biomassa, em contrapartida à contratação de óleo combustível, carvão e gás natural, que após aumento tendem a desaparecer das negociações.

A biomassa começa a ter aumento significativo devido ao seu ciclo de vida, que contribui para a mitigação das emissões atmosféricas e torna-se fonte importante para a geração de energia. Por ser uma fonte renovável, tem destaque sobre a energia a partir dos combustíveis fósseis, que apesar de uma oferta maior para a próxima década, não são renováveis e são restritos aos existentes.

A cana-de-açúcar tem participação importante na matriz energética porque sua safra coincide com o período de estiagem na região Sudeste/Centro-Oeste, onde fica localizada a maior potência instalada em hidroelétricas. Com a energia ofertada pela biomassa é possível contrabalancear os baixos níveis dos reservatórios das usinas hidroelétricas.

Com os montantes negociados nos últimos anos de acordo com ("CCEE," 2013), pode ser feita uma previsão de oferta de energia da biomassa até o ano de 2047. O gráfico da Figura 2 (a) mostra os valores negociados nos leilões com previsão anual da oferta de energia a partir da biomassa. Pode-se notar o aumento considerável para a próxima década, até 2023, com oferta de até aproximadamente 1.800 MW, que pode ser explicado com a busca de novas alternativas de geração e preços atrativos principalmente. O gráfico da Figura 2 (b) mostra o potencial acumulado da energia contratada a partir da biomassa, com oferta de aproximadamente 30.000 MW.

Fazendo-se a mesma análise para os combustíveis fósseis, incluindo gás natural, gás natural liquefeito (GNL), óleo combustível e óleo diesel, chega-se ao gráfico da Figura 3.

(a)

(b)

Figura 2 – Energia a partir da biomassa contratada nos leilões: (a) anual e (b) acumulada

(a)

(b)

Figura 3 – Energia a partir do gás natural, gás natural liquefeito (GNL), óleo combustível e óleo diesel contratada nos leilões: (a) anual e (b) acumulada

A oferta da energia fóssil é claramente maior, mas há sempre preocupação por ser não renovável, portanto finita e levar ao acúmulo do carbono na atmosfera, tornando necessário trabalho imediato para se desenvolver sua utilização em escalas maiores.

Diante desses resultados com a comercialização de eletricidade gerada a partir da queima do bagaço, podem-se inserir os resultados desse trabalho no contexto atual das necessidades energéticas do Brasil.

Além de utilizados para suprir a energia para o processamento industrial da cana-de-açúcar, o bagaço e a palha também são fontes potenciais para a fabricação do etanol 2G (segunda geração) a partir da celulose das suas composições. A biomassa lignocelulósica, por ser abundante em todas as partes do mundo, é matéria-prima importante para a fabricação de biocombustível. A produção do etanol do bagaço e da palha da cana-de-açúcar seria aumentada sem afetar a área plantada, não sendo necessárias novas áreas de plantio.

A oferta de etanol 1G teve aumento produtivo desde o início dos anos 2000, mostrando ser um produto consolidado na economia do Brasil, apenas sofrendo ligeira queda nas duas últimas safras devido a problemas climáticos, principalmente a falta de chuvas, comprometendo o crescimento da cana-de-açúcar, como mostrado no gráfico da Figura 4.

Figura 4 – Produção de etanol e de cana-de-açúcar de 2000 a 2014. Elaborado a partir dos dados da Conab (2014)

Há grandes investimentos para tornar viável a fabricação do etanol 2G no Brasil. O Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) anunciaram em 2014 o financiamento de R\$ 1,1 bilhão para pesquisas de etanol celulósico no país, com o objetivo de se ter até o final de 2014 as primeiras usinas em funcionamento em escala de demonstração, com a produção de até 3 milhões de litros por safra, dando segurança para investimentos em escala industrial.

Foi inaugurada em 2013 no município de Barra de São Miguel (AL), uma estação experimental para o desenvolvimento da cana-energia e outras fontes de biomassa. A estação de pesquisa será responsável por desenvolver matéria-prima competitiva para futuras unidades industriais. Foi inaugurada a primeira fábrica de etanol 2G do hemisfério sul, no município de São Miguel dos Campos.

Segundo (Cortez et al., 2010), a indústria da cana-etanol não se limita ou se restringe à alternativa etanol, substituindo a gasolina nacional. É uma opção que abre um leque de

oportunidades para o país, desde o mercado interno até o mercado externo. Em todos os casos, contudo, se colocam as necessidades de pesquisas para viabilizar um novo modelo agrícola e industrial, mais sustentável, com uso integral dos recursos da cana-de-açúcar e novos modelos industriais que permitam gerar mais energia elétrica e insumos à indústria petroquímica (etanol para fabricar polietileno e butadieno, que é uma borracha sintética), além do etanol.

Essas pesquisas são um desafio, desde a produção agrícola, colheita e processamento industrial da biomassa até as ciências econômicas e do meio-ambiente.

Do ponto de vista do processo, este problema pode ser estruturado em três frentes: 1) produção agrícola, 2) logística da matéria-prima e 3) conversão industrial.

As frentes têm que ter um denominador comum para se atingir os objetivos globais de melhoria no processamento, conseguindo os melhores resultados possíveis em termos de conversão.

O conceito de biorrefinaria surgiu como novo paradigma agroindustrial em que a biomassa é cuidadosamente desconstruída para produzir tanto produtos de baixo-valor/alto-volume como os combustíveis líquidos como biodiesel e etanol, quanto de baixo-volume/alto-valor, como os compostos farmacêuticos e nutricionais.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é investigar e quantificar os impactos da integração de novas tecnologias de processamento da biomassa em um modelo de produção agroindustrial existente em termos de suas melhores condições energéticas, com a análise de condições operacionais da matéria-prima, utilizando caracterização estatística com a escolha de parâmetros para simulação.

A biomassa a ser pesquisada é a cana-de-açúcar, que contribui intensamente para o desenvolvimento de um modelo agroindustrial sustentável no Brasil, tendo como base o estudo do processo de fabricação do etanol e a geração de energia a partir da queima do bagaço e da palha produzidos no seu processamento.

Atualmente o balanço energético na produção do etanol, que é a razão entre a energia produzida e a energia fóssil consumida, é altamente positivo (8:1 a 10:1), isto é, a produção de uma certa quantidade de etanol produz nove vezes mais energia renovável que a energia fóssil consumida para a sua produção. Isto pode ser melhorado utilizando-se os subprodutos gerados em algumas etapas do processo (bagaço e palha) em incremento na produção de energia.

Para o modelo integrado 1G2G de processamento sugerido serão feitas análises das situações dos subprodutos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) com relação às suas composições, principalmente fibra e umidade para as rotas de conversão da biomassa para geração de vetores de energia: etanol e eletricidade. O modelo, abrangente e detalhado, será analisado com funções densidade de probabilidades (pdf's) para se verificar as melhores composições e/ou combinações da biomassa estudada em termos de geração de energia.

Como resultado espera-se encontrar os principais gargalos para serem pesquisados e se tomar medidas para aproveitamento energético durante o processamento industrial, avaliando as composições possíveis do bagaço e da palha e quantidade para combustão ou fermentação, para possibilitar a escolha da melhor rota de conversão de energia para a produção de etanol e geração de eletricidade.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONTEXTO DO TRABALHO

3.1 FONTES DE ENERGIA

Para (Silva, 2010), fonte primária de energia é definida como o material ou fenômeno natural cujas propriedades físicas ou químicas podem ser usadas como fonte de energia. As três fontes primárias de energia mais comuns no mundo contemporâneo são o petróleo, o carvão mineral e o gás natural e respondem por 80% da energia produzida no mundo. Outras fontes primárias são a biomassa (por exemplo, a lenha combustível ou, no caso brasileiro, a cana-de-açúcar empregada como matéria-prima para produzir o etanol combustível), o vento, uma queda d'água, urânio e, naturalmente, a grande fonte primária, que é a energia do Sol.

A principal fonte de energia no Brasil é o petróleo, que, com o gás natural (outro combustível fóssil), responde por metade da oferta (50,7%), como mostrado na Figura 5. Em 2012, a oferta interna de energia elétrica chegou a 592,8 TWh distribuída como mostra a Figura 6, que traz também os renováveis do OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) e do mundo.

Examinando a Figura 5, na biomassa o destaque fica com o bom desempenho da geração por bagaço de cana-de-açúcar, com taxa de 12,7%. De fato, o setor sucroalcooleiro gerou 25,1 TWh em 2012, sendo 12,1 TWh destinados ao mercado e 13,0 TWh destinados ao consumo próprio. A geração por bagaço de cana-de-açúcar representa 71,0% da geração total por biomassa, os 29% restantes foram gerados, principalmente, pela indústria de papel e celulose, com a utilização de lixo, lenha e resíduos de árvores. (MME, 2013)

Figura 5 – Oferta interna de energia no Brasil em 2012. (MME, 2013)

Figura 6 – Oferta interna de energia elétrica em 2012. (MME, 2013)

3.2 OFERTA E DEMANDA DE BIOENERGIA

A matriz energética brasileira destaca-se mundialmente pelo seu caráter renovável, principalmente na geração de eletricidade e no setor de transportes.

A oferta total de bioenergia em 2012 foi de 79,5 milhões tep (ou 1.536 bep/dia), montante correspondente a 28,1% da matriz energética brasileira. Os produtos da cana-de-açúcar (bagaço e etanol), com 43,6 milhões tep, responderam por 54,8% da biomassa e por 15,4% da matriz. A lenha, com 25,7 milhões tep, respondeu por 32,4% da biomassa e por 9,1% da matriz. Outras biomassas (lixívia, resíduos de madeira e da agroindústria e biodiesel), com 10,2 milhões tep, responderam por 12,8% da biomassa e por 3,6% da matriz.

Na composição da oferta de produtos da cana-de-açúcar, aparece o etanol com 12,2 milhões tep (27%) e o bagaço de cana-de-açúcar com 32,9 milhões tep (73%). Na matriz energética brasileira, o bagaço representou 11,4% e o etanol 4%.

A oferta total de energia primária no Brasil, em 2012, foi de 11,9 EJ, mais ou menos 2% da oferta mundial. Nosso país apresenta, entre os países em desenvolvimento e desenvolvidos, uma característica única: sua oferta primária de energia é composta, em quase metade, por fontes renováveis.

Comparando-se as demandas de energia do Brasil (Figura 5) e do mundo (Figura 7) pode-se observar a grande vantagem do Brasil com relação às fontes de energia renováveis. As fontes renováveis, compostas pela biomassa, energias eólica e hidroelétrica e perfazem quase metade da matriz energética brasileira (42,1%), sendo 28,3% vindos da biomassa, valor mais que duas vezes superior comparado à matriz energética mundial de 2010 (12,7%).

Figura 7 – Matriz energética mundial 2010. Fonte: (MME, 2013)

3.3 FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA

Independente de qual seja a fonte primária, há dois tipos de vetores de energia mais usados pelo consumidor final: combustíveis e eletricidade.

A única fonte renovável que se pode utilizar com facilidade para a produção de combustíveis é a biomassa. As demais são boas para a produção de eletricidade, mas a biomassa também pode ser aproveitada eficientemente para a produção de eletricidade.

As energias renováveis são ambientalmente pouco impactantes e pouco contribuem para o aumento da concentração atmosférica de CO₂.

3.4 ENERGIA DA BIOMASSA

A partir da crise energética da década de 1970 e das principais conferências sobre o meio ambiente que se seguiram, as questões sobre a eficiência da geração e do uso da energia foram intensificadas e ampliadas considerando principalmente, os seus impactos ambientais. Buscou-se cada vez mais o uso de fontes renováveis de energia, que podem contribuir para reduzir as emissões de CO₂.

A agenda 21 e o Protocolo de Quioto sugerem a capacitação, educação e difusão do conhecimento técnico e científico, além da retomada da sustentabilidade, substituindo os combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia. (Cortez et al., 2010)

Segundo (Silva, 2010), energia de biomassa é energia química obtida a partir da energia eletromagnética da radiação solar, por meio da fotossíntese realizada por plantas e bactérias. Durante o processo de fotossíntese, as plantas absorvem o dióxido de carbono (CO_2) e a água para produzir oxigênio (O_2) e biomassa, como mostra a equação (1). A biomassa seca geralmente contém carbono, hidrogênio e oxigênio. O combustível e os alimentos obtidos da biomassa liberam CO_2 de volta para a atmosfera. O CO_2 é então reusado para o crescimento da próxima cultura e assim, ciclicamente. (Gupta & Demirbas, 2010)

O ciclo do carbono e do oxigênio está esquematizado na Figura 8:

Figura 8 – Crescimento da planta. Fonte: adaptado de (Gupta & Demirbas, 2010)

Tipicamente, o termo biomassa se refere à parte não aproveitada das plantas. Podem ser incluídos: madeiras e espécies herbáceas, resíduos de madeira, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de papel, parte dos resíduos sólidos municipais, resíduos de processamento de alimentos, resíduos animais, entre outros. Resumidamente, a Tabela 2 mostra as categorias de biomassa. (Gupta & Demirbas, 2010)

Tabela 2 – Principais categorias de matérias-primas de biomassa. Fonte: (Gupta & Demirbas, 2010)

Categoria principal	Matéria-prima biomassa
Produtos de florestas	Madeira, resíduos de madeira, árvores, arbustos, serragens, cascas
Resíduos biorrenováveis	Resíduos agrícolas, resíduos lenhosos, resíduos orgânicos renováveis
Culturas alimentares	Resíduos de culturas de grãos e óleos
Culturas de açúcares	Cana-de-açúcar, beterraba, melaços, sorgo
Aterros	Resíduos sólidos municipais
Resíduos orgânicos industriais	Resíduos de plásticos, óleo, couro, borracha
Líquens e musgos	Cogumelos
Plantas aquáticas	Algas, resíduos da água

De acordo com (Galembeck, 2010), biomassa já foi uma importante fonte de energia para a humanidade e está começando a desempenhar esse papel novamente. Essa tendência é bem visível no gráfico da Figura 9. A tendência atual é alimentada por dois fatos independentes: a busca de alternativas ao petróleo e ao gás e a contribuição dos combustíveis fósseis para as alterações climáticas.

Figura 9 – Transição da matriz energética – história e perspectivas para 2100. Fonte: (Goldemberg, 2010)

Diante de dois cenários propostos, a Figura 9 mostra a tendência da participação da biomassa como fonte de energia, de importância substancial nos dois casos.

3.5 COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis armazenam energia sob a forma de ligações químicas que podem ser liberadas de forma rápida e eficiente em máquinas e processos.

De acordo com (Silva, 2010), os combustíveis podem ser sólidos (carvão, lenha), líquidos (petróleo ou as suas formas secundárias transformadas, de gasolina e diesel, álcool combustível) ou gasosos (gás natural, gás liquefeito de petróleo, hidrogênio). O que caracteriza os combustíveis é que eles armazenam energia sob a forma de ligações químicas, energia que pode ser liberada de forma rápida e eficiente em máquinas e processos.

Seja pela questão ambiental global (redução de emissões de gases do efeito estufa), seja pela importância em reduzir a dependência externa de energia, o etanol brasileiro, que já apresenta indicadores ambientais muito positivos quando comparado a outras opções, representa para o Brasil, hoje e nas próximas décadas, uma grande oportunidade. (Cortez et al., 2010)

3.6 BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são gerados principalmente a partir da biomassa e têm como vantagem a contribuição da diminuição dos gases do efeito estufa (GEE) devido ao processo de fotossíntese das plantas. Uma exceção importante no cenário mundial de produção de etanol é o fabricado a partir do milho, biocombustível cuja produção é feita a partir do amido (polissacarose) que compõe sua estrutura.

Comparado ao etanol do milho, o de cana-de-açúcar é um biocombustível mais promissor, pois seu balanço energético (relação da energia renovável contida no biocombustível dividido pela energia fóssil utilizada para produzi-lo) é altamente positivo, significando que o crescimento da cana-de-açúcar absorve mais carbono do que é emitido quando o etanol é queimado como combustível. (Martinelli & Filoso, 2008)

O valor do balanço energético na produção do etanol é de 1:8 a 1:10. Nos Estados Unidos, o balanço energético para a produção de etanol de milho é de apenas 1:1,3 (Goldemberg, 2010), ou seja, uma diferença a favor do etanol de cana-de-açúcar de aproximadamente 700%, mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Balanço de energia na produção de etanol, com diversas matérias-primas. Fonte: (Macedo, 2007)

Matéria-prima	Energia renovável/energia fóssil utilizada
Etanol de milho (EUA)	1,3
Etanol de cana-de-açúcar (Brasil)	8,9
Etanol de beterraba (Alemanha)	2,0
Etanol de sorgo sacarino (África)	4,0
Etanol de trigo (Europa)	2,0
Etanol de mandioca	1,0

A Tabela 4 mostra o balanço de energia da produção de etanol e permite para se avaliar como esse balanço é altamente positivo.

Tabela 4 – Balanço de energia na produção do etanol da cana-de-açúcar (MJ/tc). Fonte: (Macedo et al., 2008)

Componente do balanço energético	2005/2006
Produção e transporte de cana-de-açúcar	210,2
Produção do etanol	23,6
<i>Input</i> fóssil (total)	233,8
Etanol	1.926,0
Excedente de bagaço	176,0
Excedente de eletricidade	82,8
<i>Output</i> renovável (total)	2.185,0
Produção/consumo energético	
Bioetanol + bagaço	9,0
Bioetanol + bagaço + eletricidade	9,3

3.7 CANA-DE-AÇÚCAR

As plantas produzem biomassa energética sob a forma de material lignocelulósico, açúcares, amidos e óleos. O Brasil, onde o sol e a água são abundantes, é um grande produtor de biomassa. De toda a biomassa que o país produz, o enfoque desse trabalho foi para a cana-de-açúcar, uma gramínea plantada no Brasil desde o início do século XVI.

O foco de interesse são os componentes da biomassa que têm um aproveitamento energético direto. No caso da cana-de-açúcar, os mais simples são os açúcares contidos no caldo, empregados no Brasil para produzir o etanol nas mesmas usinas que produzem açúcar. Por essa razão, a indústria brasileira do etanol é, ao mesmo tempo, a indústria brasileira de açúcar e agora ou em breve, de eletricidade.

A cana-de-açúcar é uma das mais importantes culturas comerciais no mundo. O Brasil é o líder na produção, com aumento na produção ano a ano. A cultura da cana-de-açúcar alcança todos os estados brasileiros e ocupa cerca de 11% da superfície agrícola do país, sendo o

terceiro cultivo mais importante em superfície ocupada, depois da soja e do milho, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Distribuição de culturas na área brasileira. Fonte: adaptado de Embrapa/ Conab

O Brasil tem uma área de terra de 851 milhões de hectares, dos quais mais de 50% são preservados, incluindo a floresta amazônica (350 milhões de hectares). Das terras disponíveis para agricultura (354 milhões de hectares), apenas aproximadamente 4% da área é ocupada por cana-de-açúcar, mostrando grande potencial de expansão.

A cana-de-açúcar é uma gramínea, composta de espécies de gramas altas perenes, oriundas de regiões temperadas quentes a tropicais da Ásia, especialmente da Índia. A parte aérea da planta é composta pelos colmos, nos quais se concentra a sacarose, que é o carboidrato predominante e pelas pontas e folhas, que constituem a palha da cana-de-açúcar, como mostrado na Figura 11. (Nogueira, 2008)

Figura 11 – Partes da cana-de-açúcar. Fonte: (Nogueira, 2008)

A composição mássica da cana-de-açúcar é de três elementos, palha, bagaço e açúcar que se apresentam praticamente nas mesmas proporções e representam juntos 42,5% do conteúdo mássico da planta; os 57,5% restantes são representados pela água. Em termos energéticos, a mesma proporcionalidade é verificada e confere à cana-de-açúcar um conteúdo energético da ordem de 7.400 MJ por tonelada (Tabela 5).

A palha e o bagaço são compostos basicamente por carbono e oxigênio, que juntos representam aproximadamente 90% da massa seca dos componentes, bem como se apresentam nas mesmas proporções, ou seja, a palha e o bagaço são produtos com composições químicas semelhantes (exceto no caso do nitrogênio, porém em ambos os casos os valores são inferiores a 1%, ou seja, pouco representativos). (Cortez et al., 2013)

Tabela 5 – Composição mássica e energética dos três principais componentes da cana-de-açúcar (em base seca). Fonte: (Leal, 2010a)

Componentes	Conteúdo mássico		Conteúdo energético	
	[kg/t]	[%]	[MJ]	[%]
Palha	140	32,9	2500	33,8
Bagaço	150	35,3	2500	33,8
Açúcar	153	31,8	2400	32,4
<i>Total</i>	425		7400	

Do ponto de vista da utilização industrial, seja para fabricação de açúcar ou etanol, a cana-de-açúcar é constituída de fibra e de caldo. A fibra é todo material insolúvel em água e o caldo é o conjunto da água e de todos os sólidos solúveis entre eles os açúcares. (Camargo, 1990)

A composição química da cana-de-açúcar é bastante variável quantitativamente, sendo, porém semelhante qualitativamente. Essa variação é influenciada por diversos fatores, entre os quais se destacam: variedade da cana-de-açúcar, região de cultivo, clima, solo, adubação, idade, entre outros. (Camargo, 1990)

Essa variação pode ser notada pelas diferenças da cana-de-açúcar cultivada no estado de São Paulo e nos estados do nordeste do Brasil. O clima paulista favorece o cultivo da cana-de-açúcar, sem a necessidade de irrigação. A produtividade é a mais alta do país, com média de 80,48 toneladas por hectare, na safra 2013/2014, contra 51,12 no nordeste no mesmo período. A qualidade da matéria-prima, isto é, o teor de sacarose está entre 14 e 15,5% de pol, equivalente ao rendimento médio de aproximadamente 137 kg de açúcares totais por tonelada de cana-de-açúcar, chegando-se a um rendimento de 86 litros de etanol por tonelada. (CONAB, 2013)

Entretanto, apesar do sucesso do programa brasileiro de produção de açúcar e etanol, atualmente o uso da energia primária da cana-de-açúcar, ou seja, todo o conteúdo energético acumulado na planta ainda é ineficiente, pois se converte em energia útil na forma de etanol apenas 26% da energia presente na cana-de-açúcar (Figura 12). Isso é devido ao subaproveitamento ou não uso do bagaço e da palha na produção de energia elétrica excedente ou etanol. O reflexo fica evidente quando analisada a participação da energia primária da cana-de-açúcar na matriz energética brasileira que, em 2013 foi de 15,4% como mostrado na Figura 5.

Figura 12 – Diagrama de Sankey – Conversão da energia primária da cana-de-açúcar. Fonte: (Cortez et al., 2013)

3.7.1 SAFRA DA CANA-DE-AÇÚCAR

De acordo com a (CONAB, 2013), a safra 2013/2014 mostra que a área cultivada com cana-de-açúcar destinada à atividade sucroalcooleira está estimada em 8.810,79 mil hectares, distribuídos em todos estados produtores. O Estado de São Paulo continua sendo o maior produtor com 51,66% (4.552.040 hectares), seguido por Goiás com 9,29% (818.390 hectares), Minas Gerais com 8,85% (779.830 hectares), Mato Grosso do Sul com 7,08% (624.110 hectares), Paraná com 6,66% (586.400 hectares), Alagoas com 5,02% (442.590 hectares) e Pernambuco com 3,25% (286.030 hectares). Nos demais Estados produtores as áreas são menores, mas, com bons índices de produtividade.

A pesquisa de campo da CONAB foi realizada entre dos dias 24 de novembro a 07 de dezembro de 2013, nas 413 unidades produtoras e a safra 2013/2014 mostra os números na Tabela 6.

Tabela 6 – Safra 2013/2014 de cana-de-açúcar. Fonte: (CONAB, 2013)

Cana-de-açúcar	659,85 milhões de toneladas
Área plantada	8,810 milhões de hectares
Produtividade	74,10 toneladas/hectare
Produção de açúcar	304,24 milhões de toneladas
Açúcar produzido	39 milhões de toneladas
Produção de etanol	355,60 milhões de toneladas
Etanol anidro	11,73 bilhões de litros
Etanol hidratado	15,93 bilhões de litros

O gráfico da Figura 13 mostra a evolução da produção da cana-de-açúcar, etanol e açúcar no Brasil.

Figura 13 – Evolução da produção de cana-de-açúcar, etanol e açúcar no Brasil. Fonte: (“Orplana,” 2013)

3.7.2 ETANOL NO BRASIL A PARTIR DE CANA-DE-AÇÚCAR

O etanol é um combustível de baixa toxidez e, diferentemente da gasolina, contém oxigênio em sua estrutura química, o que contribui para que a sua combustão no motor ocorra de forma mais completa e resulte em menor emissão de poluentes. No Brasil, esse combustível é produzido exclusivamente de cana-de-açúcar. (Sivakumar et al., 2010)

A produção de etanol combustível não foi atraente durante a era do petróleo barato, que terminou em meados dos anos de 1970, com sua crise mundial. Até então, o petróleo era a maior fonte de energia primária.

Nessa época teve início o Proálcool que propiciou grande evolução na agroindústria baseada na cana-de-açúcar, referente à produção de alimentos e energia e também os benefícios ambientais, com produção e uso de energia renovável. As melhorias avaliadas atualmente ocorreram principalmente no aumento da produtividade da cana-de-açúcar para a produção do etanol, que em 30 anos aumentou em três vezes a produção por hectare e pela extensão do ciclo produtivo, otimização do setor de transportes, mecanização da colheita, aumento no rendimento do etanol por quantidade de cana-de-açúcar processada, melhor uso do bagaço nos sistemas de cogeração, vislumbrando um maior aumento com o uso da palha da cana-de-açúcar para geração de energia. (Macedo et al., 2008)

Atualmente, a maioria dos carros vendidos no Brasil é bicomcombustível (flex-fuel). Os proprietários podem decidir qual o combustível que irá usar em qualquer momento, de acordo com os preços e atualmente, dependendo da região do país opta-se por utilizar etanol e não gasolina.

A produção de veículos flex-fuel passou de 48 mil unidades em 2003 para mais de 3,1 milhões em 2013, segundo a ("UDOP," 2013). Desde o lançamento já foram comercializados 14,6 milhões de veículos *flex-fuel*. Em 2012 a participação destes veículos no mercado brasileiro de veículos leves foi de 92 % produzidos.

O setor sucroalcooleiro tem apresentado aumentos sucessivos de demanda e produção devidos, principalmente, a três fatores simultâneos: 1) o aumento do consumo de etanol no

mercado interno provocado pela crescente venda de veículos “flex-fuel”, 2) o potencial aumento do mercado externo, devido às preocupações com o aquecimento global levando à utilização de energias renováveis e 3) o aumento do consumo de açúcar pelo mercado externo, devido à redução de subsídios na União Europeia e outros países. (Carmo & Tannous, 2009)

Seja pela questão ambiental global (redução de emissões de gases do efeito estufa), seja pela importância em reduzir a dependência externa de energia, o etanol brasileiro, que já apresenta indicadores ambientais muito positivos quando comparado a outras opções, representa para o Brasil, hoje e nas décadas vindouras, uma grande oportunidade. (Cortez et al., 2010)

Para (Silva, 2010), há uma única alternativa de combustíveis para o futuro no Brasil: a biomassa de cana-de-açúcar. Por duas razões: é uma solução eminentemente brasileira, na qual o nosso país é pioneiro e líder mundial e as outras alternativas de biocombustíveis não se comparam com o etanol em volume de produção atual ou possibilidade futuras.

3.7.3 PRIMEIRA GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Os três principais tipos de biocombustíveis de primeira geração usados comercialmente são: etanol, biodiesel e biogás.

No Brasil, praticamente a totalidade do açúcar e do etanol são produzidos a partir da cana-de-açúcar.

Algumas razões justificam este fato:

- Tradição de mais de 4 séculos no cultivo e utilização da cana-de-açúcar;
- Existência de solos adequados;
- Fornecimento de energia necessária ao processamento feito pela própria cana-de-açúcar (bagaço);
- Utilização da matéria-prima para a produção de açúcar e etanol (usinas anexas);

- É matéria-prima que possui hoje, o Brasil, a maior relação (kg (açúcar) ou L (etanol))/ha plantado.

3.8 SIMULAÇÃO ESTOCÁSTICA E OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVOS

3.8.1 SIMULAÇÃO E MÉTODO DE MONTE CARLO

Segundo (Andrade, 1989), a simulação pode ser usada para experiências com novas situações, sobre as quais se tem pouca ou mesmo nenhuma informação. É uma ferramenta valiosa e versátil em problemas onde as técnicas analíticas são inadequadas.

São dois os tipos de modelos de simulação: o determinístico e o probabilístico. De acordo com (Martins, 2003), nos modelos determinísticos pressupõe-se que os dados são obtidos com certeza, isto é, não incorpora as probabilidades de que o valor escolhido para a simulação sofra alterações futuras. O modelo probabilístico incorpora o comportamento aleatório dos itens do sistema, tentando capturar a natureza probabilística envolvida nas variáveis inseridas no sistema, com a utilização da técnica estatística e de computadores. (Nascimento & Zucchi, 1997)

Segundo (Nascimento & Zucchi, 1997), a origem dos modelos de simulação probabilísticos deu-se no método de Monte Carlo, que tem como foco a simulação de eventos aleatórios. A partir dele pôde-se introduzir a análise de riscos, incorporando as variáveis ambientais e, conseqüentemente, os elementos de incerteza inerentes.

(Hammersley & Handscomb, 1964) definem o Método de Monte Carlo como sendo a parte da matemática experimental que está preocupada em experiências com números aleatórios. Esse método é uma expressão geral e as formas de investigação estão baseadas no uso de números fortuitos e estatística de probabilidade.

O método tem este nome devido à famosa roleta de Monte Carlo, no Principado de Mônaco. Seu nome e o desenvolvimento sistemático do método datam de 1944, na Segunda

Guerra Mundial, período em que foi ferramenta de pesquisa para o desenvolvimento da bomba atômica.

Historicamente, o método de Monte Carlo foi considerado uma técnica, usando números aleatórios ou pseudoaleatórios, para soluções distribuídas uniformemente no intervalo $[0,1]$. Os geradores de números aleatórios geram números em um determinado intervalo com a mesma probabilidade.

A Simulação de Monte Carlo é um método estatístico baseado em geração de números aleatórios para valores de parâmetros de controle, para posterior simulação e análise de resultados. A geração de números aleatórios permite resolver uma quantidade grande de problemas com a simulação de cenários e o posterior cálculo de um valor esperado.

As etapas para a aplicação do método de Monte Carlo são:

- Criar um modelo;
- Gerar números aleatórios para amostragem dos fenômenos;
- Descrever os resultados em PDF (funções densidade de probabilidade).

Avaliação de medida de incerteza é proposta tendo como base a funções densidade de probabilidade (pdf) utilizando os dados aleatórios gerados pelo método de Monte Carlo. Em estatística, a função densidade de probabilidade é uma função não negativa utilizada para representar a distribuição de probabilidade caso a variável aleatória seja contínua. (Wubbeler, Krystek, & Elster, 2008)

– VARIÁVEIS DE CONTROLE E VARIÁVEIS ESTOCÁSTICAS

Variáveis de controle são aquelas que o decisor tem um controle. Elas podem ser controladas manualmente durante a realização de um determinado processo.

Variáveis estocásticas podem ser definidas como uma função que associa um determinado evento que pertence a uma parte do espaço amostral e que tem associado a esse

evento um único resultado. Pode ser vista como a medição de algum parâmetro que pode gerar um valor diferente a cada medida.

3.8.2 OTIMIZAÇÃO

Segundo (Saramago & Steffen Jr, 2008) e (Saramago & Steffen Jr, 2010), otimização consiste em encontrar uma solução ou um conjunto de soluções ótimas, isto é, as que satisfazem melhor o objetivo para uma determinada função ou conjunto de funções. O conceito de solução ótima é inerente do problema que se deseja otimizar. Dependendo do problema e do número de funções que se deseja otimizar, pode-se encontrar uma única solução, um conjunto de soluções ou ainda não haver solução que satisfaça todas as funções.

À medida que o número de funções e o número de variáveis aumentam, as dificuldades em se determinar o conjunto de soluções ótimas também aumentam. Por isso existe a necessidade de desenvolver técnicas matemáticas e computacionais que refinem o processo de otimização, dado que este é amplamente utilizado para resolver problemas de Engenharia.

Os componentes da otimização são de acordo com (Saramago & Steffen Jr, 2010):

1. O espaço de projeto (ou de busca) onde são consideradas todas as possibilidades de solução de um determinado problema;
2. A função objetivo que representa uma maneira de avaliar os elementos do espaço de projeto;
3. As restrições que delimitam o espaço de projeto e demarcam a área onde a busca pode ocorrer;
4. O algoritmo que irá fornecer a resposta ao problema de otimização.

Os métodos para a solução de problemas de otimização se dividem em dois grupos, os métodos baseados no cálculo (Deterministic Optimization) – maioria dos métodos clássicos e que geram uma sequência determinística de possíveis soluções e os métodos randômicos ou aleatórios (Random Strategies), cujo resultado mostra uma distribuição de probabilidade.

3.8.2.1 OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVOS E FRONTEIRA DE PARETO

De acordo com (Kao & Jacobson, 2008), muitos problemas de otimização do mundo real envolvem múltiplos objetivos (e muitas vezes conflitantes). Estes problemas são relevantes em uma variedade de disciplinas de Engenharia, campos científicos e diversas aplicações industriais. Ao contrário de problemas de otimização de um único objetivo, em que se tenta encontrar a melhor solução (ótimo global), em problemas de otimização multiobjetivo pode não existir uma única solução que corresponda à melhor em todos os objetivos.

Para (Coello, 1999), a otimização multiobjetivo pode ser definida como o problema para encontrar um vetor de variáveis de decisão cujos elementos representam as funções objetivos. Essas funções formam uma descrição matemática do critério de otimalidade que estão em conflito umas com as outras. Neste caso, o termo “otimizar” significa encontrar um conjunto de soluções que não podem ser melhoradas simultaneamente.

Segundo (Pareto, 1896), o conceito de Pareto-ótimo constitui a origem da busca na otimização multiobjetivo. Pela definição, um vetor z é Pareto-ótimo se não existe um outro vetor viável z^* que possa melhorar algum objetivo, sem causar uma piora em pelo menos um outro objetivo. Em outras palavras, um vetor solução z pertence ao conjunto de soluções Pareto-ótimo se não existe nenhum vetor solução z^* que domine z , conforme mostra a Figura 14.

Figura 14 – Fronteira de Pareto

Cada ponto do gráfico é uma solução possível dentro de um intervalo determinado. As soluções ótimas se encontram na fronteira limite da curva gerada, chamada Fronteira de Pareto. Os vários pontos encontrados fazem parte da região ótima procurada.

Portanto, a fronteira ótima de Pareto é um conjunto de soluções não dominadas entre si, dentre as quais nenhuma pode ser considerada melhor ou pior.

3.8.3 ENVELOPE DE OPERAÇÃO

Um envelope de operação ou operacional (PE) é a região limitante para um processo real. Existem dois tipos de envelopes operacionais: PE determinísticos e PE probabilísticos. A diferença entre os dois tipos reside na possibilidade de violação do limitante. Enquanto que um envelope operacional determinístico considera sempre o comportamento dos casos extremos do processo, os envelopes operacionais probabilísticos permitem uma avaliação diferente, com o ajuste do limitante utilizando um fator probabilístico. Na realidade, este fator indica a probabilidade de violação do limitante, ou seja, a qualidade da representação desejada. Os PEs determinísticos caracterizam-se pela sua simplicidade e pelo reduzido número de parâmetros necessários para sua definição. Entretanto, os limitantes derivados por estes são “largos”, ou seja, podem ser valores muito mais altos que os valores do processo. Os PEs probabilísticos são mais complexos, porém, são capazes de caracterizar com maior precisão o processo real, ou seja, a diferença entre o limitante e o processo real é menor. O envelope simulado é uma faixa, cujos valores devem cair dentro desta faixa se o modelo é adequado, como exemplificado na Figura 15.

Figura 15 – Exemplo de envelope operacional

O envelope é obtido por meio de simulações de amostras de acordo com a distribuição pressuposta. Conclui-se pela adequação do modelo probabilístico se todos os pontos plotados estiverem predominantemente dentro do envelope com possível exceção de alguns pontos. (Melo & Fonseca, 2003)

3.8.4 FUNÇÃO DENSIDADE DE PROBABILIDADE (pdf)

Função densidade de probabilidade (pdf) é uma função não negativa utilizada para representar a distribuição de probabilidade caso a variável aleatória seja contínua.

Se uma variável aleatória tem densidade dada por $f(x)$, então o intervalo infinitesimal $[x, x+dx]$ tem probabilidade $f(x)dx$. (Casella & Berger, 2010)

A pdf não trabalha com valores pontuais e sim com intervalos infinitesimais, isto é, informa a probabilidade de uma variável x assumir um valor num determinado intervalo, com número infinito de valores. O gráfico de uma pdf é representado no eixo das abscissas pelos intervalos em que o resultado da $f(x)$ deve estar e no eixo das ordenadas pela probabilidade do evento ocorrer, como exemplificado na Figura 16.

Figura 16 – Exemplo de gráfico densidade de probabilidade

CAPÍTULO 4 – FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

4.1 PRODUÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR

No Brasil, o processamento da cana-de-açúcar é feito em 413 usinas. (CONAB, 2013), sendo 297 unidades mistas (açúcar+etanol), 11 unidades produtoras somente de açúcar e 103 somente de etanol, distribuídas conforme mostra o mapa da Figura 17. A distância média da Floresta Amazônica das áreas onde a cana-de-açúcar é cultivada é de cerca de 2.000 km. Essa distância desmistifica que a cultura da cana-de-açúcar poderia desmatar a Floresta Amazônica e também o solo não é adequado para seu plantio.

Figura 17 – Mapa de produção do sistema sucroenergético no Brasil. Fonte: NIPE – Unicamp, IBGE e CTC)

A Tabela 7 mostra o perfil dos fornecedores independentes e parcerias de cana-de-açúcar na safra 2011/2012, de acordo com o CONSECANA.

Tabela 7 – Perfil dos fornecedores independentes e parcerias de cana-de-açúcar na safra 2010/2011. Fonte: ("Orplana," 2013)

ESTRATOS DE PRODUÇÃO – SAFRA 2011/2012					
Estrato	Nº de produtores	% de produtores	Área média (ha)	Produção (t)	% da produção
Menor que 1.000 (t)	8.889	45,9	8	4.944.706	4,2
De 1.001 a 6.000 (t)	7.672	39,6	46	24.867.512	21,2
De 6.001 a 12.000 (t)	1.459	7,5	156	15.890.663	13,5
De 12.001 a 25.000 (t)	786	4,1	310	17.048.950	14,5
De 25.001 a 50.000 (t)	366	1,9	634	16.265.819	13,9
De 50.001 a 100.000 (t)	123	0,6	1284	11.021.732	9,4
Acima de 100.000 (t)	87	0,4	4484	27.296.376	23,3
Total	19.382	100,0	86	117.335.759	100,0

Analisando os estratos de produção, os fornecedores de cana-de-açúcar que entregaram até 12.000 toneladas de cana-de-açúcar por ano (18.020) representaram na Safra 2011/2012, 93% do total de fornecedores e foram responsáveis por 39% da cana-de-açúcar entregue; os fornecedores que entregaram de 12.000 a 50.000 toneladas (1.152) representaram 6% do total de fornecedores e foram responsáveis por 28% da cana-de-açúcar entregue, enquanto que os fornecedores que entregaram acima de 50.000 toneladas (210 fornecedores – 1,0%) entregaram 33% da cana, sendo que a área média foi de 86 hectares, variando de 8 a 4.484 hectares. A qualidade média da matéria-prima entregue pelos fornecedores de cana-de-açúcar apresenta uma queda à medida que se aumenta o tamanho da área cultivada, sendo esta queda mais significativa foi observada nos estratos acima de 50.000 toneladas, que apresentou uma quantidade de ATR de 138,63 kg/t, sendo 1,4% (1,99 kg/t) inferior à média dos fornecedores que entregaram até 50.000 toneladas (140,61 kg de ATR/t).

A área média de cultivo da cana-de-açúcar nas 182 Usinas no estado de São Paulo é de aproximadamente 28 kha, de acordo com a produção por município (ORPLANA) ou por usina (UNICA), considerando-se a produtividade de 130 kg açúcar/t cana-de-açúcar, 86 L etanol

hidratado/t cana-de-açúcar, 82 L etanol anidro/ t cana-de-açúcar e 80 t cana-de-açúcar/ha. A área média é esquematizada no histograma do gráfico da Figura 18.

Figura 18 – Frequência da distribuição da área de cana-de-açúcar cultivada no estado de São Paulo (média calculada em 27,34 kha). Adaptada a partir dos dados da ORPLANA.

Baseando-se na área de cultivo da cana-de-açúcar, a preocupação com a logística deve se basear na integração dos processos que fazem parte da cadeia produtiva. É necessária uma estratégia para o transporte da cana-de-açúcar para atender à necessidade operacional da usina, integrando os sistemas agrícolas e industriais.

Segundo a ("Embrapa," 2013), vários aspectos devem ser considerados na logística do processo produtivo agrícola e industrial da cana-de-açúcar:

- A compreensão da importância da ligação entre as áreas agrícola e industrial da cadeia produtiva sucroalcooleira é relevante para que a empresa tenha vantagem competitiva em relação à qualidade da cana-de-açúcar e ao investimento em sistemas de corte, carregamento e transporte.
- A forma de coordenar os processos de corte, carregamento e transporte de cana-de-açúcar do campo até a área industrial, de maneira a suprir adequadamente a demanda necessária na área industrial. Os custos de corte, carregamento e

transporte representam 30% do custo total de produção da cana-de-açúcar, sendo que somente os gastos com transporte equivalem a 12% desse total.

- Os sistemas de recepção devem sempre ser alimentados de forma que a moenda opere com carga máxima para não gerar desperdícios de energia, desgaste desnecessário dos equipamentos etc.

4.2 PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DA CANA-DE-AÇÚCAR

4.2.1 RECEPÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR

– PESAGEM

A cana-de-açúcar chega à usina em caminhões de transportes chamados: Romeu e Julieta (caminhão + um reboque), Treminhão (caminhão + dois reboques) ou Rodotrem (caminhão + dois semireboques que podem ser desacoplados).

A operação de pesagem da cana-de-açúcar deve ser rigorosamente executada, uma vez que é feito o controle tanto agrícola quanto industrial da unidade. A pesagem incorreta acarretará erro nos balanços e rendimentos globais da fábrica. (Camargo, 1990)

Os caminhões que transportam a cana-de-açúcar até a usina são pesados antes e após o descarregamento em balanças eletrônicas, obtendo-se assim o peso real da cana-de-açúcar pela diferença entre as duas medidas. (Elia Neto, 2009)

– AMOSTRAGEM

Após a pesagem, as amostras de matéria-prima são retiradas através de uma sonda extratora (Figura 19). O material coletado é homogeneizado, triturado e analisado em laboratório para determinação do teor de sacarose na matéria-prima. (Elia Neto, 2009)

Figura 19 – Sonda extratora retirando amostra da cana-de-açúcar que acabou de chegar na usina

São determinados os teores de pol, brix e fibra. É através dessas análises que se efetua o pagamento da cana-de-açúcar pelo teor de sacarose (PCTS) além de determinar a qualidade da matéria-prima recebida para pagamento dos fornecedores pela ATR (açúcar total recuperável), proporciona ainda dados para o controle agrícola, o controle de moagem e para o cálculo do rendimento industrial.

Pol é a porcentagem em massa de sacarose aparente contida em uma solução açucarada de peso normal. É determinada pelo desvio provocado pela solução no plano de vibração da luz polarizada.

Brix é a porcentagem em massa de sólidos solúveis contidos em uma solução de sacarose quimicamente pura.

O pol e o brix medem a pureza do caldo extraído da moagem da cana-de-açúcar e ambos medem o pc (pol da cana-de-açúcar, isto é o resultado da quantidade de pol encontrada na cana-de-açúcar) e teor de sacarose da cana-de-açúcar. (Camargo, 1990)

– DESCARREGAMENTO

Normalmente o descarregamento da cana-de-açúcar é direto, ou seja, é feito com o uso de guincho tipo “Hillo” nas mesas alimentadoras ou, no caso da cana-de-açúcar picada, através de um tombador hidráulico para basculamento dos caminhões (Figura 20). O descarregamento no pátio de cana-de-açúcar atualmente é pouco utilizado. (Elia Neto, 2009)

A prática de estoque de cana-de-açúcar não é recomendada, devido a modificações que podem ocorrer, principalmente na perda do teor de sacarose, comprometendo sua qualidade para fabricação do açúcar e do etanol. (Camargo, 1990)

Figura 20 – Chegada e descarregamento da cana-de-açúcar

– ALIMENTAÇÃO E PREPARO

Após descarregada, a cana-de-açúcar colhida inteira (corte manual) é normalmente lavada para diminuir as impurezas que afetam negativamente seu processamento ainda na

própria mesa de recepção. De qualquer maneira, a lavagem é feita para eliminar impurezas, principalmente areia, palha e pedras. Estima-se que a quantidade de material estranho é de cerca de 4% em dias secos e 15% em dias chuvosos. Essa lavagem pode acarretar uma perda adicional de sacarose. O volume de água adicionada pode variar, dependendo da inclinação da mesa alimentadora.

No caso de cana-de-açúcar picada (corte mecanizado), esta não pode ser lavada, pois as perdas de sacarose seriam muito elevadas, por isso algumas usinas usam o sistema de limpeza a seco, baseado em jatos de ar sobre a cana-de-açúcar. (Leite, 2009) As mesas de recebimento com limpeza a seco possuem peneiras e fundo falso para facilitar a remoção das impurezas minerais. (Elia Neto, 2009)

A cana-de-açúcar limpa é conduzida pela esteira metálica para ser preparada, primeiramente no picador com jogo de facas oscilantes para picar a cana-de-açúcar em pedaços menores. Trata-se de um equipamento rotativo, que gira no mesmo sentido do movimento da cana-de-açúcar na esteira. Em seguida, a cana-de-açúcar picada é desfibrada em equipamento que utiliza martelos oscilantes, aumentando a densidade da massa e formando um material mais homogêneo e com fibras longas, rompendo as células para facilitar a etapa seguinte de extração do caldo. Antes de seguir para a extração a massa da cana-de-açúcar passa por um eletroímã visando a retirada de materiais ferrosos que possam estar acidentalmente presentes na cana-de-açúcar. (Elia Neto, 2009)

4.2.2 EXTRAÇÃO DO CALDO

A extração do caldo para a fabricação de açúcar ou etanol é tradicionalmente realizada pelo processo de moagem, apesar de vários países da África (principalmente África do Sul), América Central, Europa e Egito praticarem largamente a tecnologia de extração por difusão, seja de beterraba ou de cana-de-açúcar. (Elia Neto, 2009)

– MOAGEM

A moagem é um processo de extração do caldo que consiste em fazer a cana-de-açúcar passar entre rolos que aplicam sobre o material uma pressão pré-estabelecida. (Leite, 2009)

Figura 21 – Moendas para extração do caldo da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar passa por um conjunto de 4 a 6 moendas, cada uma delas denominada terno. Cada terno de moenda pode ter 3 ou 4 rolos para que a cana-de-açúcar seja esmagada para a extração do caldo, conforme mostram a Figura 21 e o esquema da Figura 22.

No primeiro terno é alcançada uma extração de 50 a 70% e após passar por todos os ternos, é completada a extração.

Para aumentar a extração da sacarose, realiza-se adição de água à cana-de-açúcar, processo chamado de embebição, uma vez que o bagaço resultante ainda retém uma certa quantidade de caldo. Adicionando-se água ao bagaço, esse caldo residual fica diluído, podendo ser extraído em nova moagem. A umidade final do bagaço permanece a mesma, ocorrendo simplesmente a substituição do caldo original pela água adicionada. (Camargo, 1990)

Figura 22 – Esquema mostrando moenda (a) 1º terno com 4 rolos e (b) 2º terno com 3 rolos

– DIFUSÃO

A difusão é definida como o fenômeno pelo qual duas soluções de diferentes concentrações, separadas por uma membrana permeável ou porosa, depois de algum tempo se misturam e adquirem a mesma concentração. (Camargo, 1990)

Na difusão, diferentemente da moenda, não ocorre o esmagamento, propiciando-se a extração de caldo da cana-de-açúcar por lixiviação em correntes cruzadas da camada de cana-de-açúcar desfibrada, como na moenda, porém com cerca de 13 recirculações de caldo ao invés de 3 a 5 como na moagem. A cana-de-açúcar desfibrada alimenta um transportador de cana-de-açúcar com fundo perfurado para permitir a passagem do caldo extraído. A camada de cana-de-açúcar preparada dentro do difusor é de aproximadamente 1,0 m a 1,5 m e a água de embebição é aplicada no final do difusor na temperatura de 90 °C. No final do difusor, a massa passa por um conjunto de moenda com função de retirar a umidade do bagaço. (Elia Neto, 2009)

A eficiência de extração de açúcares varia de 94,0% a 97,5% e a umidade final do bagaço em torno de 50%. (Leite, 2009)

A remoção de água ou desaguamento do bagaço após a etapa de difusão é realizada através de rolos, como no processo de moagem. A última moenda, utilizada para essa finalidade é chamada de moenda desaguadora.

Após a extração do caldo, o bagaço, constituído de fibra ($\pm 46\%$), água ($\pm 50\%$) e sólidos dissolvidos ($\pm 4\%$), é transportado por esteiras rolantes para as caldeiras, sendo o excedente enviado ao pátio de estocagem. O bagaço é produzido numa quantidade que varia de 250 kg a 300 kg por tonelada de cana-de-açúcar moída; ele se constitui no único combustível utilizado nas caldeiras a vapor, gerando toda energia necessária ao processamento de cana-de-açúcar e, ainda, produzindo sobras.

4.2.3 DESÁGUE DO BAGAÇO

O deságue do bagaço é uma operação para um processo de combustão seguro e para o aproveitamento da sacarose. Após a extração da sacarose, a umidade do bagaço é cerca de 80% com teor de sacarose residual inferior a 2%. Uma ou duas moendas são utilizadas para reduzir a umidade para 50-55%, que é a umidade máxima usual para caldeiras aquatubulares. A água extraída é normalmente recirculada através do sistema de extração para facilitar a recuperação de sacarose residual.

A extração da água é dada pelo tempo necessário para que o líquido flua através dos interstícios da estrutura lignocelulósica em comparação ao tempo de residência dentro dos rolos de moagem do deságue. Portanto, para uma dada porosidade (teor de fibra+pressão de colapso), o teor de umidade é diretamente proporcional à velocidade de processamento, isto é, a extração de água é menos eficiente como os aumentos da taxa de processamento. Em outras palavras, quanto maior a velocidade angular dos cilindros, maiores as taxas de processamento, menores os tempos de residência e, finalmente, menor a quantidade de água extraída. A potência de acionamento é utilizada para: 1) compressão do bagaço, 2) atrito do bagaço com superfícies internas e rolos (deslizamento) e 3) perda de potência em engrenagens e rolamentos. Vários fatores influenciam estes processos, tais como conteúdo de fibra de cana-de-açúcar, desgaste dos rolos das moendas, pressão de esmagamento, etc. De acordo com (Hugot, 1969), a potência total de deságue (W_{dw}) pode ser calculada pelo seguinte modelo simplificado:

$$W_{dw} = \frac{nD}{\eta_{gear}} \left(\left[0,5 \frac{6r-5}{\sqrt{r}(1+\sqrt{r-1})} \sqrt{\frac{e_A}{D}} + 0,04 \right] F + 1,0L \right) \quad (2)$$

onde n é a velocidade angular dos cilindros, D é o diâmetro dos rolos, η_{gear} é a taxa de deslizamento (V_c/V_{bg}), r a taxa de contração (e_A/e_p), F a carga aplicada no rolo de compressão e L é a largura dos rolos, como indicado na Figura 23.

Figura 23 – Variáveis para o processo de deságue através dos rolos da moenda

A fórmula de Hugot incorpora erros de até $\pm 25\%$ devido a hipóteses restritivas (o coeficiente de deslizamento não é constante, por exemplo) e porque não é possível ter rigoroso controle simultâneo sobre todas as influências das variáveis do processo, tais como conteúdo de fibra do bagaço, pressão de esmagamento, etc. Qualitativamente, sabe-se que o deslizamento aumenta com a velocidade periférica dos rolos. Isto implica que a potência de acionamento aumenta linearmente com a velocidade angular dos rolos e, consequentemente, com a taxa de processamento. Isto pode ser deduzido a partir da análise do efeito de r no W_{pt} no modelo de Hugot.

A moenda de deságue pode ser controlada ajustando a velocidade de processamento e carga hidráulica para manter a umidade o mais próxima possível do ponto ideal, cerca de 50%. Assim, a equação de (Hugot, 1969) e o que se sabe sobre os fenômenos físicos que a regem permitem propor um modelo simplificado para avaliar a potência de deságue. Considerando que a taxa de processamento é proporcional ao produto $\omega \cdot D/2$ (balanço de massa sem escorregamento).

$$\dot{m}_{bg} = \rho_{bg} e_p L V_{bg} = \rho_{bg} e_p L r \frac{\omega D}{2} \quad (3)$$

Simplificando a equação 2, tem-se que

$$W_{des} = K \cdot \left(\frac{\dot{m}_{bg}}{\dot{m}_{nom}} \right)^{1+a} \quad (4)$$

onde $\dot{m}_{nom}$ é a vazão mássica nominal e K e a são ajustados empiricamente. Utilizando os dados fornecidos pelo fabricante de moendas de deságue (Fives Cail ®) foi obtido $K = 2,91$ e $a = 0,0136$ para $\dot{m}_{nom} = 160$ t/h, que é consistente com os valores usuais de 15-25 kWh por tonelada de bagaço segundo o fabricante. Para a usina de referência analisada, a demanda de potência para deságue é aproximadamente 2,73 MW para processar as 150 t/h de bagaço, que mostra que o deságue por dispositivos mecânicos é efetivamente uma operação de alto consumo de energia.

A combustão da biomassa possui balanço de carbono favorável ambientalmente devido seu processo de fotossíntese. Assim, a emissão líquida de CO_2 decorrente de processamento e uso do etanol vem basicamente do uso de combustíveis fósseis, do uso de materiais para a construção da própria usina, principalmente cimento e uso de fertilizantes e agrotóxicos.

A combustão da biomassa abre possibilidades interessantes para o sequestro e armazenamento de carbono como pode ser visto no apêndice deste trabalho.

4.2.4 GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

No Brasil, as usinas do setor sucroalcooleiro possuem sistemas de cogeração com a produção simultânea de calor e trabalho para o processo de produção de açúcar e etanol, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como combustível. O vapor gerado pode ser utilizado para acionamento de moendas, bombas, sopradores, além da conversão em eletricidade, onde se encontra seu uso mais nobre. A cogeração possibilita o aproveitamento da energia do bagaço e a geração de energia elétrica nas diversas unidades industriais. No passado, a necessidade de eliminação do bagaço, biomassa residual do processo produtivo, foi um dos motivos que

levaram à adoção dos sistemas de cogeração pouco eficientes que produziam apenas a energia necessária para o processo. (Ensinas, Arnao, & Nebra, 2010)

Porém, se antes o bagaço era um problema, hoje ele é negociado a altos valores e as usinas tentam aprimorar seus processos para estender o tempo de moagem, possibilitando maior geração de energia para comercialização. Caldeiras de última geração são utilizadas, as quais possuem alta eficiência e produzem excedente de energia, como a mostrada na Figura 24.

Figura 24 – Caldeira de leito fluidizado borbulhante ($P=68$ bar e $T=525$ °C). Fonte: HPB Engenharia e Equipamentos

A estrutura das usinas como sistemas de cogeração pode ser explorada aprimorando o uso e produção da energia neste setor, o que possibilita a geração de excedentes de eletricidade passíveis de serem vendidos às concessionárias da rede elétrica. Além do uso do bagaço, a eliminação das práticas de queimadas nos canaviais, com a colheita mecanizada e a recuperação de pontas e folhas da cana-de-açúcar (palha), podem representar também um aumento significativo na disponibilidade de biomassa usada como combustível nos sistemas de cogeração, aumentando ainda mais a geração de excedentes.

Os fatores que devem ser observados para se obter uma configuração ideal de sistema de cogeração em uma usina são: (Ensinas et al., 2010)

- Demandas de trabalho mecânico, eletricidade e energia térmica requerida pelo processo;
- Nível de pressão e temperatura do vapor requerido pelo processo;
- Participação da energia no custo do produto final;
- Viabilidade técnica e econômica da venda de excedente de eletricidade.

Nas reações de combustão, a rápida oxidação dos elementos comburentes do combustível resulta em liberação de energia térmica à medida que os produtos de combustão são formados. Na maioria dos combustíveis, os três principais elementos químicos combustíveis são o carbono, o hidrogênio e o enxofre. Na maioria das vezes, o enxofre praticamente não contribui para a liberação de energia, mas pode ser fonte significativa de problemas de poluição e corrosão. Uma combustão é dita completa quando todo o carbono presente no combustível se oxida formando dióxido de carbono, todo hidrogênio forma água e todo o enxofre forma dióxido de enxofre e todos os outros elementos combustíveis foram também totalmente oxidados. (Moran & Shapiro, 2002)

– AR DE COMBUSTÃO

Para uma reação de combustão o elemento essencial é o oxigênio combinado com o combustível. O oxigênio puro é somente utilizado em aplicações especiais como o corte e a soldagem. Na maioria das aplicações em combustão, o ar fornece o oxigênio necessário.

Por definição, todos os componentes do ar, exceto o oxigênio, são agrupados juntamente com o nitrogênio. Consequentemente, em uma base molar, o ar é considerado como 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio. Com essa idealização, a razão molar do nitrogênio em relação ao oxigênio é $0,79/0,21 = 3,76$. Assim, quando o ar fornece o oxigênio em uma reação de combustão, cada mol de oxigênio é acompanhado por 3,76 moles de nitrogênio. O ar

considerado não contém vapor d'água. Quando o ar úmido estiver associado à combustão, o vapor d'água presente deve ser considerado ao se escrever a equação de combustão.

– RAZÃO AR-COMBUSTÍVEL

Dois parâmetros que são usados para a determinação das quantidades de combustível e ar no processo de combustão são a razão ar-combustível e o seu inverso, a razão combustível-ar. A razão ar-combustível é a razão entre a quantidade de ar em uma reação pela quantidade de combustível. Essa razão pode ser escrita em uma base molar (moles de ar dividido por moles de combustível) ou em uma base mássica (massa de ar dividida pela massa de combustível). A conversão entre estes valores é feita utilizando-se as massas moleculares do ar e do combustível. (Moran & Shapiro, 2002)

– AR TEÓRICO

Quantidade teórica de ar é a quantidade mínima de ar que fornece oxigênio suficiente para a combustão completa de todo carbono, hidrogênio e enxofre presentes no combustível. Na combustão completa com a quantidade teórica de ar, os produtos são dióxido de carbono, água, dióxido de enxofre, nitrogênio que acompanha o oxigênio no ar e qualquer nitrogênio contido no combustível. O oxigênio livre não aparece nos produtos. (Moran & Shapiro, 2002)

Normalmente, a quantidade de ar fornecida é maior ou menor que a quantidade teórica. A quantidade de ar que é de fato fornecida é comumente expressa em termos da percentagem de ar teórico. A água é formada na queima dos combustíveis hidrocarbonados, portanto a fração molar do vapor d'água nos produtos gasosos de combustão pode ser significativa. Se os produtos gasosos de combustão forem resfriados a uma pressão de mistura constante, a temperatura do ponto de orvalho pode ser atingida quando a água começa a se condensar.

Para caldeiras modernas que utilizam o bagaço da cana-de-açúcar, o excesso de ar recomendado é de 30%. Com essa consideração, a representação das equações da combustão do bagaço e da palha está mostrada nas equações 5, 6, 7 e 8:

Sacarose:

Celulose:

Hemicelulose:

Lignina:

Os poderes caloríficos superiores (PCS) podem ser calculados a partir da composição elementar de acordo com (Friedl, Padouvas, Rotter, & Varmuza, 2005):

$$PCS(C, H, N)(s) = 3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,22CH + 131N + 20600 \quad (9)$$

onde PCS é em kJ/kg e C, H e N representam porcentagem em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio no combustível, respectivamente.

Como o PCS (base seca) só depende da composição tanto para o bagaço como para a palha, seu valor é fixo e foi determinado a partir de cada elemento presente na composição da fibra do bagaço e da palha, ou seja, a celulose, a hemicelulose e a lignina, assim como da sacarose residual do bagaço. O poder calorífico superior base úmida é obtido acrescentando a umidade para o bagaço e para a palha da mesma forma, isto é:

$$PCS(u) = PCS(s) * (1 - w) \quad (10)$$

onde a água (w) é o teor de umidade do bagaço ou da palha.

O poder calorífico inferior (PCI) é calculado subtraindo-se do PCS a energia relativa à condensação da água da combustão e a necessária para vaporizar a que restou do processo de deságue. De acordo com (Rose & Cooper, 1977):

$$\text{PCI}(u) = \text{PCS}(u) - (207H * (1 - w) + 23W)/1000 \quad (11)$$

4.2.5 BAGAÇO

O bagaço de cana-de-açúcar proveniente do processo de extração da sacarose é um material lignocelulósico e abundante fonte renovável de carbono. (Christofolletti, 2010)

O baixo aproveitamento da energia primária do bagaço e o excedente de produção deve-se às baixas eficiências dos ciclos de cogeração empregados na maioria das usinas, associadas ao baixo valor do bagaço. Segundo CONAB (2008), na safra 2007/2008, o excedente de bagaço em todo o Brasil foi de 10,9%, com o bagaço representando 27,5% da proporção mássica da cana-de-açúcar colhida. Em vista das safras nos estados, estima-se que a produção de bagaço pode ter alcançado 135 milhões de toneladas, ou seja, um excedente de bagaço da ordem de 14,7 milhões de toneladas. Em termos energéticos, o montante pode ter somado 1,28 milhão TJ (30,5 milhões tep), ou seja, 140 mil TJ (3,3 milhões tep) na forma de excedente de produção. (Cortez et al., 2013)

– CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

As características físico-químicas do bagaço de cana-de-açúcar, segundo o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), dependem do sistema de colheita da cana-de-açúcar, que pode ser com cana-de-açúcar queimada ou sem queimar, corte manual e carregamento mecanizado (colheita semi mecanizada) ou colheita mecanizada (cana-de-açúcar picada). Devido ao arraste de impurezas pelos colmos de cana-de-açúcar durante o carregamento mecanizado de cana-de-açúcar cortada manualmente, a porcentagem de impurezas minerais na cana-de-açúcar inteira normalmente é maior do que na cana-de-açúcar picada.

Diferentes variedades e estágios de desenvolvimento vegetativo e as condições climáticas anteriores e posteriores à colheita também podem afetar os resultados da composição do bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos.

Embora a cana-de-açúcar inteira apresente maior quantidade de impurezas minerais do que a cana-de-açúcar picada, a ordem se inverte quanto às cinzas no bagaço. No bagaço de cana-de-açúcar picada, o teor de cinzas e impurezas é superior aquele do bagaço de cana-de-açúcar inteira (14%). Isso ocorre porque normalmente a cana-de-açúcar picada não passa pelo processo de lavagem para redução da terra aderida aos colmos, como ocorre com a cana-de-açúcar inteira.

O bagaço constitui um conjunto de partículas de diferentes tamanhos, que oscilam entre 1 e 25 mm, apresentando um tamanho médio de 20 mm, o qual depende fundamentalmente do número de moagens realizadas e do tamanho dos equipamentos. A morfologia do bagaço se encontra relacionada com a estrutura da cana-de-açúcar, onde se encontram fibras exteriores do colmo ou da casca, feixes fibrovasculares e outras formas fibrosas que dão resistência ao colmo vegetal. Na estrutura fibrosa do bagaço encontram-se as frações polissacarídicas constituídas basicamente de hemicelulose e celulose, cujos interstícios são preenchidos por macromoléculas de alcoóis aromáticos denominados ligninas. A composição química do bagaço depende das condições climáticas a que esteve exposta a cana-de-açúcar como também do tipo de microrganismos.

– ANÁLISE COMPOSICIONAL DO BAGAÇO

A análise composicional determina as frações de celulose, hemicelulose e lignina que compõem a biomassa. Os resultados de análises composicionais do bagaço mostram alguma variação, mas basicamente têm o valor médio como os obtidos do ("CTC-Centro de Tecnologia Canavieira," 2011) e listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição média do bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: ("CTC-Centro de Tecnologia Canavieira," 2011)

Componente	%
Celulose	37
Hemicelulose	28
Lignina	20
Cinzas/outros	15
TOTAL	100

4.2.6 PALHA

"Palha da cana-de-açúcar" é a denominação popular para as partes "não colmos" da cana-de-açúcar. Apresenta potencial como fonte de energia e tem sido bastante pesquisada. Para a agroindústria sucroenergética o tema interessa tanto do ponto de vista agrícola como industrial, com possíveis vantagens técnico-econômica e ambientais.

Segundo (Cortez et al., 2013), apesar do alto potencial energético da palha, o seu uso ainda não é considerado viável nos ciclos de cogeração, sendo os altos custos de recuperação e transporte apontados como um dos principais entraves, além do teor relativamente elevado de cloro também pode ter impactos ambientais sobre o equipamento de combustão significativos. Ademais, o fato das usinas terem alcançado a autossuficiência energética com o uso do bagaço, não necessitando, assim, incrementar as produções de vapor e energia elétrica para uso interno, não incentiva o aproveitamento da palha para fins energéticos.

Nesse contexto, a palha (quando não se tem a queima do canavial previamente à colheita) tem como única finalidade a proteção do solo, pois acaba sendo descartada na lavoura após o corte da cana-de-açúcar. (Rosetto et al., 2010) mostraram diversos estudos com os

benefícios da manutenção da palhada nos canaviais, de forma a minimizar a degradação do solo.

São diversos os benefícios ao solo, com a palha deixada no campo, como: (Hassuani, Leal, & Macedo, 2005)

- Proteção da superfície do solo contra a erosão causada pela chuva e pelo vento;
- Redução das variações de temperatura do solo, uma vez que o solo está protegido da ação direta da radiação solar;
- Aumento da atividade biológica no solo;
- Aumento da infiltração de água no solo;
- Maior quantidade de água disponível devido à redução da evaporação na superfície do solo;
- Controle de plantas daninhas, resultando em uma redução do uso de herbicidas, reduzindo assim, custos, o risco de intoxicação humana e contaminação do meio ambiente.

Para os autores a redução da erosão (remoção das partículas mais finas do solo pela ação da chuva e do vento), manutenção da umidade do solo (redução da evaporação de água) e reposição de nutrientes são os principais benefícios para a manutenção da palhada no campo. Mas ainda há muita discussão sem consenso da quantidade ideal de palha a ser deixada no campo. Discute-se que a quantidade considerada ideal para a proteção do solo é de metade da palha, podendo assim, metade ser levada para a usina para ser utilizada como recurso energético.

A palha ainda não é considerada um resíduo energético, mas isso pode mudar, já que há muita pesquisa para viabilizar os processos de hidrólise com a utilização do bagaço para a produção de etanol.

– ANÁLISE COMPOSICIONAL DA PALHA

A palha de cana-de-açúcar apresenta composição altamente variável em função do local de coleta do material, isto é, na cana-de-açúcar em pé antes do corte, no solo logo após a colheita, sistema de despalha e colheita, condições climáticas no local, estágio de desenvolvimento vegetativo da cultura, o que torna inviável a generalização da sua composição.

A Tabela 9 mostra a composição química da palha da cana-de-açúcar, de acordo com (Gomez et al., 2010).

Tabela 9 – Composição da palha de cana-de-açúcar. Fonte: (Gomez et al., 2010)

Componentes	% massa	% massa	% massa
	(folhas verdes)	(folhas secas)	(ponteiro)
Celulose	40,5	44,5	39,7
Polioses (hemicelulose)	30,8	30,4	32,0
Lignina	22,8	12,3	21,7
Cinzas	2,1	7,5	4,7
Outros	3,8	5,3	1,9
TOTAL	100	100	100

A umidade da palha tem valores diferentes para cada parte se sua composição, com 67,7% para as folhas verdes, 13,5% para as folhas secas e 82,3% para os ponteiros. (Hassuani et al., 2005)

– COMBUSTÃO DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR

Para ser feita a combustão da palha de cana-de-açúcar em caldeiras, três aspectos devem ser destacados, segundo (Gomez et al., 2010):

- Os problemas relacionados com a ampla granulometria, tamanhos e formas das partículas e baixíssima densidade quando a granel;

- Manutenção da carga térmica por longos períodos operacionais, isto é, manter o fornecimento de vapor de água pela caldeira com a qualidade requerida e com os parâmetros requeridos;
- Necessidade de estudos técnico-econômicos sobre substituição do bagaço da cana-de-açúcar pela palha da cana-de-açúcar, em diferentes níveis de mistura.

4.2.7 TRATAMENTO DO CALDO

O caldo de cana-de-açúcar, quando sai do processo de extração, contém uma quantidade de impurezas que tem de ser reduzida para deixá-lo numa qualidade adequada para seu processamento na fábrica de açúcar e na destilaria. A primeira fase do tratamento é destinada à remoção, por meio de peneiras, dos sólidos insolúveis (areia, argila, bagacilho, etc.), cujos teores variam entre 0,1% e 1,0% em massa. A segunda fase é o tratamento químico, cujo objetivo é remover as impurezas insolúveis que não foram eliminadas na fase anterior e as impurezas coloidais e solúveis; este processo visa a coagulação, floculação e precipitação destas impurezas, que são eliminadas por sedimentação. É necessário, ainda, fazer a correção do pH para evitar inversão (ocorre em pH menor que 7,0), caso em que a sacarose resulta em açúcares redutores: glicose e frutose e na decomposição da sacarose. (Leite, 2009)

O caldo misto proveniente da extração é enviado à etapa de fermentação. Previamente, porém, o mosto a ser fermentado deve ter o seu brix acertado para valores adequados; desta forma, é feita dosagem do caldo misto com melaço (mel residual da fabricação de açúcar), ou xarope proveniente dos evaporadores. (Camargo, 1990)

A pureza do melaço depende da quantidade de esgotamento feita na fábrica de açúcares, normalmente 58 a 60%, com uma concentração média de 75 a 80° brix. Chegando à fermentação, o melaço é diluído com água ou com caldo, para uma concentração em média de 18 a 23° brix, originando o mosto. O brix ideal do mosto depende do tipo de levedura utilizada e do processo de condução da fermentação. Quando se trabalha com um mosto diluído, a fermentação é mais fácil, rápida e completa, a multiplicação é favorecida pela transferência de oxigênio, os problemas de limpeza dos aparelhos são menores, porém exige maior volume de

dornas e diminui a capacidade dos aparelhos, exigindo mais vapor e água. Quando se trabalha com um mosto mais concentrado, a fermentação é mais lenta e incompleta (açúcar residual alto), exigindo mais limpeza nos aparelhos e menor rendimento da fermentação. O mosto preparado é enviado para as dornas de fermentação, onde é adicionado o levedo (fermento), iniciando a fermentação alcoólica.

As Tabelas 10 e 11 mostram, respectivamente, a composição média e o teor de sólidos solúveis do caldo de cana-de-açúcar.

Tabela 10 – Composição média do caldo de cana-de-açúcar. Fonte: (Copersucar, 1987)

Componente	Teor (% em massa)
Água	75 a 88
Sacarose	10 a 21
Açúcares redutores	0,3 a 2,5
Não-açúcares orgânicos	0,5 a 1,5
Não-açúcares inorgânicos	0,2 a 0,7
Sólidos totais (brix)	12 a 23

Tabela 11 – Teor médio de sólidos solúveis nos caldos de cana-de-açúcar. Fonte: (Mantelatto, 2005)

Componente	Teor (% em massa)
Açúcares	75 a 93
- Sacarose	70 a 91
- Glicose	2 a 4
- Frutose	2 a 4
Sais	3 a 5
Ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
Ácidos orgânicos	1 a 3

Continua

Continuação

- Ácidos carboxílicos	1,1 a 3,0
- Aminoácidos	0,5 a 2,5
Proteínas	0,5 a 0,6
Amido	0,001 a 0,05
Gomas	0,3 a 0,15
Ceras e graxas	0,05 a 0,15
Corantes e outros	3 a 5

O caldo tratado pode ser enviado à fabricação de açúcar ou de etanol. O tratamento do caldo mais recomendado para a produção de etanol é aquele que prevê peneiramento, caleação, aquecimento, decantação e resfriamento. Em geral, o resfriamento do caldo é realizado em duas etapas: (Leite, 2009)

- Fazendo-se passar o caldo quente por um trocador de calor regenerativo em contracorrente com o caldo misto frio, onde o caldo misto é aquecido e o caldo para destilaria é resfriado (60°C);
- Resfriamento final até aproximadamente 30°C, normalmente realizado em trocadores de placas utilizando água em contracorrente como fluido de resfriamento.

– CLARIFICAÇÃO

Nessa etapa, utiliza-se um decantador ou clarificador contínuo, seguindo o caldo clarificado para as outras etapas do processo, fabricação de açúcar ou destilação do etanol. O lodo do fundo do decantador é enviado para a filtração. (Elia Neto, 2009)

– FILTRAÇÃO

As impurezas sedimentadas na etapa anterior se constituem no lodo, que é enviado para o setor de filtração com o objetivo de recuperar açúcar. A filtração é realizada com o auxílio de

equipamentos rotativos a vácuo para a extração do caldo e tem como resíduo uma torta, que é enviada à lavoura para ser utilizada como fertilizante de solo. (Elia Neto, 2009)

O lodo apresenta-se como um meio favorável ao desenvolvimento dos micro-organismos, arrastados durante a decantação, pela presença de proteínas, fósforo, cálcio e açúcares. Devido a esses micro-organismos, que possuem grande resistência térmica, o envio do caldo filtrado diretamente para a fermentação não é recomendado. (Camargo, 1990)

– CONCENTRAÇÃO

A concentração do caldo é uma das operações de tratamento que visa tanto a elevação do teor de açúcar total, com consequente aumento do teor alcoólico do vinho, quanto a garantia de continuidade do processo fermentativo. (Camargo, 1990)

O caldo clarificado é evaporado em evaporadores de múltiplo efeito, visando ao aumento da sua concentração inicial, em torno de 15° Brix, para a faixa de 60 a 65° Brix (xarope).

O evaporador de múltiplo efeito é formado por caixas, ligadas em série, de maneira que o caldo sofre uma concentração progressiva da primeira à última delas. São vários os arranjos deste equipamento sendo o mais utilizado o de 5 efeitos. No primeiro efeito (ou pré-evaporador) é injetado vapor de escape, formando vapor vegetal que é utilizado no segundo efeito e assim, sucessivamente, até o último efeito, onde o vapor final é condensado em um condensador barométrico (processo de condensação dos vapores por meio de contato direto com água fria) sob vácuo. (Elia Neto, 2009)

O processo de fabricação de açúcar não será descrito, por não fazer parte diretamente do objetivo do estudo, e o processo de fabricação de etanol é descrito a seguir.

4.2.8 PRODUÇÃO DO ETANOL

A fabricação do etanol no Brasil baseia-se na fermentação do caldo da cana-de-açúcar ou da mistura de caldo e melaço.

A maior parte do etanol é produzida por um processo de fermentação em batelada alimentada com reciclo de fermento (em torno de 80% do total). O restante do etanol é produzido por fermentação contínua multiestágio com reciclo de fermento, cujo processo é baseado na fermentação contínua proposta por Guillaume. (Leite, 2009)

Com o aumento da moagem para fabricação de açúcar e a consequente geração de maior proporção de méis, o processo contínuo vem perdendo participação devido à dificuldade de operar estavelmente com percentagens elevadas de mel final. (Leite, 2009)

– PREPARO DO MOSTO

O mosto é uma solução açucarada utilizada na fermentação alcoólica. Quando se tem a destilaria de etanol anexa ao processo de fabricação de açúcar, as diferentes proporções de caldo misto, caldo primário, mel, melaço e água que comporão o mosto, dependerão do resultado do processo de fabricação de açúcar. Após o preparo do mosto, que consiste basicamente no acerto do brix (quantidade de ATR) para se obter o teor alcoólico desejado na fermentação, o mosto é resfriado a 35° C, aproximadamente. (Elia Neto, 2009)

No caso do melaço, sua pureza depende da quantidade de esgotamento feita na fábrica de açúcar, cerca de 60 a 65° brix, como já descrito. Chegando à fermentação, o melaço é diluído com água ou com caldo, para uma concentração em média de 18 a 23° brix, originando o mosto. O brix ideal do mosto depende do tipo de levedura utilizada e do processo de condução da fermentação. Quando se trabalha com um mosto diluído, a fermentação é mais fácil, rápida e completa, a multiplicação é favorecida pela transferência de oxigênio, os problemas de limpeza dos aparelhos são menores, porém exige maior volume de dornas e diminui a capacidade dos aparelhos, exigindo mais vapor e água. Quando se trabalha com um mosto muito concentrado, a fermentação é mais lenta e incompleta (açúcar residual alto), exigindo mais limpeza nos aparelhos e menor rendimento da fermentação.

– FERMENTAÇÃO

A fermentação é a etapa mais importante na composição do índice de eficiência do processo de produção de etanol e pode ser feita por batelada ou de forma contínua, ou ainda pela associação das duas tecnologias.

O processo de fermentação utilizado nas destilarias do Brasil é o Melle-Boinot, cuja característica principal é a recuperação de leveduras (fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*) através da centrifugação do vinho. Esta levedura recuperada, antes de retornar ao processo fermentativo recebe um tratamento que consiste em diluição com água e adição de ácido sulfúrico até o pH de 2,5, eliminando-se bactérias indesejáveis e formando o chamado pé-de-cuba, que é retornado à dorna de fermentação.

A principal estratégia desse processamento é a manutenção de uma superpopulação de leveduras, através do reciclo e reuso, o que aumenta a produtividade, por reduzir o tempo de fermentação e a reprodução celular (aumentando o rendimento em álcool) porque os nutrientes têm de ser divididos entre muitos indivíduos, sendo, assim, o processo menos sujeito a inibições e contaminações. Essa superprodução de leveduras é tratada e alimentada, em condições de temperatura e pH convenientes, de forma a minimizar a síntese de outros produtos que não o etanol. (Finguerut, Meirelles, Guirardello, & Costa, 2008)

O processo de transformação dos açúcares em etanol ocorre em tanques, denominados dornas de fermentação (Figura 25), onde há a mistura do mosto e do pé-de-cuba. O tempo de fermentação varia de 6 a 8 horas. Ao final deste período praticamente todo o açúcar é consumido. Ao terminar a fermentação, o teor médio de etanol nestas dornas é de 7 a 11° GL, recebendo a mistura o nome de vinho fermentado.

Figura 25 – Dornas de fermentação contínua

A sacarose presente no caldo é convertida em hexoses (glicose e frutose), conforme reação:

O etanol é produzido a partir da conversão de hexoses, conforme a equação (13):

A reação demonstrada na equação (13) mostra que há redução de complexidade entre o início e o final da reação. Os açúcares têm mais átomos de carbono, mais átomos de oxigênio e de hidrogênio, arranjados de forma mais complexa do que os produtos, o gás carbônico (CO₂) e o etanol (C₂H₅OH). Essa diferença de energia interna é que torna o processo fermentativo termodinamicamente viável. (Finguerut et al., 2008)

A reação bioquímica da fermentação é exotérmica, portanto há grande desprendimento de calor do processo, sendo a temperatura determinante na produtividade e rendimento.

Condições de operação e de processo podem conduzir, em dornas onde não há controle eficiente de temperatura, a situações onde ocorre morte celular, prejudicando toda a operação.

A temperatura de fermentação deve ser mantida abaixo de 34 °C, sendo necessário realizar o resfriamento das dornas com água, com auxílio de serpentinas ou trocadores de calor de placas.

O gás CO₂ proveniente das dornas é canalizado e lavado em torres de absorção visando a recuperação do etanol arrastado, que retorna ao processo. (Elia Neto, 2009)

No fermentador contínuo, para a fermentação aeróbia, isto é, com a presença de O₂, o mosto é continuamente bombeado para dentro do reator, que é do tipo vaso agitado para facilitar a homogeneização e aerado suficientemente para manter um teor de oxigênio mínimo benéfico às leveduras.

O vinho que deixa a dorna é centrifugado, como no processo Melle-Boinot, sendo que o leite de leveduras retorna à mesma e o etanol prossegue para a destilaria. (Camargo, 1990)

– DESTILAÇÃO

A destilação consiste na separação das substâncias componentes do vinho, basicamente água (88 a 93%), etanol (7 a 12%), etanóis superiores, ácido acético e aldeídos, por meio dos seus diferentes pontos de ebulição. Primeiramente, o vinho é conduzido para a destilação na coluna "A", onde é injetado vapor tendo-se 3 saídas: a vinhaça, que é o resíduo da destilaria; o etanol de cabeça ou de segunda, uma mistura hidroalcoólica com teor de 92° a 94° GL; e o flegma, uma mistura de vapores hidroalcoólicos de 45° a 50° GL, conforme mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Fluxograma das operações da destilação do etanol. Fonte: (Elia Neto, 2009)

O flegma, produto principal desta fase, é submetido a um segundo processo, o de retificação (coluna "B"), no qual se eleva o grau alcoólico e se elimina parte das impurezas ainda existentes. Nesta fase, tem-se a produção de etanol hidratado (92,6° INPM), flegmaça (resíduo de retificação do flegma), óleo fúsel (uma mistura concentrada das impurezas do flegma) e etanol de segunda. Os dois últimos são subprodutos comercializáveis e a flegmaça é um efluente incorporado à vinhaça ou às águas residuárias. O processo pode prosseguir visando à produção do etanol anidro (99,3° INPM), através da sua desidratação na coluna "C", utilizando-se ciclohexano para a formação da mistura ternária que resulta na retirada da água do álcool hidratado.

O etanol (hidratado ou anidro) produzido é resfriado num condensador, onde passa para a fase líquida, é medido e armazenado em tanques cilíndricos verticais próximos da destilaria, ou seja, no parque de tanques de etanol, donde será expedido para comercialização. (Elia Neto, 2009)

4.2.9 RESÍDUOS E EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DO ETANOL DA CANA-DE-AÇÚCAR

Devido às extensas áreas de produção, a geração de resíduos na indústria canavieira é, por si só, impactante, pelos grandes volumes gerados. Entretanto, resíduos como bagaço, palha, torta de filtro e vinhaça têm alto valor agregado e constituem importantes fontes de reciclagem de nutrientes para o solo. Todos os resíduos da cadeia produtiva da cana-de-açúcar são reutilizados no próprio processo produtivo. A reciclagem de nutrientes promovida pelo uso desses resíduos tem contribuído para a sustentabilidade dos solos e da atividade canavieira. (Rosetto, Dias, Vitti, & Cantarella, 2010) Mas há também os problemas decorrentes da utilização destes resíduos e efluentes, que serão discutidos a seguir.

– VINHAÇA

A vinhaça, vinhoto, restilo ou garapão é um efluente líquido proveniente da destilação do vinho, produto da fermentação alcoólica do caldo de cana-de-açúcar, do melaço ou da mistura de caldo e melaço, para a obtenção do álcool. (Mutton et al., 2010)

A baixa tolerância ao álcool pela levedura *Sacharomyces cerevisiae*, utilizada na fermentação alcoólica, obriga a uma alta taxa de diluição do mosto para que o teor alcoólico do vinho não seja elevado, resultando, após a destilação, entre 10 e 15 litros de vinhaça para cada litro de álcool produzido. (Cortez et al., 2010)

Devido ao seu alto potencial poluidor, sua eliminação era um problema para as indústrias. A preocupação quanto aos impactos provocados no ambiente é antiga. Existem relatos da grande mortandade de peixes quando a vinhaça era descartada diretamente nos rios, nos anos 1950. Pela natureza orgânica e pela baixa concentração de contaminantes, metais ou outros compostos indesejáveis, surgiu a ideia de aplicá-la no solo, mas, por apresentar pH muito ácido, sugeria cautela.

Após a proibição da disposição da vinhaça nos rios, foram criadas as chamadas áreas de sacrifício, que eram muito próximas às destilarias e que acumulavam toda a vinhaça produzida.

Essas áreas ficavam praticamente inutilizadas para a agricultura, principalmente pelo efeito de salinidade do solo, tornando-o improdutivo e de difícil remediação.

Atualmente, a aplicação da vinhaça no canavial como fertirrigação é prática muito difundida entre as usinas e destilarias no Brasil. De modo geral, o uso da vinhaça promove melhorias na produtividade agrícola da cana-de-açúcar, benefícios químicos, biológicos e físicos ao solo, além de gerar economia com a redução na aquisição de fertilizantes.

Entretanto, se aplicada em excesso, a vinhaça pode causar sérias alterações na qualidade da matéria-prima para a indústria, como a diminuição da qualidade tecnológica do caldo.

A fertirrigação apresenta limitações econômicas pela distância da aplicação e, também, pela legislação que restringe sua dosagem. Com isso se faz necessário encontrar soluções para amenizar os impactos ambientais e econômicos causados pela grande geração de vinhaça na produção do etanol. (Cortez et al., 2010)

– COMPOSIÇÃO DA VINHAÇA

A composição da vinhaça é muito variável em função de diversos fatores, dentre eles pode-se destacar o tipo de mosto empregado para a fermentação.

A vinhaça é uma suspensão de sólidos orgânicos e minerais e caracteriza-se por alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), apresentando em sua constituição vários elementos químicos provenientes do solo que foram absorvidos pela cana-de-açúcar. É rica em potássio e enxofre e apresenta quantidades consideráveis de fósforo, nitrogênio, cálcio, magnésio, além dos micronutrientes.

As composições de vinhaça de acordo com o mosto são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 – Composições de vinhaça de acordo com o mosto. Fonte: Glória e Orlando Filho (1983) apud (Mutton et al., 2010)

Elemento	Mosto de Melaço			Mosto Misto			Mosto de Caldo		
	Concentrações			Concentrações			Concentrações		
	Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	Máxima
N (kg/m ³)	0,57	0,77	1,18	0,33	0,46	0,70	0,25	0,28	0,35
P₂O₅ (kg/m ³)	0,10	0,19	0,34	0,09	0,24	0,61	0,09	0,20	0,49
K₂O (kg/m ³)	5,08	6,00	7,87	2,18	3,06	4,59	1,15	1,47	1,94
CaO (kg/m ³)	1,85	2,45	3,64	0,57	1,18	1,72	0,13	0,46	0,76
MgO (kg/m ³)	0,98	1,04	1,40	0,33	0,53	0,66	0,21	0,29	0,41
SO₄ (kg/m ³)	1,05	3,73	6,40	1,60	2,67	3,74	0,61	1,32	2,03
Mat.org. (kg/m ³)	37,30	52,04	63,94	19,10	32,63	45,10	15,30	23,44	34,70
Fe (ppm)	52	80	120	47	78	130	45	69	110
Cu (ppm)	3	5	9	2	21	57	1	7	18
Zn (ppm)	3	3	4	3	19	50	2	2	3
Mn (ppm)	6	8	11	5	6	6	5	7	10
pH	4,2	4,4	4,9	3,6	4,1	4,6	3,5	3,7	4,3

A vinhaça utilizada como fertirrigação promove considerável ganho em produtividade da cana-de-açúcar, proporcionando economia de divisas, uma vez que a maior parte dos fertilizantes potássicos é importada. Além disso, o uso desse resíduo na agricultura constitui-se em significativa contribuição para a reciclagem de nutrientes com consequente ganho ecológico, mas sempre ressaltando que é necessária a utilização da quantidade sem excessos para não alterar a qualidade da cana-de-açúcar e do solo. (Mutton et al., 2010)

Dada a limitação da aplicação por área e a grande quantidade de vinhaça produzida, torna-se necessário seu transporte a longa distância com custo elevado. A vinhaça é composta quase que totalmente de água, pois o teor de sólidos é muito baixo (0,5% a 1,0%) devido à alta diluição empregada. (Cortez et al., 2010)

Evidentemente, a vinhaça não é um fertilizante completo, que supre todas as necessidades da cana-de-açúcar, de forma que muitos pesquisadores se dedicaram a estudar como, quando e com que complementar a vinhaça. Para as soqueiras, é necessária complementação da vinhaça com nitrogênio.

Atualmente, segundo (Barbosa, Durigan, Glória, & Mutton, 2006), devido aos elevados custos de transporte, as áreas localizadas próximas às indústrias recebem elevadas taxas de aplicação de vinhaça, representando desperdício de fertilizante, além de risco de contaminação do solo e de águas.

Como alternativa de tratamento para a vinhaça para remediar a alta DBO, tem-se o emprego de biodigestores, que colabora com a questão de redução do potencial de poluição (diminuição da DBO) e produz gás combustível, mas não possibilita redução de volume. Uma solução para isso seria a concentração da vinhaça, mas emprega quantidades expressivas de energia térmica. (Cortez et al., 2010)

A biodigestão da vinhaça foi amplamente pesquisada e se chegou a construção de biodigestores, como por exemplo o da Destilaria São João, que operou durante 13 anos. O reator tinha uma capacidade de 1.500 m³ e o gasômetro uma capacidade de 600 N.m³ de biogás. O biogás gerado era composto por 70% de metano e 30% de dióxido de carbono com traços de impurezas. O biogás era então purificado e comprimido até 220 atm (22 MPa) em reservatórios com capacidade total de 400 N.m³. A produção diária de biogás chegou a alcançar 6.500 N.m³ (96% metano). O CH₄ comprimido era usado para mover 41 veículos (29 caminhões e 12 veículos utilitários), representando 50% da frota de caminhões da destilaria e 40% dos utilitários. O processo foi desativado devido à inviabilidade econômica. (Cortez et al., 2010) Esses veículos foram convertidos para CH₄ usando um processo desenvolvido no Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos (LETef) da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, através de um convênio com a Dedini/FIPAI.

A combustão da vinhaça é estudada, mas ainda não utilizada. A ideia está relacionada com a queima do licor negro, derivado da produção de papel e que a incineração proporciona a

eliminação do efluente e consequentemente seu poder poluente, a recuperação dos sais e o aproveitamento energético. (Cortez et al., 2010)

O problema principal para uma possível queima da vinhaça está relacionado à quantidade muito grande de água que a compõe, o que faz dela um produto de poder calorífico muito baixo. Para se reduzir seu teor de água é necessário concentrar a vinhaça antes, utilizando energia.

O elemento que se deseja recuperar da vinhaça é basicamente o potássio, de mais difícil recuperação e que é o elemento fundamental utilizado na produção da cana-de-açúcar, com alto valor econômico e que justifica a prática da fertirrigação e os nutrientes (nitrogênio e fósforo). Com a queima da vinhaça, seus sais poderiam ser recuperados e utilizados como fertilizante, com a vantagem do custo reduzido de transporte.

Existem pesquisas para utilizar microalgas cultivadas na vinhaça, para a obtenção de biodiesel. O cultivo é feito utilizando energia solar em fotobiorreatores e a microalga converte o dióxido de carbono e nutrientes em biomassa

4.2.10 USO DA ÁGUA

A produção de energia limpa e renovável vinda da cana-de-açúcar não deve criar um déficit no meio ambiente. A produção de biocombustíveis tradicionalmente é uma forte consumidora de água, sendo necessárias tecnologias e atitudes conscientes para se poupar a água. (Elia Neto, 2009)

A Tabela 13 e o gráfico da Figura 27 mostram um resumo dos usos específicos médios de água na indústria sucroalcooleira, bem como a distribuição percentual destes usos nas diversas etapas e setores da produção. O uso médio de uma usina com destilaria, levando-se em consideração o “mix” de produção de 50% de cana-de-açúcar para açúcar e 50% para a produção do etanol é de 22 m³/t cana-de-açúcar. (Elia Neto, 2009)

Tabela 13 – Usos médios da água em unidades produtoras de açúcar e etanol

Setor	Finalidade	Uso Específico	Uso médio	
			m³/t cana-de-açúcar	%
Alimentação, preparo e extração (moendas e difusores)	Lavagem de cana-de-açúcar	2,200 m³/t cana-de-açúcar total	2,200	9,9
	Embebição	0,250 m³/t cana-de-açúcar total	0,250	1,1
	Resfriamento de mancais	0,035 m³/t cana-de-açúcar total	0,035	0,2
	Resfriamento óleo	0,130 m³/t cana-de-açúcar total	0,130	0,6
Subtotal			2,615	11,8
Tratamento de caldo	Resfriamento coluna sulfitação ^(*)	0,100 m³/t cana-de-açúcar total	0,050	0,2
	Preparo de leite de cal	0,030 m³/t cana-de-açúcar total	0,030	0,1
	Preparo de polímero ^(*)	0,015 m³/t cana-de-açúcar total	0,008	0,0
	Aquecimento do caldo	p/ açúcar ^(*) 160 kg vapor/t cana-de-açúcar açúcar	0,080	0,4
		p/ etanol ^(*) e ^(*) 4 50 kg vapor/t cana-de-açúcar etanol	0,025	0,1
	Lavagem da torta	0,030 m³/t cana-de-açúcar total	0,030	0,1
	Condensadores dos filtros	0,300 a 0,350 m³/t cana-de-açúcar total	0,350	1,6
Subtotal			0,573	2,6
Fábrica de açúcar ^(*)	Vapor para evaporação	0,414 t/t cana-de-açúcar total	0,207	0,9
	Condensadores/multijatos evaporação	4 a 5 m³/t cana-de-açúcar total	2,250	10,2
	Vapor para cozimento	0,170 t/t cana-de-açúcar total	0,085	0,4
	Condensadores/multijatos cozedores	8 a 15 m³/t cana-de-açúcar total	5,750	26,0
	Diluição de méis e magas	0,050 m³/t cana-de-açúcar total	0,030	0,1
	Retardamento do cozimento	0,020 m³/t cana-de-açúcar total	0,010	0,0
	Lavagem de açúcar (1/3 água e 2/3 vapor)	0,030 m³/t cana-de-açúcar total	0,015	0,1
	Retentor de pó de açúcar	0,040 m³/t cana-de-açúcar total	0,020	0,1
Subtotal			8,367	37,8
Fermentação ^(*)	Preparo do mosto	0 a 10 m³/m³ etanol residual	0,100	0,5
	Resfriamento do caldo	30 m³/m³ etanol	1,250	5,6
	Preparo do pé-de-cuba	0,010 m³/m³ etanol	0,001	0,0
	Lavagem de gases CO ₂ fermentação	1,5 a 3,6 m³/m³ etanol	0,015	0,1
	Resfriamento de dornas	60 a 80 m³/m³ etanol	3,000	13,6
Subtotal			4,366	19,7

Continua

Continuação

Destilaria ^{(*)2}	Aquecimento (vapor)	3,5 a 5 kg/m ³ _{etanol}	0,360	1,6
	Resfriamento dos condensadores	80 a 120 m ³ /m ³ _{etanol}	3,500	15,8
Subtotal			3,860	17,4
Geração de energia	Produção de vapor direto	400 a 600 kg/t cana-de-açúcar total	0,500	2,3
	Dessuperaquecimento	0,030 L/kg vapor	0,015	0,1
	Lavagem de gases da caldeira	2,0 m ³ /t vapor	1,000	4,5
	Limpeza dos cinzeiros	0,500 m ³ /t vapor	0,250	1,1
	Resfriamento óleo e ar dos turbogeradores	15 L/kW	0,500	2,3
	Água torres de condensação ^{(*)3}	38 m ³ /t vapor	6,0	27,1
Subtotal			2,265	10,2
Outros	Limpeza pisos e equipamentos	0,050 m ³ /t cana-de-açúcar total	0,050	0,2
	Uso potável	70 L/funcionário.dia	0,030	0,1
Subtotal			0,080	0,4
Total			22,126	100

Obs. ^{(*)1} itens que não participam do processo de etanol;

^{(*)2} os que não participam do processo de açúcar;

^{(*)3} os que participam apenas no caso de produção de energia excedente não sendo computado nas somas

^{(*)4} recuperando-se o calor do caldo para o mosto.

Figura 27 – Distribuição média dos usos setoriais de água na indústria sucroenergética. Fonte: (Elia Neto, 2009)

Ou seja, de 22 toneladas de água por tonelada de cana-de-açúcar, apenas uma pequena parte (cerca de 0,5 tonelada) é usada para gerar vinhaça, sendo de 91% o índice de reuso da água captada. (Elia Neto, 2009)

As perdas de água ocorrem principalmente no bagaço queimado, nas purgas, evaporações e incorporações de água nos produtos e resíduos. A Tabela 14 resume um balanço de perdas de água por evaporação e purgas nos circuitos vedados de tratamento de efluentes para reuso. Também são apresentadas nesta Tabela as águas incorporadas nos produtos e resíduos do setor sucroenergético. No total têm-se cerca de 0,9 m³/tc de perda de água. (Elia Neto, 2009)

O consumo de água pode ser diminuído durante o processamento da cana-de-açúcar. Na lavagem da cana-de-açúcar, o valor de 2,2 m³/tonelada de cana-de-açúcar é considerada toda a cana-de-açúcar, lavada e não lavada. Com a lei que determina o fim da queima da cana-de-açúcar gradativamente, essa quantidade tende a diminuir, visto que a cana-de-açúcar hoje lavada é a colhida manualmente e que corresponde a aproximadamente 50% da safra. Dessa

forma, o consumo de água na lavagem cairia para aproximadamente 1,0 m³/tonelada de cana-de-açúcar.

Tabela 14 – Balanço de perdas de água nos circuitos fechados de tratamento devido a purgas, evaporação e perdas devido à incorporação de água nos produtos e resíduos. Fonte: (Elia Neto, 2009)

Locais	Taxas e cargas específicas em circulação [por t cana-de-açúcar total]	Perdas e incorporações	
		Taxas ou Umidade	[L/t cana-de-açúcar total]
Purgas (comporão os efluentes):			
Purga da lavagem de cana-de-açúcar	2.200 L	5%	110
Purgas da caldeira	453 L	3%	14
Subtotal			124
Evaporação (perdas para atmosfera):			
Resfriamento da fábrica (aspersor)	8.350 L	5%	418
Condensado nas colunas da fábrica (ganho)	-		-127 ⁽¹⁾
Resfriamento da destilaria (torres)	7.750 L	3%	233
Retentor e tratamento fuligem e cinzas	1.250 L	9%	113
Subtotal			637
Água incorporada:			
Bagaço	240 kg	50%	125
Torta	30 kg	70%	21
Terra lavagem cana-de-açúcar	30 kg de MS	75%	120
Fuligem	3 kg de MS	80%	12
Açúcar	50 kg	-	0
Etanol hidratado	50 L	4%	2
Subtotal			280
Perdas atmosféricas e incorporações = 917 L/t cana-de-açúcar total			

⁽¹⁾ Ganhos devido a condensação dos vapores do último efeito da evaporação e dos cozedores nas águas das colunas barométricas, ou seja, $(84+170) = 254$ kg vapor/ t cana-de-açúcar açúcar, ou 127 kg vapor/t cana-de-açúcar total.

O reuso dos condensados gera um déficit de 81 L água/ tc.

4.2.11 GERAÇÃO DE ENERGIA

Nesta etapa do processo é gerada energia mecânica, térmica e elétrica para utilização no processo de fabricação de açúcar e etanol e, se houver eletricidade excedente, para ser destinada à venda. Esta geração de calor e potência se dá num processo de cogeração, utilizando-se o bagaço da cana-de-açúcar como combustível, baseado no processo termodinâmico conhecido como ciclo a vapor de Rankine, que é amplamente utilizado para a geração de energia mecânica e elétrica em larga escala, a partir da queima de combustível. (Elia Neto, 2009)

Os parâmetros básicos considerados para a etapa de processamento da cana-de-açúcar estão indicados na Tabela 15, de acordo com (Seabra, 2008):

Tabela 15 – Dados do processamento da cana-de-açúcar a etanol

Item	Unidade	2002 ^a	2005/2006 ^b	2010 ^c
Aproveitamento do bagaço		cogeração “pura”		
Demanda de energia				
Elétrica	kWh/tc	12,9	12,0	12,0
Mecânica	kWh/tc	14,7	16,0	16,0
Recuperação de palha	% total	0	0	-
Excedente de bagaço	% total	8	9,9	-
Rendimento de etanol	l/tc	86	86,3	-

^a (Macedo, Leal, & da Silva, 2004)

^b CTC (2006)

^c (Seabra, Tao, Chum, & Macedo, 2010)

Para os processos que ocorrem nos sistemas de geração de potência são necessárias idealizações para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos tratáveis. Esta modelagem é um passo inicial importante no projeto de engenharia. Embora o estudo de modelos simplificados levem, em geral, a conclusões qualitativas sobre o desempenho dos dispositivos

reais correspondentes, os modelos frequentemente permitem deduções sobre como variações nos principais parâmetros de operação afetam o desempenho real. Eles também fornecem cenários relativamente simples para a discussão acerca das funções e benefícios de algumas características destinadas a melhorar o desempenho global. (Moran & Shapiro, 2002)

A grande maioria das instalações elétricas de geração consiste em variações das instalações de potência a vapor nas quais a água é o fluido de trabalho. Os componentes básicos de uma instalação simplificada de potência a vapor são mostrados esquematicamente na Figura 28.

Figura 28 – Componentes de uma instalação de potência a vapor simples (trabalho e transferências de calor principais)

– CICLO RANKINE

O bagaço e a palha da cana-de-açúcar são queimados em uma caldeira que gera vapor, que é expandido em uma turbina a vapor, que transforma parte da energia contida no vapor em energia mecânica e esta é convertida em elétrica no gerador acoplado à turbina. O vapor que

deixa o escape da turbina é utilizado como energia térmica para o processo e desta forma é condensado e retorna para a caldeira, conforme esquema indicado na Figura 28.

O ciclo Rankine apresenta uma análise termodinâmica de sistemas de geração de potência, incluindo os princípios da conservação de massa e da conservação de energia, a Segunda Lei da Termodinâmica e dados termodinâmicos. Estes princípios se aplicam a componentes individuais de uma instalação, como turbinas, bombas e trocadores de calor e também às mais complicadas instalações de potência completas. (Moran & Shapiro, 2002)

De acordo com a Figura 28 observa-se que o fluido de trabalho sofre a seguinte série de processos internamente reversíveis: (Moran & Shapiro, 2002)

- **Turbina**

O vapor sai da caldeira no estado 1, com pressão e temperatura elevadas, se expande através da turbina para produzir trabalho e é descarregado no condensador no estado 2 a uma pressão inferior à inicial. Desprezando a transferência de calor com as vizinhanças, os balanços de massa e energia para um volume de controle envolvendo a turbina considerando regime permanente é descrito pela equação (14) e considerando a pequena contribuição das diferenças de energia cinética e potencial, pode-se simplifica-la, resultando na equação (15).

$$0 = \cancel{\dot{Q}_{vc}} - \dot{W}_t + \dot{m} \left[h_1 - h_2 + \frac{\cancel{v_1^2} - \cancel{v_2^2}}{2} + g(\cancel{z_1} - \cancel{z_2}) \right] \quad (14)$$

$$\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} = h_1 - h_2 \quad (15)$$

onde $\dot{m}$ indica a vazão mássica do fluido de trabalho, e $\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}}$ é a taxa na qual o trabalho, por unidade de massa de vapor que passa através da turbina, é produzido. Como observado, as variações de energia cinética e potencial são desprezadas.

- **Condensador**

No condensador há transferência de calor do vapor para a água de arrefecimento escoando com uma corrente separada ou para os processos. O vapor é condensado e a temperatura da água de arrefecimento aumenta. Em regime permanente, os balanços de massa e energia sob a forma de taxa para um volume de controle envolvendo o lado onde ocorre a condensação no trocador de calor são descritos na equação (16).

$$\frac{\dot{Q}_{sai}}{\dot{m}} = h_2 - h_3 \quad (16)$$

onde $\frac{\dot{Q}_{sai}}{\dot{m}}$ é a taxa na qual a energia, por vazão mássica de fluido de trabalho passando através do condensador, é transferida por calor do fluido de trabalho para a água de arrefecimento.

- **Bomba**

O líquido condensado que deixa o condensador em 3 é bombeado do condensador para dentro da caldeira a uma pressão mais elevada. Tomando-se um volume de controle envolvendo a bomba e admitindo-se que não há transferência de calor alguma com relação às vizinhanças, os balanços de massa e de energia fornecem a equação (17).

$$\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}} = h_3 - h_4 \quad (17)$$

onde $\frac{\dot{W}_b}{\dot{m}}$ é a potência de entrada, por vazão mássica passando através da bomba.

- **Caldeira**

O fluido de trabalho completa um ciclo quando o líquido que deixa a bomba em 4, chamado de água de alimentação da caldeira, é aquecido até a saturação e evaporado na caldeira. Tomando-se um volume de controle envolvendo os dutos e tubulões da caldeira que transportam a água de alimentação do estado 4 para o estado 1, os balanços de massa e de energia sob a forma de taxa fornecem a equação (18).

$$\frac{\dot{Q}_{ent}}{\dot{m}} = h_1 - h_4 \quad (18)$$

onde $\frac{\dot{Q}_{ent}}{\dot{m}}$ é a taxa de transferência de calor da fonte de energia para o fluido de trabalho, por vazão mássica passando através da caldeira.

• Parâmetros de Desempenho

A eficiência térmica mede o percentual em que a energia fornecida ao fluido de trabalho passando através da caldeira é convertida em trabalho líquido disponível. Utilizando as quantidades e expressões mostradas, a eficiência térmica (η) do ciclo de potência da Figura 17 é dada pela equação (19).

$$\eta = \frac{\frac{\dot{W}_t}{\dot{m}} - \frac{\dot{W}_b}{\dot{m}}}{\frac{\dot{Q}_{ent}}{\dot{m}}} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{(h_1 - h_4)} \quad (19)$$

A representação do ciclo no diagrama temperatura-entropia do ciclo de Rankine ideal, isto é, ciclos de potência a vapor irreversíveis é mostrada na Figura 18.

Processo 1-2: expansão isentrópica do fluido de trabalho através da turbina de vapor saturado no estado 1 até a pressão do condensador

Processo 2-3: transferência de calor *do* fluido de trabalho à medida que ele escoar a pressão constante através do condensador com líquido saturado no estado 3.

Processo 3-4: compressão isentrópica na bomba até o estado 4 na região de líquido comprimido.

Processo 4-1: transferência de calor *para* o fluido de trabalho à medida que ele escoar a pressão constante através da caldeira para completar o ciclo.

A representação do ciclo Rankine ideal no diagrama temperatura-entropia é mostrada na Figura 29:

Figura 29 – Diagrama temperatura-entropia do ciclo Rankine ideal

A comparação com o ciclo de Carnot pode ser feita tendo-se a sua eficiência térmica (η) calculada conforme a equação 20, para a temperatura da fonte fria (T_f) e a temperatura da fonte quente (T_q).

$$\eta = \left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right) \cdot 100\% \quad (20)$$

O ciclo de Carnot é um ciclo idealizado que não considera as perdas que fazem a diferença com o ciclo real. Estas perdas podem ser divididas em duas categorias: 1) a transferência de calor é feita com diferença finita de temperatura e 2) a eficiência dos componentes que realizam o ciclo não alcança 100%. Na realidade o trabalho da turbina é menor que o trabalho isentrópico e o calor entregue à caldeira é maior do que o calor entregue à água. Acrescendo-se a isto que o limite térmico não é atingido porque a temperatura do fluido de trabalho permanece muito abaixo da temperatura dos gases, o rendimento do ciclo de Carnot é maior que o ciclo de Rankine, podendo alcançar duas vezes ou mais o valor desse último.

– CALDEIRAS

As caldeiras utilizadas no setor sucroalcooleiro até a década de 1980 possuíam uma concepção que se baseava na eliminação do bagaço, considerado um resíduo indesejável, sendo, portanto, de baixa eficiência e baixo custo. (Camargo, 1990)

Em 1990, com a paulatina substituição das caldeiras e turbinas antigas, a pressão média do vapor chegou a 22 bar, com temperaturas de 300 °C, suficientes para permitir a autossuficiência no suprimento de energia elétrica e a produção de algum excedente para venda. (Nogueira, 2008)

A indústria sucroalcooleira buscou esse aumento da eficiência energética e o bagaço tornou-se o único combustível para toda fonte de energia térmica e elétrica do processo. O passo seguinte foi a autoprodução de toda energia necessária, tanto térmica quanto elétrica, por meio do desenvolvimento de sistemas de cogeração adequados às necessidades das usinas, também se utilizando somente o bagaço gerado no processamento da cana-de-açúcar.

Paralelamente, a energia térmica consumida no processo começou a ser melhor utilizada, introduzindo-se o aproveitamento de vapor vegetal proveniente dos evaporadores.

Após, o setor elétrico liberou a venda de energia elétrica à rede a preços competitivos. (Ensinas et al., 2010)

O incentivo para geração de excedentes de energia elétrica teve início na crise energética de 2001, que foi o marco para se buscar fontes alternativas de energia, como a biomassa e venda para as concessionárias.

Atualmente, a geração de energia nas usinas é baseada na cogeração “pura” com ciclos a vapor (a 22 bar), que são capazes de atender a demanda de energia da usina. As unidades mais modernas estão equipadas com sistemas de alta pressão (65 bar e algumas com 90 bar), além de utilizarem equipamentos mais eficientes e projetos com melhor integração de processo. (Seabra, 2008)

O caminho é aumentar a quantidade de energia através de altas pressões nas caldeiras e pressões mais reduzidas na condensação. O excedente de energia que pode ser exportado é descrito na Tabela 16.

Tabela 16 – Alternativas típicas para exportação de energia. Fonte: Linero et al. 2001 apud (Meyer, 2011)

	Produção vapor (t/100 t cana-de- açúcar)	Energia excedente (kWh/t cana-de-açúcar)
Caldeira 22 bar/300 °C, turbina contra-pressão	50	0 – 10
Caldeira 45 bar/480 °C, turbina contra-pressão	50	15 – 30
Caldeira 82 bar/480 °C, turbina contra-pressão	50	20 – 40
Caldeira 82 bar/480 °C, turbina extração/condensação	34	80 - 100

As turbinas acionam os principais equipamentos mecânicos da usina (picadores, desfibradores, moendas, exaustores e bombas de água de alimentação das caldeiras), bem como os geradores de energia elétrica, fornecendo toda a energia térmica necessária na produção de açúcar e etanol. (Leite, 2009)

– LEILÕES DE ENERGIA

Os leilões são a principal forma de contratação de energia no Brasil. Por meio desse mecanismo, concessionárias, permissionárias e autorizadas de serviço público de distribuição de energia elétrica do Sistema Interligado Nacional (SIN) garantem o atendimento à totalidade de seu mercado no Ambiente de Contratação Regulada (ACR). Quem realiza os leilões de energia elétrica é a CCEE, por delegação da Aneel. ("CCEE," 2013)

Os dados fornecidos pelo relatório do 18º Leilão de Energia Nova (A-5), de 13 de dezembro de 2013 relata que a maior parte da potência habilitada no leilão foi proveniente de empreendimentos eólicos (52%), hidrelétricos (42%) e biomassa (6%).

Foram cadastrados 119 empreendimentos de energia elétrica com capacidade instalada de 3.507 MW. O leilão não teve empreendimento solar, termelétrico a carvão ou gás natural arrematado.

4.3 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO

O processo de produção de combustíveis de primeira geração, já consolidado no Brasil, converte apenas 1/3 do conteúdo energético da cana-de-açúcar em etanol. Os outros 2/3 permanecem no bagaço (1/3) e nas pontas e folhas (1/3). (Goldemberg, 2010)

Um aumento expressivo na produção de etanol implica necessidade de um aumento substancial na produtividade do canavial em termos de litros por hectare. Existem diversos fatores que podem influenciar nesse aumento de produtividade e um deles (talvez o mais expressivo), é a possibilidade de se utilizar toda a biomassa da cana-de-açúcar como matéria-prima para produção de etanol, e não somente o caldo, como se faz atualmente. Isso significa que uma tecnologia eficiente de conversão do material lignocelulósico contido na palha e no bagaço da cana-de-açúcar em etanol precisa ser desenvolvida, testada e adaptada para utilização em escala industrial. (Lima & Notalense, 2010)

4.3.1 MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS

As matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza, sendo compreendidas, majoritariamente, pelos materiais agroindustriais, pelos resíduos urbanos e pelas madeiras. Dentre essas, os materiais agroindustriais se destacam pelo caráter de resíduo, conferido por sua obtenção após o processamento de matérias-primas que apresentam maior valor agregado e pela vocação natural que o Brasil possui para sua geração. (Castro & Pereira Junior, 2010)

As matérias-primas lignocelulósicas da cana-de-açúcar são: o bagaço da cana-de-açúcar e os resíduos da colheita, destacando-se a palha. As usinas e destilarias, que como já dito, são autossuficientes na geração de energia térmica, mecânica e elétrica, podem ainda, gerar excesso de bagaço que serão utilizados no processo de hidrólise.

– ALGUMAS BIOMASSAS UTILIZADAS PARA A FABRICAÇÃO DO ETANOL CELULÓSICO

Espécies silviculturais como o eucalipto, algumas leguminosas arbóreas (em particular, *Leucaena spp.*), e gramíneas de rápido crescimento e alta produtividade, como o capim-elefante (*Pennisetum purpureum*), normalmente utilizado como forrageira no Brasil, e o switchgrass (*Panicum virgatum*), espécie nativa na América do Norte, que poderiam produzir vários cortes anuais e capim alto do gênero *Miscanthus*, de maior interesse na Europa como fonte de biomassa celulósica são algumas espécies pesquisadas para se fazer a hidrólise celulósica para obtenção do etanol. (Nogueira, 2008)

A lignocelulose é o material fibroso que forma a parede celular da arquitetura da planta. Consiste em três componentes principais:

– CELULOSE

A celulose é sintetizada pelas plantas verdes e totaliza cerca de 33% de toda a biomassa vegetal do planeta, podendo chegar a 90% no algodão e 50% nas espécies lenhosas.

É formada por polímeros de glicose de alta massa molar que são mantidos unidos de forma rígida como um feixe de fibras que origina a rigidez do material, proporcionando a capacidade de suportar tensões mecânicas externas (peso próprio, ventos, etc.) e pressões osmóticas (ajuda a reter água no interior da célula). (Seleglim Jr & Polikarpov, 2009) e (Quintero-Ramirez, 2010).

Do ponto de vista químico, a celulose é um polissacarídeo formado a partir de moléculas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) que, por sua vez, são sintetizadas pela reação fotossintética. Para a formação de uma molécula de celulose, a glicose é utilizada como monômero que, na reação de polimerização, perde uma molécula de água para que a nova ligação química seja formada. Assim, a fórmula empírica da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figura 30), onde n é o grau de polimerização que pode ser calculado pela razão entre a massa molar da celulose e a massa molar de uma unidade de glicose. Em média, o grau de polimerização da celulose situa-se no intervalo de

1.000 a 15.000 que corresponde a uma massa molar entre 162.000 a 2.430.000. (Fengel & Wegener, 1989)

Figura 30 – Estrutura de um fragmento de celulose. Fonte: (Fengel & Wegener, 1989)

– HEMICELULOSE

Consiste de polímeros curtos de vários açúcares que agem como uma cola entre os feixes de celulose. (Quintero-Ramirez, 2010)

As hemiceluloses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares, cadeias ramificadas e massa molar mais baixa que a celulose. No caso específico do bagaço de cana-de-açúcar o principal carboidrato é a xilose ($C_5H_{10}O_5$) (Fengel & Wegener, 1989)

– LIGNINA

Depois da celulose, a lignina é o polímero orgânico mais importante e abundante do reino vegetal. A lignina aumenta a resistência mecânica das plantas, dando rigidez à sua estrutura, de tal forma que árvores de mais de cem metros podem se manter em pé. (Fengel & Wegener, 1989) (Quintero-Ramirez, 2010)

A lignina possui uma função estrutural no complexo celular da parede de plantas superiores, agindo como um aglomerante que confere coesão ao conjunto de células. A estrutura química da lignina é bastante complexa e ainda não conhecida completamente. A proporção dos precursores das ligninas varia entre as diferentes espécies de plantas e a razão entre eles tem sido usada com propósitos taxonômicos. (Fengel & Wegener, 1989)

As características destes componentes dificultam enormemente o acesso aos açúcares mais simples, uma propriedade conhecida como recalcitrância. Dessa forma, para que seja feito o aproveitamento da celulose para a produção de etanol, essa recalcitrância deve ser vencida, ou seja, seus monômeros de açúcar devem ser previamente disponibilizados para o processo fermentativo. (Seleglim Jr & Polikarpov, 2009)

4.3.2 ETANOL CELULÓSICO (2G)

Biocombustível produzido a partir de materiais lignocelulósicos, o etanol de segunda geração tende a complementar o etanol de amido ou o de açúcar. No entanto, como já citado, barreiras químicas e físicas provocadas pelas ligações entre os principais componentes da lignocelulose da biomassa impedem a hidrólise da celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis. (Alvira et al., 2010)

O gargalo para o uso de biomassa lignocelulósica como matéria-prima para obter biocombustíveis é a falta de tecnologia economicamente viável para a conversão industrial eficiente dessa biomassa em combustíveis líquidos. O fator limitante é que simplesmente não há ainda tecnologias de processamento de baixo custo para converter de forma eficiente a fração significativa da energia contida na biomassa lignocelulósica em combustíveis líquidos. (Quintero-Ramirez, 2010)

A produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica compreende as seguintes etapas principais: a hidrólise da celulose e hemicelulose, fermentação do açúcar, a separação dos resíduos de lignina e a recuperação e purificação do etanol para atender às especificações do combustível. A tarefa de hidrolisar lignocelulose em monossacarídeos fermentáveis ainda é tecnicamente problemática porque a digestibilidade da celulose é dificultada por muitos fatores físico-químicos, estruturais e de composição. Devido a essas características estruturais, pré-tratamento é um passo essencial para a obtenção de açúcares potencialmente fermentáveis na etapa de hidrólise. O objetivo do pré-tratamento é quebrar a estrutura da lignina e romper a macroestrutura cristalina da celulose para melhorar a acessibilidade das enzimas para a celulose durante a etapa de hidrólise. (Mosier et al., 2005)

4.3.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ETANOL CELULÓSICO

No processo de obtenção de etanol celulósico, o objetivo é “desmontar” a parede celular para utilizar os polissacarídeos como fonte de açúcares fermentáveis. A questão é a complexa estrutura da parede celular e o quão delicado deve ser o processo de desmonte para preservar intactos os monossacarídeos que serão usados para a fermentação. (Buckeridge, Santos, & Souza, 2010)

Estudos mostram que a hidrolização do material lignocelulósico sem pré-tratamento é inferior a 20%, ao passo que, auxiliado por qualquer um dos principais métodos de pré-tratamento, alcança-se valores superiores a 90% do máximo teórico. (Seleghim Jr & Polikarpov, 2009)

– PRÉ-TRATAMENTO

O pré-tratamento é uma das operações fundamentais para o sucesso da conversão de materiais lignocelulósicos em etanol. Isto é devido à associação que existe entre os três principais componentes da parede celular vegetal (celulose, hemicelulose e lignina), que é o fator determinante para aumentar a acessibilidade para os processos biológicos como a hidrólise enzimática e a fermentação. (Gámez, González-Cabriales, Ramírez, & Vázquez, 2006) Portanto, o papel principal de um método de pré-tratamento é a diminuição da interação entre os principais componentes da parede celular para torná-los suscetíveis à sacarificação e fermentação. Dessa forma, melhores condições de pré-tratamento devem ser definidas como aquelas em que a recuperação máxima dos açúcares da celulose e da hemicelulose seja obtida, juntamente com a produção do melhor substrato possível para a hidrólise enzimática e a fermentação.

Do ponto de vista econômico, o pré-tratamento é um passo fundamental no processo de bioconversão porque ele deve melhorar a separação entre os componentes da parede celular, evitando a formação de compostos que são inibitórios para a hidrólise e a fermentação. (Soccol et al., 2010)

Além da parte econômica, o pré-tratamento deve ser eficiente do ponto de vista energético e químico e vários critérios devem ser considerados, como preservar a fração de hemiceluloses, evitar a degradação ou a perda da celulose. (Mosier et al., 2005) A geração de lignina de alto valor agregado também pode ser um parâmetro de comparação entre os diversos tipos de pré-tratamentos. Além disso, o impacto do pré-tratamento no custo das etapas posteriores de recuperação de produto também deve ser avaliado. (Wyman, 1999)

A Figura 31 esquematiza o que ocorre no pré-tratamento, com o rompimento da parede celular.

Figura 31 – Efeito do pré-tratamento na estrutura dos materiais lignocelulósicos. Fonte: (Mosier et al., 2005)

Cada pré-tratamento tem um efeito específico sobre a celulose, hemicelulose e lignina. Assim, métodos de pré-tratamento diferentes devem ser escolhidos de acordo com o tipo do processo selecionado para a hidrólise subsequente e as etapas de fermentação.

Pesquisas sobre pré-tratamento são focadas na identificação, avaliação, desenvolvimento e demonstração de abordagens promissoras que dão suporte para que a hidrólise enzimática seja feita com menores doses de enzimas e menor tempo de conversão.

Para (Alvira et al., 2010) os fatores chaves para efetivo pré-tratamento de biomassa lignocelulósica são:

- Alta produtividade para culturas múltiplas, tempo de colheita;
- Sólido pré-tratado altamente digestível;
- Nenhuma degradação de açúcares significativa;
- Mínima quantidade de compostos tóxicos;
- Não necessidade de redução de tamanho da biomassa;
- Operação em tamanho razoável e reatores de custo moderado;
- Não produção de resíduos sólidos;
- Baixa umidade;
- Obtenção de alta concentração de açúcar;
- Compatibilidade de fermentação;
- Mínimo consumo de calor e energia.

A combinação da composição do substrato, tipo de pré-tratamento e a dosagem e a eficiência das enzimas usadas na hidrólise têm grande influência na digestibilidade da biomassa.

– TECNOLOGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO PARA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

As tecnologias de pré-tratamento estudadas são várias, utilizando várias rotas para o preparo da biomassa para a hidrólise. Serão descritos os métodos mais pesquisados e citados na literatura.

MÉTODOS FÍSICOS

Nos pré-tratamentos físicos ocorre o aumento da área superficial e tamanho dos poros da partícula e a diminuição do grau de polimerização. (Szczo drak & Fiedurek, 1996).

PRÉ-TRATAMENTO MECÂNICO

O objetivo do pré-tratamento mecânico é a redução de granulometria e cristalinidade dos lignocelulósicos a fim de aumentar a superfície específica e reduzir o grau de polimerização. (Hendriks & Zeeman, 2009)

Métodos físicos compreendem desbastar, cominuir e moer. A biomassa é convertida num pó fino que aumenta a área superficial do material sólido e, até certo ponto, quebra também a estrutura cristalina da celulose. Uma alta digestibilidade na etapa de hidrólise enzimática requer partículas muito pequenas, o que leva a um consumo proibitivo e elevado de energia. Pode ser, inclusive, maior do que o conteúdo energético disponível na biomassa. (Galbe & Zacchi, 2010)

Os materiais são submetidos a aquecimento, mistura e cisalhamento, resultando em alterações físicas e químicas durante a passagem pela extrusora. Acredita-se que rompe a estrutura da lignocelulose, causando desfibrilação, aumentando a acessibilidade dos carboidratos ao ataque enzimático. (Karunanithy, Muthukumarappan, & Julson, 2008)

Devido à alta utilização de energia deste pré-tratamento durante a moagem, para se chegar ao tamanho final da partícula e das características da biomassa esse processo não é economicamente viável. (Hendriks & Zeeman, 2009)

EXPLOSÃO A VAPOR

Explosão a vapor é um dos métodos mais utilizados de pré-tratamento para fracionamento dos três principais componentes da biomassa.

Há duas patentes que datam de 1926 (Mason, 1926) e 1932 (Babcook, 1932). A patente de Mason (1926) descreve o equipamento que permite o contato de um vapor saturado com cavacos ou raspas de madeira em curto intervalo de tempo seguido de uma rápida descompressão. Atualmente o equipamento é conhecido como “pistola de Mason”. Babcock

(1932) demonstrou que esse equipamento também pode ser utilizado para a extração de açúcares fermentáveis.

As patentes de (Mason, 1926) e (Babcook, 1932) demonstraram que o vapor penetra no material lignocelulósico e condensa, formando água líquida a altas temperaturas dentro das fibras. Após a descompressão, esta água que está em equilíbrio com o vapor a alta pressão é rapidamente evaporada, fazendo com que ocorra uma explosão no interior das fibras. A explosão provoca a desestruturação das fibras e também sua ruptura nas regiões de alta densidade de celulose amorfa.

É um método eficiente de pré-tratamento para converter biomassa lignocelulósica. Neste processo, a biomassa simples é colocada em um digestor e vaporizada usando vapor saturado por um curto tempo (20 s a 20 min) a alta temperatura (473 a 543 K) e alta pressão (14 a 16 bar). A pressão no digestor é então diminuída rapidamente para eliminar o vapor e o material é exposto a pressão atmosférica normal para causar explosão que desintegra a biomassa lignocelulósica. (Naik, Goud, Rout, & Dalai, 2010)

Isso resulta em uma substancial quebra da estrutura lignocelulósica, causando a hidrólise da fração hemicelulósica e despolimerização parcial da celulose e lignina. Como resultado, a susceptibilidade de polissacarídeos de plantas ao ácido ou hidrólise enzimática é aumentada. (Hendriks & Zeeman, 2009). Isso ocorre devido à temperatura elevada do meio, superando a energia de ativação das reações. São formadas duas frações, uma sólida composta de celulose com lignina de estrutura modificada e uma fração líquida rica em hemicelulose e com uma pequena quantidade de lignina solubilizada.

Explosão a vapor também proporciona um investimento de capital significativamente menor do que muitos outros métodos de pré-tratamento bem como um impacto ambiental relativamente menor devido ao uso de processos químicos menos perigosos. Por outro lado, a explosão de vapor produz um material pré-tratado com densidade relativamente baixa de massa que tem que ser lavado antes da hidrólise e fermentação para remover inibidores tais como ácidos fenólicos e desidratação de subprodutos derivados de pentoses e hexoses (furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente). (Gámez et al., 2006)

HIDROTÉRMICO

A implementação do pré-tratamento hidrotérmico em escalas industriais requer equipamentos específicos, tais como: 1) uma bomba de cavidade progressiva para elevar a pressão e injetar uma mistura de água e biomassa em 2) um trocador de grande volume, para fornecer calor e assegurar o tempo de residência necessário para as condições de pré-tratamento, seguido por 3) uma válvula de expansão para impor uma despressurização explosiva e 4) um ciclone separador para separar as frações gasosas provenientes de frações a partir de frações líquido-sólido, conforme esquema da Figura 32.

Figura 32 – Processo de pré-tratamento hidrotérmico e equipamentos

Figura 33 – Diagrama T-S indicando as transformações termodinâmicas que ocorrem no processo de pré-tratamento mostrado na Figura 32.

A energia necessária para desempenho dessas operações pode ser estimada ao analisar as transformações termodinâmicas da água. Versões simplificadas dessas transformações, de acordo com o especificado na Figura 32 na posição dada na Figura 33:

(1)-(2) pressão isentrópica cresce para a pressão de pré-tratamento (P_{pt}),

(2)-(3) aquecimento isobárico do ambiente para a temperatura de pré-tratamento (T_{amb} e T_{pt} respectivamente)

(3)-(4) expansão isentálpica para pressão ambiente (P_{amb})

Após expansão, o ciclone separador entrega vapor saturado para (6) e água líquida saturada (5) contendo hemicelulose solubilizada.

As equações 21 e 22 são utilizadas para calcular a potência da bomba (W_{pt}) e potência de aquecimento no pré-tratamento (Q_{pt}):

$$W_{pt} \cong \frac{\dot{m}}{\rho} \cdot (P_{pt} - P_{amb}) \quad (21)$$

$$Q_{pt} \cong \dot{m} \cdot C_P \cdot (T_{pt} - T_{amb}) \quad (22)$$

Nestas equações, a vazão mássica homogênea ($\dot{m}$) da mistura, sua densidade (ρ) e calor específico a pressão constante (C_p) são dadas pelas equações 23, 24 e 25.

$$\dot{m} = \dot{m}_{bg} + \dot{m}_{wt} \quad (23)$$

$$\rho = \gamma \rho_{bg} + (1 - \gamma) \rho_{wt} \quad (24)$$

$$C_P = \gamma C_{P,bg} + (1 - \gamma) C_{P,wt} \quad (25)$$

Os subscritos “bg” e “wt” são, respectivamente, para o bagaço e a água e γ denota a relação entre queima do bagaço e vazão mássica da água.

MÉTODOS BIOLÓGICOS

No pré-tratamento biológico ocorre a deslignificação e redução do grau de polimerização da celulose e hemicelulose. (Szczo drak & Fiedurek, 1996)

O pré-tratamento biológico pode ser realizado submetendo o material lignocelulósico ao ataque de enzimas ou microorganismos. Em muitos casos pesquisados, o objetivo tem sido de degradar a fração lignina. O pré-tratamento biológico não tem atraído muito interesse, uma vez que a velocidade do pré-tratamento biológico é muito baixa para uso industrial. Entretanto, o método pode ser usado como um primeiro passo, seguido por algum dos outros métodos de pré-tratamento. (Galbe & Zacchi, 2010)

Esse tipo de processo apresenta vantagens, como baixo custo, baixo consumo de energia e não há exigência de produtos químicos e não agride as condições ambientais. No entanto, o principal inconveniente para esse tipo de pré-tratamento, como já dito anteriormente, é a baixa taxa de hidrólise obtida na maioria dos materiais.

MÉTODOS QUÍMICOS

No pré-tratamento químico ocorre a deslignificação, diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada com o inchaço da amostra e o aumento da porosidade. (Szczodrak & Fiedurek, 1996)

PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO

O principal objetivo do pré-tratamento ácido é solubilizar a fração hemicelulósica da biomassa e tornar a celulose mais acessível às enzimas. Esse tipo de pré-tratamento pode ser realizado com o ácido concentrado ou diluído, mas a utilização de ácido concentrado é menos atrativa para a produção de etanol devido à formação de compostos de inibição. (Wyman, 1999)

O material é embebido numa solução ácida diluída seguida por um aquecimento a uma temperatura entre 140 °C e 200 °C por um certo período de tempo (de vários minutos até uma hora). Ácido sulfúrico, em concentrações geralmente abaixo de 4% em massa, tem sido usado, por ser barato e efetivo. A hemicelulose é hidrolisada, sendo a maior parte transformada em açúcares manoméricos. Devido à presença de substâncias tóxicas, tem sido demonstrado que materiais que foram submetidos à hidrólise ácida podem ser difíceis de fermentar. (Galbe & Zacchi, 2010)

Além disso, problemas de corrosão dos equipamentos e recuperação de ácidos são desvantagens importantes nos pré-tratamentos com ácido concentrado. Os altos custos operacionais e de manutenção reduzem o interesse de aplicar o pré-tratamento ácido em escala comercial. (Wyman, 1999)

PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO

Os pré-tratamentos alcalinos são eficazes sobre o teor de lignina da biomassa, pois aumentam a digestibilidade da celulose e são mais eficazes para a solubilização da lignina, mas menos para a celulose e a hemicelulose.

O material é embebido em uma solução alcalina, como hidróxido de sódio, potássio ou amônia, seguido de aquecimento, levando à abertura de seus poros. Isso resulta em um aumento da área superficial interna e num decréscimo no grau de polimerização e cristalinidade.

O pré-tratamento alcalino rompe as ligações entre a lignina e os carboidratos e quebra a estrutura da lignina, tornando os carboidratos mais acessíveis ao ataque enzimático. Esse método de pré-tratamento é mais efetivo em resíduos agrícolas e culturas de gramíneas do que em materiais lenhosos, uma vez que, em geral, os primeiros contêm menos lignina. (Galbe & Zacchi, 2010)

Os processos de pré-tratamento com bases utilizam temperaturas e pressões mais baixas se comparadas com as outras tecnologias de pré-tratamento. Os pré-tratamentos básicos podem ser realizados em circunstâncias ambientais, mas o tempo de pré-tratamento é medido em horas ou dias. Ao contrário dos pré-tratamentos ácidos, tem-se a limitação que algumas bases são convertidas em sais irrecuperáveis ou incorporadas como sais na biomassa através das reações de pré-tratamento. (Rabelo, 2010)

Têm vantagem por poderem ser realizados à temperatura. Causam menos degradação de açúcar do que o pré-tratamento ácido. (Kumar, Barrett, Delwiche, & Stroeve, 2009)

MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS

Essa categoria compreende métodos que combinam um efeito físico com um efeito químico, como é o caso do pré-tratamento a vapor com adição de um catalisador (ácido ou alcalino), hidrotermólise, oxidação úmida e explosão de fibras com amônia (Afex).

O pré-tratamento a vapor é um dos métodos mais usados para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos. Na realidade, é um método químico muito semelhante à hidrólise com ácido diluído, apesar de, em geral, ser realizado em um conteúdo de matéria seca em um ambiente de vapor. A matéria-prima é usualmente tratada com vapor saturado de alta pressão, em temperaturas que giram entre 160 °C e 240 °C por 1 a 20 minutos, após os quais a pressão é aliviada. O ácido pode estar presente na matéria-prima, ou pode ser adicionado, como é o caso do H_2SO_4 ou SO_2 de forma a melhorar o desempenho da hidrólise. (Galbe & Zacchi, 2010)

A explosão das fibras com amônia (Afex) é também um método alcalino, que opera à alta pressão. A biomassa é tratada com amônia líquida durante 10 a 60 minutos a uma temperatura moderada (abaixo de 100 °C) e elevada pressão (acima de 3 MPa). Até 2 kg de

amônia são usados por kg de biomassa seca. A amônia é reciclada após o pré-tratamento, reduzindo a pressão, uma vez que a amônia é muito volátil à pressão atmosférica. Durante o pré-tratamento, apenas uma pequena quantidade de material sólido é solubilizado, isto é, praticamente nenhuma hemicelulose ou lignina são removidas. A hemicelulose é degradada a açúcares oligômeros e desacetilada, o que é uma provável razão para a hemicelulose não se tornar tão solúvel. Entretanto, a estrutura do material é mudada, resultando em uma maior capacidade de retenção de água e uma maior digestibilidade. (Galbe & Zacchi, 2010)

ORGANOSOLV

Esse método é promissor para o pré-tratamento, uma vez que tem demonstrado o seu potencial para materiais lignocelulósicos.

O pré-tratamento organosolv é um processo onde uma mistura contendo solvente orgânico (acetona, etanol), água com a presença de um catalisador, por exemplo HNO_3 , HCOOH , H_2SO_4 , NH_3 , NaOH é usado para remover tanto a hemicelulose quanto a lignina. (Chang & Holtzapple, 2000). A vantagem no uso deste tipo de pré-tratamento está na facilidade de recuperação, abundância e baixo custo dos solventes orgânicos. (Gonçalves & Ruzene, 2003)

Numerosas misturas de solventes orgânicos e aquosos podem ser utilizadas, como metanol, etanol, acetona e etileno glicol, a fim de solubilizar a lignina e celulose e fornecer tratamento adequado para hidrólise enzimática. (Zhao, Cheng, & Liu, 2009) Comparando-se com pré-tratamentos com outras substâncias químicas, tem como principal vantagem a recuperação de lignina relativamente pura como subproduto.

AValiação DO PRÉ-TRATAMENTO

De acordo com (Galbe & Zacchi, 2010), uma forma importante de avaliação dos vários tipos de pré-tratamento é o efeito que ele exerce nos constituintes da biomassa, isto é, na celulose, hemicelulose e lignina e as propriedades da fração sólida remanescente, que deve ser hidrolisada pelas enzimas. Baseado nessa premissa, os métodos químicos e físico-químicos podem ser classificados em classes, dependendo do pH do pré-tratamento:

MÉTODOS A PH BAIXO

É o pré-tratamento realizado com adição de ácidos, por exemplo, hidrólise com ácido diluído e tratamento com vapor com adição de ácidos. A maior parte da hemicelulose é geralmente hidrolisada até os açúcares monoméricos e a uma parcela de oligômeros de açúcares, disponíveis na fração líquida após o pré-tratamento. Dependendo da severidade, isto é, temperatura, concentração do ácido e tempo de residência empregada no pré-tratamento, também uma parte da celulose pode ser hidrolisada. A severidade aumenta com elevações na temperatura e no tempo de residência e com o aumento da concentração do catalisador (ácido ou alcalino). Além disso, uma pequena parte da lignina é solubilizada a compostos fenólicos, mas a maior parte permanece na fração sólida, redistribuída. Esses métodos de pré-tratamento geralmente geram também produtos resultantes da degradação dos açúcares, como furfural e HMF (hidroximetilfurfural, molécula resultante da frutose e glicose).

MÉTODOS A PH ELEVADO

Pré-tratamento alcalino, explosão das fibras com amônia e oxidação úmida com a adição de álcali são métodos a pH elevado. Esses métodos resultam na solubilização parcial da hemicelulose e solubilização da maior parte da lignina. Uma exceção é o método Afex, no qual um fracionamento é obtido. Mas tanto a hemicelulose como a lignina permanecem na fração sólida. Os açúcares provenientes da hemicelulose que são solubilizadas são, entretanto, obtidos, na sua maior parte, como oligômeros. Isso requererá que as hemicelulases ajam tanto na hemicelulose sólida e em solução.

Na análise de (Galbe & Zacchi, 2010), em todos os métodos descritos anteriormente, a celulose permanece preferencialmente na fração sólida, tornando-se mais acessível às enzimas celulolíticas durante a hidrólise enzimática. A digestibilidade desse material, assim como a quantidade de açúcares provenientes da hemicelulose que são solubilizadas e a extensão da degradação que ocorre dependem da severidade do pré-tratamento.

Uma elevada severidade no pré-tratamento é geralmente requerida para aumentar a digestibilidade da celulose. (Nguyen, Tucker, Keller, & Eddy, 2000) A razão pela qual a celulose

se torna mais acessível ao ataque enzimático ainda não é completamente entendida. Vários parâmetros estruturais têm sido estudados, como cristalinidade, distribuição dos tamanhos dos poros etc., mas não há relações claras entre a digestibilidade e esses fatores. Foi, entretanto, estabelecido que a remoção da hemicelulose aumenta a digestibilidade enzimática das fibras celulósicas. Contudo, condições mais severas durante o pré-tratamento causam uma maior degradação dos açúcares hemicelulósicos.

4.3.4 HIDRÓLISE

O pré-tratamento deixa o material lignocelulósico mais susceptível para o processo de hidrólise para se obter os açúcares fermentáveis.

A hidrólise é o processo que transforma as grandes cadeias poliméricas de açúcares em menores, que possuem maior capacidade de fermentação. Assim como para o pré-tratamento, há vários estudos envolvendo o processo de hidrólise da celulose em glicose e da hemicelulose em xilose com o emprego de várias substâncias para o processo. A hidrólise é feita de acordo com as equações 26 para a celulose e 27 para a hemicelulose.

Os principais processos de transformação dos materiais lignocelulósicos em açúcares fermentáveis são comumente divididos em três categorias principais: hidrólise enzimática, hidrólise com ácido concentrado e hidrólise com ácido diluído.

Na etapa de hidrólise propriamente dita, a celulose é convertida em glicose e a hemicelulose em xilose, reações que podem ser catalisadas por ácido diluído, ácido concentrado ou enzimas (celulase).

Na hidrólise com ácido concentrado, a hemicelulose e a celulose da biomassa são quebradas usando soluções aquosas de ácidos minerais fortes, como ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico, em baixas temperaturas (menores de 100 °C). Devido à natureza dos ácidos, são

necessários equipamentos altamente resistentes à corrosão, o que aumenta o custo do produto final. A fração da hemicelulose é hidrolisada mais rápido que a da celulose, levando à degradação e perda desses açúcares. O ácido usado deve ser recuperado por questões econômicas e ambientais. (Szengyel, 2000)

O processo com ácido diluído, que utiliza altas temperaturas (aproximadamente 200 °C) e pressões, com tempos de reação de segundos a alguns minutos, facilita o uso de processos contínuos. Devido à alta temperatura, quantidades de açúcares e lignina solúvel são degradadas, levando a uma inibição durante o processo de fermentação. (Larsson et al., 1999)

No processo enzimático, a hidrólise é catalisada por enzimas chamadas genericamente de celulasas ($\text{CH}_{1,57}\text{N}_{0,29}\text{O}_{0,31}\text{S}_{0,007}$) utilizadas para promover a hidrólise da celulose. Na realidade, trata-se de um complexo enzimático que faz a degradação da celulose e durante o processo de sacarificação catalisam a hidrólise da celulose e carboidratos fermentescíveis solúveis.

O processo enzimático produz menor quantidade de subprodutos, resultando em alto rendimento de açúcares fermentescíveis. Porém, a alta conversão da celulose é alcançada com altas concentrações de enzimas, o que encarece o custo de produção. (Eklund, Galbe, & Zacchi, 1990)

A Tabela 17 apresenta uma comparação entre os diferentes processos de hidrólise.

Tabela 17 – Comparação das diferentes opções para a hidrólise da celulose. Fonte: (Hamelinck et al., 2005)

Processo	Insumo	Temperatura	Tempo	Sacarificação
Ácido diluído	< 1% H_2SO_4	215 °C	3 min	50-70%
Ácido concentrado	30-70% H_2SO_4	40 °C	2-6 h	90%
Enzimático	Celulase	50	1,5 dia	75-95%

A hidrólise enzimática pode ser realizada separadamente da fermentação alcoólica, um processo conhecido como hidrólise e fermentação separadas (Separate Hydrolysis and Fermentation - SHF) ou ambos os processos podem ser executados juntos como sacarificação e fermentação simultâneas (Simultaneous Saccharification and Fermentation - SSF). No processo SHF, a hidrólise pode ser feita a temperaturas de até 50 °C, aproveitando a estabilidade das enzimas para aumentar o rendimento e minimizar a contaminação bacteriana. No entanto, SHF leva ao acúmulo de glicose derivada da hidrólise de celulose. A etapa posterior, fermentação, é executada separadamente da etapa de hidrólise e as células de levedura podem ser recicladas ou usadas como ração animal, prática usual nas usinas de etanol no Brasil. (Soccol et al., 2010)

No processo SSF a produção de etanol é mais rápida, já que a glicose formada é simultaneamente fermentada em etanol. Além disso, o risco de contaminação é menor devido à presença do etanol, às condições anaeróbias e à retirada contínua de glicose. O processo também apresenta um menor custo já que apenas um reator é necessário. Nesse contexto, é interessante notar que o etanol que se acumula no meio não afeta significativamente a atividade das enzimas. A dificuldade deste processo refere-se às diferentes temperaturas ideais para hidrólise enzimática (45-50 °C) e fermentação alcoólica (28-35 °C) (Soccol et al., 2010)

A conversão enzimática de materiais lignocelulósicos para a obtenção de açúcares fermentescíveis tem sido apontada como uma alternativa promissora e de grande interesse industrial para o aumento da produtividade do etanol de forma sustentável. (Nagle, Ibsen, & Jennings, 1999); (Wyman, 1999); (Knauf & Moniruzzaman, 2004)

No entanto, a utilização da rota enzimática para a hidrólise da celulose, apesar de ser uma alternativa de menor impacto ambiental, ainda requer o desenvolvimento de tecnologias que possam reduzir os custos de produção das enzimas. O custo de produção das celulasas é considerado um dos principais entraves na comercialização tecnológica da hidrólise enzimática de celulose. (Walker & Wilson, 1991); (Eveleigh, 1987)

Para este trabalho foi adotado o processo de hidrólise enzimática.

4.4 INTEGRAÇÃO 1G2G – PLANTA DE REFERÊNCIA

A indústria sucroalcooleira consolidou-se em um modelo de processamento agroindustrial que resultou principalmente do equilíbrio entre os custos oriundos das operações de campo, como a aragem, adubação, calagem do solo (acerto dos níveis de cálcio e magnésio), controle de plantas invasoras, conservação do solo para evitar erosão e controle de pragas ou doenças (Ometto, 2005) e a receita proporcionada pela conversão da cana-de-açúcar em açúcar, etanol e mais recentemente, eletricidade. As operações industriais correspondentes a esta conversão, bem como as respectivas taxas de processamento características, são mostradas na Figura 34.

Figura 34 – Esquema do processamento da cana-de-açúcar para produção de açúcar, etanol 1G (primeira geração) e eletricidade

A proposta visa ser fundamentada em números coletados do processo já existente. O modelo é composto de equações matemáticas que analisam os balanços de massa e energia das principais etapas de processamento da cana-de-açúcar.

A produtividade média de cana-de-açúcar por hectare é de 80 toneladas. Para o estado de São Paulo, o maior produtor do Brasil, a área média da unidade de produção de cana-de-açúcar é de 27,34 kha, tendo como base a produção de açúcar e etanol na safra de 2008.

Considerando-se uma safra com 180 dias de média, temos que numa unidade como esta, diariamente são utilizados 152 hectares de cana-de-açúcar, que com a produtividade de 80 toneladas por hectare fornece 12.150 toneladas de cana-de-açúcar diariamente, isto é, uma moagem de aproximadamente 500 toneladas por hora, para produção de 24 horas por dia. Estes dados estão indicados na Tabela 18.

Para uma usina média, com processamento de 500 toneladas por hora de cana-de-açúcar, pode-se produzir 43.000 litros de etanol 1G, isto é, a partir do caldo obtido pelo processo de moagem, considerando o rendimento médio de 86 litros de etanol por tonelada de cana-de-açúcar. ("UNICA," n.d.) Essa quantidade de cana-de-açúcar processada para a fabricação do etanol produz em média 500 m³/h de vinhaça.

O bagaço gerado para essa quantidade de cana-de-açúcar processada é de cerca de 150 toneladas por hora, inicialmente com 80% de umidade, sendo desaguado a 50%. O potencial de exportação de energia pode chegar a 50 MW, valor atingido pelas usinas mais eficientes no Brasil.

Tabela 18 – Dados de produção de uma usina média no Brasil

Área plantada (kha)	27,34
Cana-de-açúcar processada (t/h)	500
Produção etanol (l)	43.000
Bagaço gerado (t/h)	150
Energia excedente (MW)	50
Vinhaça (l/h)	500.000
Palha (t/h)	70

Os dados energéticos medidos por (Macedo & Leal, 2008) são de 1996 e servirão de base para se comparar as medidas que serão feitas com a produção atual. A Tabela 19 mostra a energia da produção de açúcar e etanol.

Tabela 19 – Consumo de energia na produção de açúcar e etanol (MJ/t cana-de-açúcar)*. Fonte: (Macedo & Leal, 2008)

	Média	Maiores valores
Produção de cana-de-açúcar (total)	175,53	189,87
Operações agrícolas	30,10	30,10
Transporte de cana-de-açúcar	31,87	34,92
Fertilizantes	56,09	66,96
Calcário, herbicidas etc	19,06	19,06
Mudas	5,34	5,76
Equipamentos	33,07	33,07
Produção de álcool (total) **	36,39	46,08
Eletricidade (comprada)	0,00	0,00
Químicos e lubrificantes	7,34	7,34
Prédios	8,07	10,78
Equipamentos	20,98	27,96

Fluxos externos de energia (agricultura + indústria)

	entrada***	saída	entrada ***	saída
Agricultura	189,87		175,53	
Indústria	46,08		36,39	
Etanol produzido		1.996,37		2.045,27
Excedente de bagaço		175,14		328,54
Totais (fluxos externos)	235,95	2.171,51	211,92	2.373,81
Output-Input	9,2		11,2	

* três níveis de uso de energia são considerados: combustível e energia elétrica adquirida; energia usada na produção de insumos; energia para a produção e manutenção de prédios e equipamentos

** somente energia externa; não inclui a energia do bagaço, usada na própria usina

*** entradas externas de energia são principalmente de combustíveis fósseis (diesel e óleo); embora no Brasil a maior parte da energia elétrica seja renovável, ela é computada aqui pelo seu uso na produção de equipamentos, prédios e insumos.

O processo de produção integrada de etanol 1G2G pode ser feito por diferentes estratégias. Algumas podem considerar múltiplas biomassas como matéria-prima, resíduos e também incluir a produção de compostos químicos de alto valor agregado. Também a microalga pode ser usada para recuperar nutrientes do solo da vinhaça e, adicionalmente, produzir lipídios que podem ser convertidos em biodiesel.

O modelo matemático desenvolvido busca investigar as variações das condições ótimas de operação com a incorporação do processo de produção do etanol 2G. O modelo industrial adotado neste trabalho está ilustrado nas Figuras 35 e 36, assim como todas as vias de conversão de energia.

Figura 35 – Modelo de referência do processamento industrial da cana-de-açúcar

Figura 36 – Vias de conversão dos constituintes da cana-de-açúcar (bagaço e palha)

As vias de conversão em vetores de energia (etanol e eletricidade) são feitas com a utilização dos subprodutos da cana-de-açúcar: bagaço e palha.

O diagrama do modelo simplificado para a fabricação do etanol esquematizado na Figura 35 mostra o bagaço e a palha gerados no processamento da cana-de-açúcar. Salienta-se que o trabalho abordou somente a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, não considerando a produção de açúcar, que ocorre paralelamente na maioria das usinas de cana-de-açúcar no Brasil.

O modelo mostra que as variáveis de controle são a vazão de bagaço enviado para a queima para geração de energia (desaguado previamente) e para a fabricação de etanol 2G e a vazão de palha, que segue as mesmas rotas, mas sem deságue pré-queima. Essa variação deve ser estudada gerando-se funções de acordo com a vazão mássica do bagaço e da palha. Durante o pré-tratamento e hidrólise as frações dos componentes não-fermentáveis são também desaguados e convertidos em energia.

Pode-se observar na Figura 36, que o caldo da cana-de-açúcar é todo enviado para a produção de etanol 1G através do processo de fermentação. Os componentes da fibra do bagaço e da palha seguem rotas diferentes: a lignina é utilizada somente para a combustão, devido seu alto poder calorífico e a celulose e a hemicelulose somente para a

hidrólise/fermentação para a produção de etanol 2G, devido sua estrutura para a formação de açúcares fermentáveis, a glicose e a xilose, respectivamente.

As análises foram feitas com as duas possibilidades de rotas de conversão do bagaço e da palha: fermentar ou queimar, obtendo-se os resultados de produção de etanol e eletricidade para essas rotas. Foi analisada a rota da hemicelulose para a queima (apêndice B), mas por seu balanço energético ser pouco atrativo, não se tornou objeto de estudo nesse trabalho.

Portanto, o problema de otimização consiste em fixar a variável de controle (quantidade de bagaço e palha) para maximizar a produção de etanol e geração de eletricidade, isto é, dois objetivos simultâneos, dadas todas as variações aleatórias de outras variáveis intervenientes, principalmente a constituição da fibra e a umidade do bagaço e da palha.

A variação da vazão mássica do bagaço e da palha influi diretamente nas quantidades de etanol 2G produzido e na energia gerada na caldeira. Isto é, de acordo com a rota que seguem o bagaço e a palha e da sua constituição, haverá interferência direta na produção de etanol e eletricidade.

CAPÍTULO 5 – MODELAGEM E METODOLOGIA

Para a análise dos vetores de energia escolhidos para esse trabalho foi adotada uma estratégia de processamento simplificada, cujo primeiro objetivo é investigar quão ótimas podem ser as condições de operação com produções do etanol 2G e eletricidade.

Os diagramas das Figuras 35 e 36 mostram o modelo industrial adotado neste trabalho, isto é, a usina de processamento agroindustrial da cana-de-açúcar e as rotas de conversão de energia.

As variáveis de controle, portanto, são:

1. O bagaço, que é produzido a uma vazão mássica de 150 t/h e tem uma fração (0 a 150 t/h) desaguada e queimada sendo o restante convertido para etanol 2G. Durante o pré-tratamento e a hidrólise a fração não fermentável da fibra (lignina) é também desaguada e convertida em energia.
2. Vazão mássica de palha, que é 50% do total produzido pela cana-de-açúcar, visto que há um consenso de se deixar 50% dela no local da colheita para proteção do solo em termos de umidade e nutrientes para o próximo ciclo. A palha contabilizada nessas condições é de 70 t/h e pode seguir as mesmas duas rotas de conversão do bagaço: 1) combustão para a geração de eletricidade e 2) pré-tratamento e hidrólise para a produção de etanol 2G. Para a palha, o único componente a ser desaguado é a lignina da rota de pré-tratamento, que após o deságue é enviada para a combustão.

Uma hipótese simplificadora considerada é que todo caldo da cana-de-açúcar é usado para produzir etanol. Para a quantidade de etanol 1G produzido foi fixado o valor de 43 m³/h, considerando-se o rendimento médio de 86 litros por tonelada de cana-de-açúcar, cujos processos e as respectivas reações químicas ou operações unitárias estão mostradas na Figura 37.

Figura 37 – Produção do etanol 1G

Tipicamente, na saída do difusor ou após a segunda ou terceira moenda, a sacarose ainda existente está por volta de 2% e a umidade em 80%. Há linhas, entretanto, que operam com seis ternos de moendas. A partir desse ponto, o bagaço pode ser desaguado e queimado para gerar eletricidade ou, alternativamente, pode ser pré-tratado, hidrolisado e fermentado para produzir etanol 2G. Nesse segundo caso, não há necessidade de deságue, o que evita este consumo de energia.

Bagaço de cana-de-açúcar, que é a parte do colmo da cana-de-açúcar após a extração do caldo, é basicamente composto de fibras lignocelulósicas, água (umidade), sacarose residual e cinzas ou impurezas. Cinzas são comumente associadas com cascalho e sujeiras coletadas pelas máquinas da colheita mecanizada. A fibra contida no bagaço é de aproximadamente 40 a 50% enquanto cinzas e sacarose residual estão entre 0 e 4%. A variação de umidade depende das condições de processamento e após o deságue pode estar entre 45 e 60%. (Leite, 2009).

Fibras são predominantemente compostas de lignina, celulose e hemicelulose. Quando se considera a produção do etanol 2G, a lignina é normalmente utilizada na geração de energia devido a seu alto poder calorífico e por não ter grande eficiência para fermentação. Esse alto poder calorífico é explicado pela sua composição estrutural, no caso a relação entre a quantidade de carbono (C) e hidrogênio (H) e principalmente a pouca presença de oxigênio (O) na molécula, quando comparado à celulose e à hemicelulose. As quantidades líquidas de celulose e hemicelulose obtidas na fibra pré-tratada são normalmente expressas em termos de rendimentos percentuais baseadas na massa inicial de matéria-prima. Valores típicos obtidos da literatura estão na Tabela 20.

Tabela 20 – Composição da fibra do bagaço da cana-de-açúcar

Composição da fibra do bagaço da cana-de-açúcar (% em massa seca)				
	(Furlan et al., 2012)	(Hamelinck et al., 2005)	(Toor, Rosendahl, & Rudolf, 2011)	(Finguerut, 2006)
celulose	39	40 - 60	39,0	32 - 48
hemicelulose	37	20 - 40	24,9	27 - 32
lignina	21	10 - 25	23,1	19 - 24
cinzas	3	-	-	-

A palha da cana-de-açúcar é composta pelas folhas verdes, folhas secas e ponteiros da cana-de-açúcar e segue as mesmas rotas de conversão do bagaço.

Para a modelagem desse trabalho, foi arbitrada sua composição mássica em 30% de folhas verdes, 65% de folhas secas e 5% de ponteiros, pois foi considerada sua retirada do campo posterior à colheita da cana-de-açúcar, quando já estaria mais seca. As respectivas umidades, de acordo com Hassuani (2005) são 67,7, 13,5 e 82,3%.

Considerando-se a ponderação da umidade e composição de cada parte da palha, foram utilizados no modelo, os valores constantes na Tabela 21.

Tabela 21 – Composição da palha de cana-de-açúcar (base úmida)

Componentes	% massa	% massa
Água	25,0	
Fibra	65,0	
Celulose (% da fibra)		48,0
Hemicelulose (% da fibra)		35,0
Lignina (% da fibra)		17,0
Cinzas	5,0	
Outros	5,0	
Total	100	100

Um aspecto importante da otimização do processo geral é que cada rota de conversão tem necessidade diferente de energia e pode se buscar um resultado ótimo de equilíbrio entre elas. Para demonstrar isso, é necessário construir um modelo abrangente para descrever realisticamente os inter-relacionamentos desse processo. O fluxograma completo dos processos e rotas de conversão está mostrado no apêndice C.

5.1 ETANOL 2G E ENERGIA

As vazões mássicas são a base para o início dos cálculos dos vetores energéticos, seja etanol ou eletricidade. Para o bagaço foram calculadas para cada componente da fibra (celulose, hemicelulose e lignina) nas bases seca (equações 28, 29 e 30) e úmida (equações 31, 32 e 33). A vazão da sacarose residual também foi calculada da mesma forma, de acordo com a sua rota de conversão (equações 29 e 33).

$$\dot{m}_{cel(bg)s} = \left(\frac{cel_{bg}}{cel_{bg} + hem_{bg} + lig_{bg}} * f_{bg} \right) / (1 - w_{bg}) \quad (28)$$

$$\dot{m}_{hem(bg)s} = \left(\frac{hem_{bg}}{cel_{bg} + hem_{bg} + lig_{bg}} * f_{bg} \right) / (1 - w_{bg}) \quad (29)$$

$$\dot{m}_{lig(bg)s} = \left(\frac{lig_{bg}}{cel_{bg} + hem_{bg} + lig_{bg}} * f_{bg} \right) / (1 - w_{bg}) \quad (30)$$

$$\dot{m}_{suc(bg)s} = (suc_{bg} * f_{bg}) / (1 - w_{bg}) \quad (31)$$

$$\dot{m}_{cel(pt)(bg)} = (\dot{m}_{cel(bg)s} * \dot{m}_{bg(pt)}) * (1 - w_{bg}) \quad (32)$$

$$\dot{m}_{hem(pt)(bg)} = (\dot{m}_{hem(bg)s} * \dot{m}_{bg(pt)}) * (1 - w_{bg}) \quad (33)$$

$$\dot{m}_{lig(pt)(bg)} = (\dot{m}_{lig(bg)s} * \dot{m}_{bg(pt)}) * (1 - w_{bg}) \quad (34)$$

$$\dot{m}_{suc(pt)(bg)} = (\dot{m}_{suc(bg)s} * \dot{m}_{bg(pt)}) * (1 - w_{bg}) \quad (35)$$

No caso da palha, as vazões foram calculadas de acordo com as equações 36 a 41.

$$\dot{m}_{cel(palha)s} = \left(\frac{cel_{palha}}{cel_{palha} + hem_{palha} + lig_{palha}} * f_{palha} \right) / (1 - w_{palha}) \quad (36)$$

$$\dot{m}_{hem(palha)s} = \left(\frac{hem_{palha}}{cel_{palha} + hem_{palha} + lig_{palha}} * f_{palha} \right) / (1 - w_{palha}) \quad (37)$$

$$\dot{m}_{lig(palha)s} = \left(\frac{lig_{palha}}{cel_{palha} + hem_{palha} + lig_{palha}} * f_{palha} \right) / (1 - w_{palha}) \quad (38)$$

$$\dot{m}_{cel(pt)(palha)} = (\dot{m}_{cel(palha)s} * \dot{m}_{palha(pt)}) * (1 - w_{palha}) \quad (39)$$

$$\dot{m}_{hem(pt)(palha)} = (\dot{m}_{hem(palha)s} * \dot{m}_{palha(pt)}) * (1 - w_{palha}) \quad (40)$$

$$\dot{m}_{lig(pt)(palha)} = (\dot{m}_{lig(palha)s} * \dot{m}_{palha(pt)}) * (1 - w_{palha}) \quad (41)$$

5.2 ROTA ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (2G)

A celulose e a hemicelulose do bagaço e da palha que foram enviadas para a produção do etanol 2G passaram pelos processos de pré-tratamento e posterior hidrólise para a obtenção dos monômeros de açúcar (glicose e xilose), que após o processo de fermentação geram o etanol 2G.

5.2.1 RENDIMENTOS DE REAÇÕES E EFICIÊNCIAS

A hidrólise da celulose em glicose é dada pela equação $[C_6H_{10}O_5]_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$, onde se verifica que cada mol de celulose produzirá um mol de glicose para reação completa. Considerando-se que a reação não é completa, define-se uma eficiência de conversão (η_{gluc}) que com o auxílio das respectivas massas moleculares permite calcular a vazão mássica de glicose em função da de celulose, conforme a equação 42.

$$\dot{m}_{gluc} = \eta_{gluc} \cdot \frac{180}{162} \cdot \dot{m}_{cel(pt)} \quad (42)$$

Na subsequente fermentação da glicose para etanol, $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$, a vazão mássica é calculada de forma similar, porém levando em conta que para cada mol de glicose serão produzidos dois moles de etanol, equação 43, onde η_{geth} representa a eficiência da conversão da glicose para etanol.

$$\dot{m}_{\text{geth}} = \eta_{\text{geth}} \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{46}{180} \cdot \dot{m}_{\text{gluc}} \quad (43)$$

Estas equações podem ser combinadas para calcular a vazão mássica do etanol produzido a partir da vazão de celulose.

A hidrólise da hemicelulose resulta em xilose também fermentável e é governada pela equação: $[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4]_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. A fermentação posterior é dada por $3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5\text{CO}_2$. Considerando as eficiências associadas por η_{xylo} e η_{xeth} , as respectivas vazões mássicas são dadas pelas equações 44 e 45.

$$\dot{m}_{\text{xylo}} = \eta_{\text{xylo}} \cdot \frac{150}{132} \cdot \dot{m}_{\text{hem(pt)}} \quad (44)$$

$$\dot{m}_{\text{xeth}} = \eta_{\text{xeth}} \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{46}{150} \cdot \dot{m}_{\text{xylo}} \quad (45)$$

Analogamente à celulose, a vazão mássica da hemicelulose obtida do processo de pré-tratamento pode ser alimentada por essas equações para calcular o quanto de etanol é produzido pela fermentação da xilose.

A importância de introduzir as eficiências descritas é que, de fato, elas representam versões simplificadas de múltiplas e interdependentes reações químicas e processos físicos, tanto na hidrólise como na fermentação. Valores típicos encontrados na literatura estão listados na Tabela 22.

Tabela 22 – Eficiências de reação utilizadas nas equações (42) a (45)

Reação	Eficiência da reação (%)				
	símbolo	(Furlan et al., 2012)	(Wolf, 2011)	(Hamelinck et al., 2005)	(Seabra, 2008)
celulose → glicose	η_{gluc}	80		75-85	95
glicose → etanol	η_{aeth}	90		90-95	95
hemicelulose → xilose	η_{xvlo}	20,4	67,8	88-98	48
xilose → etanol	η_{xeth}	65		80-90	85

As eficiências foram inseridas nas reações de conversão para a obtenção do total de etanol 2G. Para a obtenção do valor em volume, foi feita a correção com a densidade do etanol que é de aproximadamente 800 kg/m³. Ao total de etanol 2G foi somado o valor de 43 m³ obtidos a partir do caldo da cana-de-açúcar (1G). A obtenção do etanol 2G está resumidamente esquematizada na Figura 38.

Figura 38 – Representação simplificada da produção de etanol 2G

5.3 ROTA COMBUSTÃO DA BIOMASSA E GERAÇÃO DE ENERGIA

Parte do bagaço e da palha, juntamente com o total da lignina do pré-tratamento destinam-se à combustão para gerar energia. O resultado líquido é a potência elétrica produzida, subtraída da potência necessária para o deságue do bagaço e da lignina do pré-tratamento.

A quantidade de calor liberada pela combustão do bagaço e da palha depende do poder calorífico. Nesse trabalho considera-se que a combustão da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), celulose ($C_6H_{10}O_5$), hemicelulose ($C_5H_8O_4$) e lignina ($C_{73}H_{139}O_{13}$) ocorrem como eventos independentes e a energia liberada está na proporção em massa de cada componente e de seus respectivos poderes caloríficos. Dessa forma, pode-se calcular o poder calorífico de qualquer mistura combustível para qualquer teor de umidade e composição da fibra.

Os valores calculados do poder calorífico superior (PCS) dos componentes do bagaço e da palha estão listados na Tabela 23, obtidos de acordo com a equação empírica 9, descrita no capítulo 4. Para os cálculos é necessário determinar o poder calorífico inferior (PCI), porque é com base nele que a eficiência da caldeira está definida. Ademais deve ser expresso na base úmida porque é assim que o combustível entra no processo.

Tabela 23 – Composição elementar e poder calorífico superior da sacarose e dos constituintes da fibra do bagaço e da palha

Bagaço/componente da fibra	Fórmula	Percentual mássico			PCS (MJ/kg) (w=0%)
		C	H	O	
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	42,11	6,48	51,46	16,64
Celulose	$C_6H_{10}O_5$	44,44	6,21	49,38	17,58
Hemicelulose	$C_5H_8O_4$	45,45	6,10	48,48	17,98
Lignina	$C_{73}H_{139}O_{13}$	71,63	11,44	17,01	38,60

O calor gerado na combustão do bagaço e da palha é convertido em eletricidade por meio de um ciclo Rankine. Para determinação de sua eficiência e consequentemente da potência possível com o uso de uma dada biomassa, foram utilizados os valores abaixo:

Pressão na caldeira = 67 bar

Pressão no condensador = 0,1 bar

Temperatura na entrada da turbina = 515 °C

Temperatura na fornalha = 950 °C

Temperatura nos gases na chaminé = 150 °C

Temperatura da água do condensador (entrada) = 30 °C

Temperatura da água do condensador (saída) = 40 °C

Rendimento da caldeira = 90%

Rendimento da turbina = 85%

O rendimento do ciclo termodinâmico resultante desse conjunto de parâmetros foi de 30%, considerado ciclo Rankine ideal e foi mantido constante para todos os 20.000 cenários considerados nesse trabalho.

Para se colocar num contexto mais amplo os resultados obtidos é conveniente a comparação com um limite teórico obtido de um ciclo termodinâmico reversível, dentre os quais o ciclo de Carnot é o mais conhecido e permite o cálculo da eficiência em função de apenas dois parâmetros, a temperatura da fonte fria (T_f) e a da fonte quente (T_q), conforme a equação abaixo.

$$\eta = \left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right)$$

Para estabelecer a comparação, consideramos a temperatura de fonte quente como igual à temperatura média dos gases, cerca de 550 °C (823 K) e a temperatura da fonte fria como a temperatura da água de condensação, que é de 30 °C (303 K). Com isso chegamos ao rendimento de 63%, valor maior do que o dobro do Ciclo de Rankine.

O fluxograma de representação para a obtenção da eletricidade está esquematizado na Figura 39.

Figura 39 – Fluxograma dos cálculos para produção de eletricidade

A partir dos valores dos poderes caloríficos superiores (PCS) de cada componente da fibra do bagaço e da palha (celulose, hemicelulose e lignina) e da sacarose, foram calculados os poderes caloríficos inferiores (PCI) para cada um deles. A partir deles foi calculada a potência elétrica, considerando o rendimento de 30% do ciclo Rankine. A potência de deságue foi calculada a partir da equação 4. Somando-se as potências de cada elemento constituinte do bagaço e da palha e descontando a potência consumida no deságue, obteve-se a potência líquida.

5.4 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVOS

A simulação é um instrumento de análise quantitativa utilizada para gerar e analisar alternativas antes de sua implementação.

Como o modelo deste trabalho possui vários graus de liberdade acoplados, isto faz com que algoritmos determinísticos sejam de difícil implementação. Assim, foi utilizado o método de Monte Carlo, em conjunto com os cálculos determinísticos já descritos, para se produzir os 20.000 cenários utilizados neste trabalho. Os resultados das simulações de todos os cenários

foram obtidos com o uso do software Excel®. Todos os resultados e gráficos foram gerados através deste software, assim como a geração dos valores das variáveis aleatórias.

Estes são compostos por dois tipos de variáveis: 1) variáveis de controle e 2) variáveis estocásticas. Os parâmetros utilizados nas análises são a composição do bagaço e da palha. As variáveis de controle são entradas que podem ser pré-definidas no processo real, mas aqui são tratadas de forma estocástica, ou seja, as vazões mássicas de bagaço e palha destinadas aos dois processos de conversão em energia. As demais variáveis são estocásticas no sentido de que não se tem completo controle no processo real e são basicamente a composição da cana-de-açúcar e da sua fibra e os rendimentos dos processos bioquímicos de conversão para o etanol 2G.

O conjunto completo de parâmetros está listado nas Tabelas 24 e 25 para o bagaço e a palha, respectivamente. Os intervalos de variação do bagaço foram definidos de acordo com a literatura. Para a palha os intervalos foram definidos entre os valores máximos e mínimos de cada propriedade (água, cinza e fibra e seus componentes), encontrados em suas partes constituintes (folhas verdes, folhas secas e ponteiro) e na proporção entre estas partes. O poder calorífico inferior (PCI) foi calculado com base nas propriedades das misturas de bagaço e de palha.

Tabela 24 – Variáveis e limites usados nas simulações – bagaço

Variável	Símbolo	Limite inferior	Limite superior	Unidade	Tipo
etanol 1G	$\dot{m}_{1G}$	43,0	43,0	m ³ /h	determinístico
parte de bagaço para queima	$\dot{m}_{bg}$	0	150	t/h	aleatório uniforme
teor de fibra	f	35	40	%	aleatório uniforme
teor de água	w	45	60	%	aleatório uniforme
teor de sacarose	s	0	1	%	aleatório uniforme
teor de cinza	a	0	20	%	aleatório dependente
teor de celulose	c_1	3	4	partes	aleatório uniforme
teor de hemicelulose	c_2	2	3	partes	aleatório uniforme
teor de lignina	c_3	1	2	partes	aleatório uniforme
ef. celulose para glicose	η_{aluc}	0,75	0,95	kg/kg	aleatório uniforme
ef. glicose para etanol	η_{aeth}	0,90	0,95	kg/kg	aleatório uniforme
ef. hemicelulose para xilose	η_{xvlo}	0,60	0,90	kg/kg	aleatório uniforme
ef. xilose para etanol	η_{xeth}	0,65	0,90	kg/kg	aleatório uniforme

Tabela 25 – Variáveis e seus limites usados nas simulações – palha

Variável	Símbolo	Limite inferior	Limite superior	Unidade	Tipo
parte da palha para queima	$\dot{m}_{\text{palha}}$	0	70	t/h	aleatório uniforme
teor fibra	f	60	70	%	aleatório uniforme
teor água	w	21	26	%	aleatório uniforme
teor cinza	a	0	5	%	aleatório uniforme
teor celulose	c_1	4,2	5,0	partes	aleatório uniforme
teor hemicelulose	c_2	3,3	3,5	partes	aleatório uniforme
teor lignina	c_3	1,4	2,4	partes	aleatório uniforme
ef. celulose para glicose	η_{gluc}	0,75	0,95	kg/kg	aleatório uniforme
ef. glicose para etanol	η_{geth}	0,90	0,95	kg/kg	aleatório uniforme
ef. hemicelulose para xilose	η_{xvlo}	0,60	0,90	kg/kg	aleatório uniforme
ef. xilose para etanol	η_{xeth}	0,65	0,90	kg/kg	aleatório uniforme

O conjunto de todos os estados possíveis define o chamado envelope operacional da Figura 40, que é delimitado por duas curvas: 1) produção somente de etanol 1G e 2) produção de potência elétrica.

Na busca pelas condições otimizadas encontrou-se a fronteira de Pareto, que consiste em encontrar as melhores combinações de etanol e eletricidade dentro do envelope operacional.

Todos os cenários encontrados estão dentro do limite imposto pelo princípio da conservação de energia.

Figura 40 – Gráfico etanol-eletricidade (diagrama de estado) e envelope de operação. Fonte: (Osaki & Seleglim Jr, 2013)

Como mencionado anteriormente, neste trabalho não foram consideradas as variações estocásticas inerentes ao processo já existente (1G), o parâmetro determinístico foi mantido fixo, com o valor de $43 m^3/h$. O limite superior ou fronteira de Pareto do envelope operacional é determinado pelo princípio da conservação de energia e nele são consideradas as limitações impostas pela disponibilidade de biomassa, seu conteúdo energético e as eficiências de conversão de energia.

Definiu-se a região alvo como sendo aquela onde os valores dos pares de vetores de energia são maiores ou iguais a 95% daqueles presentes na fronteira de Pareto.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE DO ENVELOPE OPERACIONAL

Os resultados referentes aos vetores energéticos (eletricidade e etanol) foram analisados com base no envelope operacional construído sobre as variáveis controláveis do processo, isto é, as taxas de queima de bagaço ($\dot{m}_{bg(q)}$) e de palha da cana-de-açúcar ($\dot{m}_{palha(q)}$). As demais variáveis não são controláveis e, em conformidade com a abordagem de Monte Carlo adotada neste trabalho, tiveram valores fixados de forma aleatória segundo uma distribuição uniforme de probabilidades (máxima entropia), circunscrita entre limites pré-estabelecidos.

Conforme mencionado anteriormente, o envelope operacional é o lugar geométrico de todos os estados operacionais da usina, resultante da variabilidade dos parâmetros de entrada e internos como, por exemplo, a temperatura de combustão e a eficiência dos equipamentos. Os pontos do envelope operacional, isto é, pares de valores de produção de etanol e exportação de potência elétrica são limitados pelos respectivos máximos teóricos de acordo com o princípio da conservação da energia. Sua materialização sobre o envelope operacional do processo pode ser feita através dos máximos teóricos de produção de etanol e geração de eletricidade, cujo cálculo é elaborado a seguir.

MÁXIMO TEÓRICO – ELETRICIDADE ($\dot{W}_{max}$)

Para o cálculo do máximo valor teórico de geração de eletricidade ($\dot{W}_{max}$), portanto sem contabilização das demandas internas e operando sob a máxima eficiência termodinâmica, supõe-se que toda a biomassa (150 t/h de bagaço e 70 t/h palha) seja queimada na caldeira. Em específico, tanto para o bagaço como para a palha, foram utilizados os respectivos poderes caloríficos inferiores (PCI, Tabela 26) para o cálculo da máxima quantidade de energia térmica de entrada. A eficiência termodinâmica foi avaliada considerando um ciclo de Carnot operando com temperatura de fonte quente de 550 °C (média entre a temperatura máxima da fornalha e de exaustão dos gases de combustão) e 30 °C para a fonte fria (temperatura de entrada da água de condensação). Com isso a eficiência máxima de conversão calor-trabalho resultou em 63% segundo a equação 46.

Tabela 26 – Poderes caloríficos inferiores para bagaço e palha

Componente	PCI (MJ/kg)	Referência
bagaço	7,4	("CTC-Centro de Tecnologia Canavieira," 2011)
palha da cana-de-açúcar	12,9	("CTC-Centro de Tecnologia Canavieira," 2011)

$$\dot{W}_{max} = \eta_{carnot}(\dot{m}_{bag} * PCI_{bag} + \dot{m}_{palha} * PCI_{palha}) \quad (46)$$

Como resultado do máximo teórico nas condições descritas, foi obtida a potência elétrica de:

$$\dot{W}_{max} = 353 \text{ MW}$$

Nessa condição é atingida também a mínima produção de etanol a partir da fermentação do caldo apenas, já que este não é conversível em eletricidade. Seu valor é de 43 m³/h, indicado no gráfico da Figura 40 como a linha de base da produção do etanol.

MÁXIMO TEÓRICO – ETANOL ($\dot{m}_{eth(max)}$)

A vazão máxima teórica de etanol ($\dot{m}_{eth(max)}$) foi calculada a partir da conversão total de todas as frações fermentescíveis dos insumos do processo. Em específico foram observadas as estequiometrias das reações de conversão com rendimento de 100% tanto na conversão da celulose e hemicelulose em glicose e xilose respectivamente, quanto na conversão de glicose e xilose em etanol, conforme esquematizado no diagrama da Figura 41. Foram utilizadas as composições listadas na Tabela 27 para vazões mássicas de insumos fixadas em 150 t/h e 70 t/h respectivamente para bagaço e palha.

Tabela 27 – Composição da cana-de-açúcar utilizada no cálculo teórico

TEÓRICO	BAGAÇO	PALHA
fibra (%)	45	65
sacarose (%)	0,5	7
cinzas (%)	4,5	3
água (%)	50	25
TOTAL	100	100
COMPOSIÇÃO DA FIBRA		
celulose (%)	40	45
hemicelulose (%)	30	34
lignina (%)	30	21
TOTAL	100	100

Figura 41 – Fluxograma com as vias de conversão máxima teórica da celulose, hemicelulose e caldo em etanol

O resultado máximo teórico obtido foi:

$$\dot{m}_{eth(max)} = 103,1 \text{ m}^3/h$$

A respectiva potência elétrica nestas condições é de 32,6 MW e ocorre com a combustão unicamente da lignina do pré-tratamento, assumindo que todo bagaço e palha seguem a rota da produção de etanol. A quantidade de lignina é obtida considerando o teor de fibras do bagaço e da palha e o teor mínimo de lignina nos dois casos:

- a. Bagaço: Fibra = 40% e Lignina da fibra=10%
- b. Palha: Fibra=60% e Lignina da fibra=14%

Conforme mostrado na Figura 40, aos máximos teóricos correspondem seus respectivos complementos mínimos, resultantes da geração de eletricidade unicamente através da lignina (não fermentescível) e da produção de etanol exclusivamente pela fermentação do caldo (não combustível). Estes dois pares de valores definem uma reta (equação 45) sobre o envelope operacional que se associa ao princípio de conservação de energia aplicado ao sistema como um todo, conforme mostrado na Figura 42. Para representar os valores da fronteira de Pareto foi obtida a equação 47.

$$\dot{m}_{eth(teorico)} = -0,0891 * \dot{W} + 105,93 \quad (47)$$

Figura 42 – Diagrama com curva de Pareto e vetores energéticos teóricos

De acordo com o resultado teórico obtido, foi possível chegar à uma eficiência global de conversão definida pelas equações 48 e 49, tendo-se a comparação na Figura dos gráficos 43 e 44 para os vetores de energia.

$$\eta_{eth} = \frac{\dot{m}_{eth(pareto)}}{\dot{m}_{eth(teorico)}} \quad (48)$$

$$\eta_{elet} = \frac{\dot{W}_{pareto}}{\dot{W}_{(teorico)}} \quad (49)$$

Figura 43 – Eficiência máxima de produção de etanol definida pela equação 48 em função da produção de potência elétrica

O gráfico da Figura 43 mostra que a eficiência da produção de etanol decresce com o aumento da potência elétrica. As contribuições das propriedades do bagaço e da palha da cana-de-açúcar e as eficiências das reações de conversão para a produção de etanol já foram consideradas nos cálculos para se chegar ao resultado dos vetores energéticos.

Para uma dada potência foram calculados os valores da eficiência do etanol. O resultado mostra a relação direta da massa disponibilizada com o rendimento, visto que o cálculo feito foi em função da potência, que aumenta com menos etanol, visto que as eficiências dos ciclos Rankine e Carnot têm seus valores fixos para todos os pontos.

Ao elevar-se a eficiência do ciclo termodinâmico do valor de Rankine (30%) para Carnot (63%), uma quantidade adicional de biomassa é disponibilizada para a produção de etanol, mantida a mesma potência elétrica. Como para uma dada potência, a produção maximizada (Pareto) de etanol é um valor fixo, quanto maior for esta massa adicional, maior a produção teórica de etanol e, conseqüentemente, menor será a eficiência de acordo com a equação 48. Note-se que a disponibilidade de massa cresce proporcionalmente à potência e assim a eficiência decresce da mesma forma.

Os números mostram que a eficiência pode chegar a um máximo de 88% com valor mínimo de 43%, uma proporção de aproximadamente 2/1. Quando toda a biomassa é utilizada na produção de etanol a eficiência ainda fica abaixo de 100%, em decorrência de que o máximo teórico foi obtido considerando eficiências de 100% nas reações de conversão ao passo que no modelo utilizado, as eficiências das reações químicas combinadas ficam sempre abaixo desse valor.

Figura 44 – Eficiência máxima de potência elétrica definida pela equação 49 em função da produção de etanol

A eficiência da potência elétrica fica praticamente constante em 50%, conforme mostrado na Figura 44. Aparentemente são valores baixos comparados com a eficiência da produção de etanol, entretanto as operações envolvidas nesta produção são sobretudo reações químicas que não possuem limites teóricos para eficiência, ou seja, o máximo pode ser 100%, ao passo que no caso da potência, trata-se de uma conversão de calor em trabalho limitada pela eficiência da máquina térmica reversível, operando entre fontes de temperatura especificadas e chegando, no caso do modelo proposto, ao máximo de 63%.

Utilizando-se a eficiência de Carnot para a construção da fronteira de Pareto (Figura 45), os pontos se aproximam do máximo valor teórico para todos os valores de potência, como esperado, entretanto a máxima potência fica limitada a 353 MW, que é seu limite teórico. Pode-se observar a proximidade da curva teórica com a que foi calculada com a eficiência de Carnot, visto que utilizam a mesma biomassa e as mesmas equações. A diferença nos valores menores se dá devido a composições específicas da fibra do bagaço e da palha, que são combinações de várias propriedades para se obter os menores valores.

No cálculo do máximo valor teórico de produção de etanol foram consideradas eficiências de 100% nas reações químicas, enquanto que no modelo este valor pode variar entre 32% e 82% e a lignina foi tomada com seu valor mínimo na composição do bagaço. O mínimo valor é o mesmo para os três casos, que é o etanol obtido do caldo. Os máximos para as duas curvas de Pareto, Rankine e Carnot são os mesmos, visto que independem da eficiência do ciclo de potência. Somente o teórico que é maior, pelo que já foi explicado.

Elevando a eficiência de produção de etanol do máximo de Pareto para o máximo teórico, sobra mais bagaço e palha para a produção de potência elétrica.

Com isso, a elevação da eficiência termodinâmica do ciclo de produção de potência (aproximação da eficiência de Carnot) beneficia a produção de etanol se a potência produzida é mantida a mesma e vice versa, isto é, maior eficiência na produção de etanol 2G resulta em maior potência elétrica.

Figura 45 – Diagrama com curvas de Pareto considerando o ciclo Rankine e de Carnot e vetores energéticos teóricos

O envelope operacional está ilustrado no gráfico da Figura 46 e mostra a distribuição dos vetores energéticos, de acordo com o modelo proposto, com os resultados dos 20.000 cenários simulando a produção simultânea de etanol e potência elétrica.

Figura 46 – Envelope operacional da conversão da cana-de-açúcar, considerando bagaço, caldo e palha, em etanol e potência

A fronteira de Pareto mostra uma condição otimizada na produção dos dois insumos, diante de uma gama de possibilidades muito mais ampla. A Figura 46 mostra por exemplo, que, considerando a produção de 100 MW elétricos a produção associada de etanol poderia variar de 50 a 65 m³/h, uma variação percentual de 33%. Ou ainda, uma produção de 65 m³/h de etanol poderia estar acompanhada de uma produção de potência de 60 a 105 MW.

Essa ampla faixa se mantém na maior parte do envelope operacional e deve ser justificada principalmente pela variação na eficiência da produção de etanol e das propriedades intrínsecas da cana-de-açúcar, uma vez que a eficiência do ciclo termodinâmico foi fixada em 30%. Cabe observar que existem fatores que poderiam afetar esta eficiência, como a umidade do bagaço por exemplo, que afeta a eficiência da caldeira que por sua vez afeta a eficiência do ciclo Rankine.

Esse resultado valida a análise, visto que a introdução do processo de produção do etanol 2G no processamento da cana-de-açúcar traz dois importantes aspectos: 1) o consumo de energia no deságue da biomassa previamente feito para a queima é reduzido e 2) o poder calorífico do combustível (biomassa) é alto devido à lignina.

O valor máximo encontrado para a eletricidade foi de 160 MW, um aumento em torno de 400% considerando o menor valor, que foi de 41 MW. Na rota de fermentação a produção de etanol praticamente dobra, somando-se o etanol 2G ao etanol 1G, chegando a 82 m³/h. Paradoxalmente é a grande variabilidade na produção de etanol 2G que produz a variação na potência elétrica, já que é ela quem define a disponibilidade do bagaço e da palha para a geração elétrica.

Como exemplo, uma usina convencional que passasse a produzir etanol 2G teria a produção de etanol dobrada se utilizasse toda a biomassa, exceto a lignina, porém sua potência elétrica seria reduzida a 1/4.

A superfície de desempenho do processo de conversão de biomassa em vetores energéticos é exemplificada no gráfico da Figura 47 para o caso da geração de eletricidade. De acordo com o princípio de conservação de energia, a geração de eletricidade cresce com o

aumento das taxas de bagaço e palha para queima, enquanto a produção de etanol diminuiu nesse sentido. Isto está ilustrado nas Figuras 48 e 49 para valores particulares de palha e bagaço para queima, respectivamente.

Figura 47 – Superfície de desempenho do modelo proposto

Analogamente a análise pode ser feita para a produção de etanol e com a superfície podem ser determinadas as combinações das variáveis de controle para se obter os melhores resultados dentro do envelope operacional.

Utilizando-se o método dos mínimos quadrados, foi possível deduzir as equações para se encontrar os pontos médios do envelope operacional que resultam nos vetores energéticos de acordo com as combinações da utilização da biomassa (taxas de bagaço e palha). A análise se faz necessária para se determinar em que cenários se encontram os pontos ótimos determinados nas distribuições de probabilidade dos vetores. As equações para a conversão são:

$$\text{Potência elétrica: } \dot{W} = 52,67 + 0,40 * \dot{m}_{bg(q)} + 0,39 * \dot{m}_{palha(q)} \quad (50)$$

$$\text{Etanol: } \dot{m}_{eth} = 75,78 - 0,16 * \dot{m}_{bg(q)} - 0,13 * \dot{m}_{palha(q)} \quad (51)$$

Dois casos particulares do envelope operacional foram analisados, ou dois cortes no gráfico da superfície de desempenho, ambos com vazão constante de um dos componentes de entrada. Para a vazão mássica de palha fixada em 50% foi obtida a distribuição do gráfico da Figura 48 e suas curvas correspondentes (equações 52 e 53), que são casos particulares de 50 e 51.

Figura 48 – Variação da potência elétrica e da produção de etanol em função da taxa de bagaço destinada à queima mais 50% da palha

As equações correspondentes à curva da Figura 48 são:

$$\dot{W} = 66,61 + 0,40 * \dot{m}_{bg(q)} \quad (52)$$

$$\dot{m}_{eth} = 71,12 - 0,156 * \dot{m}_{bg(q)} \quad (53)$$

Outro caso particular analisado é para a queima de 50% do bagaço gerado, ilustrado na Figura 49.

Figura 49 – Variação da potência elétrica e da produção de etanol em função da taxa de palha destinada à queima mais 50% do bagaço

As equações correspondentes à curva da Figura 49 são:

$$\dot{W} = 82,73 + 0,40 * \dot{m}_{palha(q)} \quad (54)$$

$$\dot{m}_{eth} = 64,01 - 0,1329 * \dot{m}_{palha(q)} \quad (55)$$

Os gráficos das Figuras 48 e 49 evidenciam o aumento da potência elétrica e a diminuição da produção do etanol com a queima do bagaço ou da palha.

6.2 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE

Pela perspectiva de eficiência de conversão, a principal preocupação do operador é definir as variáveis de controle para que o processo de estado esteja sempre perto da fronteira de Pareto, ou seja, dentro da região de operação alvo, não importando as variações estocásticas de teor de fibra, umidade do bagaço e da palha, teor de celulose, teor da lignina, etc. Portanto,

o problema de conversão sendo de natureza estocástica, o ponto é controlar as variáveis para se obter aumento de probabilidades de estar dentro da região alvo de operação.

As análises dos resultados foram feitas com base nas distribuições de probabilidade das variáveis de composição da biomassa incluindo teores de água, fibra, composição da fibra (celulose, hemicelulose e lignina) tanto para o bagaço quanto para a palha.

A análise probabilística aplicada às variáveis constituintes da biomassa pode revelar importantes aspectos de conversão do processo e permitir estabelecer diretrizes para sinergia entre produção agrícola e processamento industrial, fazendo com que haja uma completa integração.

Cada uma destas variáveis tem uma faixa de valores, cuja probabilidade de ocorrência foi considerada uniforme, isto é, seria igualmente provável que o bagaço tivesse 50%, 55% ou 60% de água em massa, o mesmo ocorrendo com as demais variáveis. Na realidade é de se supor que isto não ocorra desta maneira.

6.2.1 BAGAÇO

A análise da vazão de bagaço ($\dot{m}_{bg(q)}$) mostra que a variação da quantidade definida no modelo de estudo (0 até 150 t/h) têm os pontos ótimos para baixas taxas. A distribuição é uniforme no envelope operacional em 7%, com os pontos distribuídos em intervalos de 10 toneladas. As quantidades da região alvo são extremamente concentradas em baixas quantidades (até 10 toneladas), com quase 20% e até 20 toneladas em 13% de probabilidade dos melhores pontos ocorrerem nessa quantidade. Após 20 toneladas a otimalidade cai, significando que altas taxas de bagaço não se encontram nos pontos ótimos de operação. As quantidades entre 30 e 150 t/h se aproximam do envelope operacional, significando que para taxa a partir de 30 t/h existe menor sensibilidade ao uso do bagaço. Essa alta densidade para baixas quantidades pode ser explicada pela energia que é consumida no deságue, já que para pouco bagaço queimado, pouca energia é necessária. A Figura 50 esquematiza essa distribuição.

Figura 50 – Distribuição de probabilidade do bagaço ($\dot{m}_{bg(q)}$)

6.2.2 PALHA

A análise da vazão de palha no modelo proposto ($\dot{m}_{palha(q)}$) mostra uma distribuição uniforme, com os pontos da região ótima muito próximos da região do envelope operacional, mostrando robustez no processamento da palha. Essa distribuição de probabilidade pode ser explicada pela característica da palha, com seu conteúdo maior de fibra com relação ao bagaço e à sua baixa umidade. Essa distribuição está mostrada no gráfico da Figura 51.

Como a fibra que tem a maior importância nos processos de conversão, o resultado valida a sua diferença com relação ao bagaço: maior quantidade de fibra faz com que os pontos ótimos do processo tenham maior chance de ocorrer próximo aos resultados obtidos no envelope operacional.

Figura 51- Distribuição de probabilidade da palha ($\dot{m}_{palha(q)}$)

6.2.3 COMPONENTES DO BAGAÇO E DA PALHA

A Figura 52 mostra a probabilidade de haver a presença de um determinado teor de água no bagaço e na palha (envelope) que, como já dito, é considerada uniforme e o resultado que esta água acarreta em termos da distribuição de probabilidade de obtenção de pontos ótimos de energia (potência e etanol).

Os pontos ótimos se concentram nas menores umidades, havendo uma distribuição de probabilidade de 12% a 46% de umidade, que decresce para cerca de 4% quando a umidade sobe a 60%. Isto ocorre porque, do ponto de vista da combustão, a umidade reduz o poder calorífico da biomassa e sendo a quantidade total processada constante, reduz também a energia de entrada. Consequentemente é reduzida a potência de saída, já que a eficiência do ciclo termodinâmico foi assumida constante.

Isto pode ser parcialmente compensado pela composição das fibras do bagaço como será mostrado, de maneira que ainda há alguma probabilidade de obter pontos ótimos, mesmo com teores de água elevados.

Figura 52 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de água do bagaço e palha dentro do envelope de operação

Para a fibra, Figura 53, o resultado mostra que os pontos ótimos estão nos teores mais elevados, tanto para o bagaço quanto para a palha, pelas razões já discutidas. Para 50% de fibra no bagaço, a distribuição de probabilidade atinge 50%, mostrando-se praticamente nula para teores de fibra menores que 46%.

A palha possui em sua composição quase 70% de fibra em média e, devido a essa característica, os pontos ótimos possuem uma distribuição mais próxima da uniforme, se

comparada à fibra do bagaço, tendo um crescimento não tão acentuado na sua curva de distribuição de probabilidade.

Na análise de água e fibra, em ambos os casos, bagaço e palha, tivemos a validação do modelo proposto, com resultados dentro da faixa esperada: a operação ótima ocorre no caso de bagaço e de palha com alto teor de fibra e baixa umidade.

Os componentes da fibra que afetam diretamente e positivamente a produção tanto de etanol como de eletricidade, são a celulose e a hemicelulose visto o grau de fermentação (etanol 2G) e poder calorífico que possuem. Já a lignina tem papéis opostos para a combustão e o etanol 2G, beneficiando a primeira e prejudicando a segunda.

Figura 53 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de fibras do bagaço e palha dentro do envelope de operação

A composição da fibra também tem peso sobre as distribuições de probabilidade, como pode ser visto na Figura 54 para a celulose. Neste caso o peso é pequeno, e uma das possíveis razões é que a celulose está em maior fração nas fibras do bagaço e da palha. Por outro lado a lignina, que se destaca da celulose e hemicelulose, por ser um polímero não oxigenado, o que lhe confere alto poder calorífico, mas dificulta a fermentação, está em muito menor quantidade do que a celulose e a hemicelulose que têm propriedades semelhantes entre si.

Figura 54 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de celulose do bagaço e palha dentro do envelope de operação

A composição da biomassa varia devido à composição do solo, condições climáticas, etc., mostrando que a rota de conversão da celulose e hemicelulose fermentadas pode ser uma

forma mais robusta de operação, o que corrobora com a importância do desenvolvimento de métodos eficientes para a fermentação da biomassa.

A hemicelulose afeta ligeiramente a região ótima tanto do bagaço como da palha, porém este efeito é mais visível no bagaço. Neste último, reduz de 17 para 5% a probabilidade de encontrar-se um ponto ótimo quando se passa de 2,1 para 3 unidades, conforme mostram os gráficos da Figura 55.

Figura 55 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de hemicelulose do bagaço e palha dentro do envelope de operação

Esta presença mais marcante da celulose pode ser explicada quando se leva em conta que a hemicelulose está em menor quantidade na composição e sua eficiência de conversão também é menor, entre 48 e 72% ao passo que a celulose, majoritária em massa, tem eficiências de conversão entre 66 e 87,5 %.

A lignina tem efeito mais marcante sobre os pontos ótimos do processo do que a celulose e a hemicelulose, como pode ser visto na Figura 56. Para o bagaço, a probabilidade de um ponto ótimo sobe de cerca de 2% para quase 30% quando a massa de lignina sobe de 1,1 para 2,0.

Figura 56 – Distribuição de probabilidade (alvo) para teores de lignina do bagaço e palha dentro do envelope de operação

As distribuições de probabilidade têm informações potencialmente úteis não só para as decisões mais imediatas em relação ao processo de conversão industrial, mas também para o planejamento a médio e longo prazo para a produção agrícola e logística da matéria-prima.

A lignina não possui ainda um processo de fermentação viável em escala comercial, porém tem alto poder calorífico, cerca do dobro daquele da celulose e hemicelulose, o que faz com que seja de grande vantagem sua utilização para a produção de eletricidade. Assim, uma unidade industrial voltada à produção de etanol, poderia utilizar uma cana-de-açúcar cujo teor de lignina, não fermentável fosse, entretanto, suficiente para produzir toda a potência elétrica necessária para sua operação. Isto seria possível porque a menor quantidade de biomassa empregada na geração de eletricidade seria compensada por um maior poder calorífico e menor demanda de energia para o deságue.

De modo geral, a composição da biomassa tem efeito menor do que a da fração de fibras sobre os pontos ótimos do processo de conversão, porém significativo.

Para se obter uma análise mais detalhada dos resultados, foram feitas distribuições condicionais monitorando-se as variáveis: umidade, fibra e componentes da fibra (celulose, hemicelulose e lignina) para o bagaço e para a palha.

As distribuições condicionais mostraram como se comportavam as curvas de etanol e de potência tendo-se a variação de um dos parâmetros escolhidos, em faixas menores de intervalo, mantendo-se os demais dentro da faixa normal.

Os resultados obtidos para as variáveis monitoradas estão listados nos gráficos do apêndice IV, visto que não influenciaram no resultado geral, indicando que o modelo é válido para todo o intervalo de composição possível.

6.2.4 POTÊNCIA ELÉTRICA E ETANOL

Quanto à geração de eletricidade, a Figura 57 mostra que os pontos do envelope operacional possuem uma distribuição aproximadamente gaussiana, ao passo que os pontos

ótimos (alvo) apresentam dois picos, em 90 e 130 MW. O envelope operacional praticamente coincide com os pontos ótimos para potências até 90 MW, evidenciando, neste intervalo, um processo mais robusto e menos susceptível às variações de umidade, fibras e outras propriedades da biomassa. Para valores acima de 90 MW o processo é mais sensível a estas variáveis com pontos ótimos acima do envelope operacional.

Figura 57 – Envelope operacional e distribuição de probabilidade da produção de eletricidade, incluindo bagaço e palha

As combinações das vazões de bagaço e palha para se obter esses valores de pico foram calculadas de acordo com a equação 50 e estão listadas na Tabela 28.

Tabela 28 – Combinações de bagaço e palha para os picos da distribuição de probabilidade da potência elétrica

potência elétrica = 90 MW		potência elétrica = 130 MW	
bagaço queima (t/h)	palha queima (t/h)	bagaço queima (t/h)	palha queima (t/h)
25	68,3	125	67,4
30	63,3	130	62,4
35	58,2	135	57,3
40	53,2	140	52,2
45	48,1	145	47,2
50	43,0	150	42,1
55	38,0		
60	32,9		
65	27,8		
70	22,8		
75	17,7		
80	12,7		
85	7,6		
90	2,5		

Esses casos particulares de combinações têm fatores que determinam a maior probabilidade de se ter esses valores de potência elétrica.

A fibra tanto do bagaço como da palha têm alta influência nesse resultado, visto que para esses casos particulares seu maior valor foi para o máximo de fibra encontrada, sendo 45% para o bagaço e 20% para a palha na potência de 90 MW. Essa diferença pode ser explicada pela palha ter maior teor de fibra em sua composição. A baixa umidade interfere positivamente para a combustão, tendo seus pontos ótimos em menos de 50% para o caso do bagaço e menos de 24% para a palha. A celulose e a hemicelulose não têm significância para a geração de eletricidade, tendo a mesma probabilidade de ser encontrada qualquer composição para esse resultado. A lignina tem um pequeno pico para seu maior teor, mostrando sua importância na combustão devido seu alto poder calorífico.

A rota de produção de etanol também segue uma distribuição gaussiana, com os melhores pontos no envelope de operação entre 55 e 70 m³/h, mostrado no gráfico da Figura

58. A distribuição de probabilidade dos pontos da zona alvo tem um pico preponderante em cerca de 75 m³/h e outro de menor destaque próximo de 60 m³/h para os demais segue uma distribuição uniforme. Este resultado mostra que para baixas produções do etanol o processo é mais robusto, sendo sensível para taxas acima de 70 m³/h. A explicação pode ser dada devido às características intrínsecas da celulose e da hemicelulose em termos de conversão em vetor de energia: seus poderes caloríficos, se comparados com o da lignina são relativamente baixos, mas possuem bons rendimentos para a fermentação.

Figura 58 – Envelope operacional e distribuição de probabilidade da produção de etanol, incluindo bagaço e palha

As combinações das vazões de bagaço e palha para se obter esses valores de pico foram calculadas de acordo com a equação 51 e estão listadas na Tabela 29.

Tabela 29 – Combinações de bagaço e palha para os picos da distribuição de probabilidade do etanol

etanol = 60 m ³		etanol = 75 m ³	
bagaço queima (t/h)	palha queima (t/h)	bagaço queima (t/h)	palha queima (t/h)
45	65,7	0	5,9
50	59,8	1	4,7
55	53,9	2	3,5
60	48,0	3	2,4
65	42,1	4	1,2
70	36,2	5	0,0
75	30,3		
80	24,4		
85	18,5		
90	12,6		
95	6,7		
100	0,9		

Combinações particulares da composição do bagaço e da palha mostram a maior probabilidade de se obter os picos de valores para a produção de etanol, além da vazão da biomassa.

Assim como na rota de eletricidade, a fibra é o componente mais importante no processamento tanto do bagaço como da palha. Para os casos particulares de vazão para os picos de produção de etanol, os componentes possuem máximo de fibra encontrada, sendo 45% para o bagaço e 15% para a palha na produção de 75 m³ de etanol. A baixa umidade interfere positivamente para a fermentação também, mas com pouca variação. A probabilidade da composição da fibra em termos de celulose e a hemicelulose terem distribuição uniforme é certa, evidenciando que o teor de fibra é o que vai influenciar. A lignina não interfere na fermentação, tendo uma distribuição de probabilidade uniforme.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 CONCLUSÕES

O trabalho abordou a otimização multiobjetivo da conversão do bagaço e da palha da cana de açúcar em dois possíveis vetores energéticos: etanol e eletricidade.

As tendências observadas indicaram que o modelo é sensível e atua corretamente na indicação dos parâmetros de maior importância e assim permite vislumbrar a atuação de outros menos óbvios.

Os resultados mostraram que a otimização é mais sensível à quantidade de fibra e água no bagaço e palha, seguida da composição da fibra. A umidade age negativamente na produção de potência, mas pode ser compensada pelo poder calorífico elevado da lignina. Porém, seria importante saber com que probabilidade os teores considerados ocorrem de fato, já que a distribuição imposta foi uniforme.

O trabalho mostrou a validação do modelo para teores de água e fibra das biomassas analisadas: bagaço e palha.

Dentre os constituintes da fibra, a lignina mostrou o maior impacto positivo na otimização, embora este material seja excelente para potencia elétrica, mas considerado não utilizável para a produção do etanol 2G.

Pode-se concluir que a composição da palha é menos sensível às variações devido seu alto teor de fibra e baixa umidade.

O ganho de eficiência de um processo atua positivamente nos resultados do outro, ou seja, um aumento na eficiência do ciclo termodinâmico resulta em maior produção de etanol para a mesma potência e vice versa, um melhor rendimento dos processos de conversão de celulose e hemicelulose em etanol resulta em maior disponibilidade de potência elétrica.

Mostrou-se que os picos ótimos tanto em etanol como em potência encontram suporte no envelope operacional, com combinações específicas das composições das biomassas.

Conclui-se que o teor de fibra favorece ambos os processos, considerando a produção de etanol 1G fixa, visto que seus componentes que são os responsáveis para as conversões, seja para etanol ou para eletricidade.

A demanda por etanol e energia é variável, assim como seu valor, o que recomenda ter capacidade para distinguir e controlar as variáveis ótimas para a obtenção de um produto ou outro.

7.2 SUGESTÕES

A partir da base desenvolvida nesse trabalho seria possível praticar um refinamento nos resultados incluindo a influência da umidade e da composição da biomassa e fibra na eficiência da caldeira e consequentemente do ciclo termodinâmico de produção de potência.

Da mesma forma, estes fatores poderiam ser considerados no rendimento e os principais consumidores de energia do processo: moagem, pré-tratamento e hidrólise.

É importante se incluir a variabilidade da eficiência do ciclo Rankine em função das propriedades do combustível.

Outro aspecto que poderia ser avaliado são os consumos internos de energia no transporte, limpeza e moagem da cana e, principalmente, no transporte para uso do bagaço e da palha, tanto na produção de energia quanto na de etanol 2G.

Uma análise econômica é de interesse, muito embora tenda a ter validade restrita às condições de momento, já que os valores financeiros do etanol e da energia elétrica não são fixos.

Uma avaliação a ser considerada seria a perspectiva de uso e economia de energia: etanol e eletricidade.

A avaliação da emissão diferenciada de gases estufa pelos processos de produção de potência e de etanol, seguido de combustão em veículos traria informações ambientais importantes, principalmente em se tratando de biomassa.

CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

http://www.iogen.ca/cellulosic_ethanol/what_is_ethanol/process.html. Acessado em 16/05/2011

<http://www.conab.gov.br/imprensa-noticia.php?id=24807>. Acessado em 20/12/2011

<http://www.ctcanavieira.com.br> – acessado em 19/07/2011

<http://www.ecodebate.com.br/2008/11/19/o-potencial-de-producao-de-etanol-pela-graminea-miscanto-quase-3-vezes-mais-produtiva-que-o-milho/>. Acessado em 20/12/2011

http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/3_-_Resenha_Energetica/Resenha_Energetica_2010_-_PRELIMINAR.pdf

<http://www.orplana.com.br/novosite/perfil.php>. Acessado em 05/01/2012

http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_fatoresdeconversao_indice.pdf. acessado em 10/01/2012

http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/Orientacoes_Tecnicas/Usinas%20e%20Destilarias%20Cadastradas/DADOS_PRODUTORES_20_03_2012.pdf. acessado em 30/03/2012

<http://agencia.fapesp.br/15525>. Acessado em 02/05/2012.

Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., & Negro, M. J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, 101(13), 4851–61. doi:10.1016/j.biortech.2009.11.093

Andrade, E. L. (1989). *Introdução à Pesquisa Operacional – Métodos e Modelos para a Análise de Decisão*. Rio de Janeiro: LCT – Livros Técnicos e Científicos.

ANEEL. (2013). Retrieved December 04, 2013, from <http://www.aneel.gov.br/>

Babcock, L. W. (1932). Method of producing fermentable sugars and alcohol from wood. USA.

Barbosa, V. ., Durigan, A. M. P. R. ., Glória, N. A. da, & Mutton, M. A. (2006). Uso da vinhaça concentrada na adubação de soqueira de cana-de-açúcar. *Açúcar E Subprodutos*, 24, 26–29.

- Buckeridge, M. S., Santos, W. D. dos, & Souza, A. P. . (2010). As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 365–380). Bluncher.
- Camargo, C. (1990). *Conservação de energia a indústria do açúcar e do álcool: Manual de recomendações*. (I. de P. Tecnológicas, Ed.). São Paulo.
- Carmo, V. B., & Tannous, K. (2009). Bioenergia: as novas competências renováveis. In *Grandes temas da atualidade: propriedade intelectual, inovação tecnológica e bioenergia* (pp. 215–229). Goiânia: Ed. PUC Goiás.
- Casella, G., & Berger, R. L. (2010). *Inferência Estatística* (p. 612).
- Castro, A. M. de, & Pereira Junior, N. (2010). Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Química Nova*, 33(1), 181–188.
- CCEE. (2013). Retrieved December 13, 2013, from http://www.ccee.org.br/portal/faces/pages_publico/o-que-fazemos/como_ccee_atua/tipos_leiloes_n_logado?_afzLoop=103157806398000#@?_afzLoop=103157806398000&_adf.ctrl-state=go5527uzd_18
- Chang, V. S., & Holtzapple, M. T. (2000). Fundamental Factors Affecting Biomass Enzymatic Reactivity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84–86.
- Christofolletti, G. B. (2010). *Estudos dos efeitos da etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar*.
- Coello, C. A. C. (1999). *An updated survey of ga-based multiobjective optimization techniques: state of the art and future trends* (p. 313).
- CONAB. (2013). *Cana-de-Açúcar Safra 2013 / 2014* (pp. 1–19).
- Copersucar. (1987). Apostila do curso de Engenharia açucareira: Processo de Fabricação de Açúcar, parte I.
- Cortez, L. A. B., Baldassin Junior, R., & Almeida, E. de. (2013). Energia da Cana-de-Açúcar. In F. Santos, J. Colodette, & J. H. de Querioz (Eds.), *Bioenergia e Biorrefinaria – Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais* (1st ed., pp. 17–58). Viçosa: Os Editores.
- Cortez, L. A. B., Leal, M. R. L. V., Nassar, A. M., Moreira, M. R., Feldman, S., Taube-Netto, M., & Silva, A. da. (2010). Necessidade de Terras para a Produção de Etanol no Brasil. In *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 301–316). São Paulo: Bluncher. Retrieved from <http://www.bluncher.com.br/produto/05319/bioetanol-de-cana-de-acucar>

- CTC-Centro de Tecnologia Canavieira. (2011). Retrieved August 10, 2011, from <http://www.ctcanavieira.com.br/>
- Eklund, R., Galbe, M., & Zacchi, G. (1990). Optimization of temperature and enzyme concentration in the enzymatic saccharification of steam-pretreated willow. *Enzyme Microbiol. Technol.*, 12(June 1988), 1988–1991.
- Elia Neto, A. (2009). *Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética* (p. 288). Brasília: Agência Nacional de Águas (ANA).
- Embrapa. (2013). Retrieved January 10, 2013, from <http://www.embrapa.br/>
- Ensinas, A. V., Arnao, J. H. S., & Nebra, S. A. (2010). Aumento de eficiência energética em plantas produtoras de açúcar, etanol e energia elétrica. In L. A. B. Cortez (Ed.), *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 583–600). São Paulo: Bluncher.
- Eveleigh, D. E. (1987). Cellulase: A Perspective. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 321(1561), 435–447. doi:10.1098/rsta.1987.0021
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter.
- Finguerut, J. (2006). *Workshop de Hidrólise de Bagaço e Palha de Cana para Produção de Etanol. CTC*.
- Finguerut, J., Meirelles, A. J. A., Guirardello, R., & Costa, A. C. (2008). Fermentação, Hidrólise e Destilação. In *Biomassa para energia* (pp. 435–474). Campinas: Editora da Unicamp.
- Fiedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., & Varmuza, K. (2005). Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta*, 544(1-2), 191–198. doi:10.1016/j.aca.2005.01.041
- Furlan, F. F., Costa, C. B. B., Fonseca, G. D. C., Soares, R. D. P., Secchi, A. R., Cruz, A. J. G. Da, & Giordano, R. D. C. (2012). Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Computers & Chemical Engineering*, 43, 1–9. doi:10.1016/j.compchemeng.2012.04.002
- Galbe, M., & Zacchi, G. (2010). Produção de Etanol a partir de Materiais Lignocelulósicos. In *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 697–716). São Paulo: Bluncher.

- Galembeck, F. (2010). Synergy in food, fuels and materials production from biomass. *Energy & Environmental Science*, 3(4), 393. doi:10.1039/b921990k
- Gámez, S., González-Cabriales, J. J., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2006). Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal Food Eng*, 74, 78–88.
- Goldemberg, J. (2010). A Estratégia de São Paulo para o Etanol. In *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 19–26).
- Gomez, E. O., Souza, R. T. G., Rocha, G. J. M., Almeida, E., & Cortez, L. A. B. (2010). A palha de cana-de-açúcar como matéria-prima para processos de segunda geração. In *A palha de cana-de-açúcar como matéria-prima para processos de segunda geração*. (pp. 637–659). São Paulo: Bluncher.
- Gonçalves, A. R., & Ruzene, D. (2003). Influence of Pressure in Ethanol / Water Pulping of Sugarcane Bagasse. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105, 105–108.
- GranBio. (2013). Retrieved December 03, 2013, from <http://www.granbio.com.br/>
- Gupta, R. B., & Demirbas, A. (2010). *Gasoline, diesel, and ethanol biofuels from grasses and plants* (p. 230). Cambridge University Press.
- Hamelinck, C., Hooijdonk, G., & Faaij, a. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28(4), 384–410. doi:10.1016/j.biombioe.2004.09.002
- Hammersley, J. M., & Handscomb, D. C. (1964). *Monte Carlo Methods*. London: Methuen.
- Hassuani, S. J., Leal, M. R. L. V., & Macedo, I. C. (2005). *Biomass power generation* (p. 216). Piracicaba: PNUD and CTC.
- Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(1), 10–8. doi:10.1016/j.biortech.2008.05.027
- Hugot, E. (1969). *Manual da Engenharia Açucareira- Volume I*. São Paulo: Editora Mestre Jou. Retrieved from <http://www.estantevirtual.com.br/sebobrandaorecife/Emile-Hugot-Manual-da-Engenharia-Acucareira-li-V-43156227>
- Kao, G. K., & Jacobson, S. H. (2008). Finding preferred subsets of Pareto optimal solutions. *Comput Optim Appl*, 40, 73–95.
- Karunanithy, C., Muthukumarappan, K., & Julson, J. L. (2008). Influence of High Shear Bioreactor Parameters on Carbohydrate Release from Different Biomasses Written for presentation at the 2008 ASABE Annual International Meeting Sponsored by ASABE Rhode Island

Convention Center. *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2008*, 0300(08).

Knauf, M., & Moniruzzaman, M. (2004). Lignocellulosic biomass processing: a perspective. *International Sugar Journal*, 106, 147–150.

Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713–3729. doi:10.1021/ie801542g

Larsson, S., Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B., Tengborg, C., Stenberg, K., Zacchi, G., & Nilvebrant, N.-O. (1999). The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. *Enzyme and Microbial Technology*, 24(3-4), 151–159. doi:10.1016/S0141-0229(98)00101-X

Leal, M. R. L. V. (2010a). Evolução Tecnológica do Processamento da Cana-de-Açúcar para Etanol e Energia Elétrica. In *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 561–576). São Paulo: Bluncher. Retrieved from <http://www.blucher.com.br/produto/05319/bioetanol-de-cana-de-acucar>

Leal, M. R. L. V. (2010b). Evolução Tecnológica do Processamento da Cana-de-Açúcar para Etanol e Energia Elétrica. In *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 561–576). São Paulo: Bluncher. Retrieved from <http://www.blucher.com.br/produto/05319/bioetanol-de-cana-de-acucar>

Leite, R. C. C. (2009). *Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE).

Lima, A. P. L., & Notalense, A. P. P. (2010). Necessidade de pesquisa básica para cana e etanol. In *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 151–156). São Paulo: Bluncher.

Macedo, I. C. (2007). Situação atual e perspectivas do etanol. *Estudos Avançados* 21, (59), 157–165.

Macedo, I. C., Leal, M. R. L. V., & da Silva, J. E. A. R. da S. (2004). *Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil*. São Paulo.

Macedo, I. C., & Leal, M. R. L. V. (2008). Sustentabilidade na produção de biomassa para fins energéticos: o caso do etanol. In *Biomassa para energia* (pp. 633–644). Campinas: Editora da Unicamp.

Macedo, I. C., Seabra, J. E. a., & Silva, J. E. a. R. (2008). Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a

- prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy*, 32(7), 582–595.
doi:10.1016/j.biombioe.2007.12.006
- Mantelatto, P. E. (2005). *Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento*. Universidade Federal de São Carlos.
- Martinelli, L. a, & Filoso, S. (2008). Expansion of sugarcane ethanol production in Brazil: environmental and social challenges. *Ecological Applications: A Publication of the Ecological Society of America*, 18(4), 885–98. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18536250>
- Martins, E. (2003). *Contabilidade de Custos* (10th ed.). São Paulo: Atlas.
- Mason, W. H. (1926). Process and apparatus for disintegration of wood and the like. US.
- Melo, C. A. V., & Fonseca, N. L. S. d. (2003). Um Processo Envelope para Modelagem de Tráfego Multifractal. In *XXI Simpósio Brasileiro de Redes de Computadores*.
- Meyer, J. (2011). *Good Management Practices Manual for the Cane Sugar Industry (Final)* (p. 696). International Finance Corporation (IFC).
- MME, M. de M. e E. (2013). *Balanco energético nacional 2013*.
- Moran, M. J., & Shapiro, H. N. (2002). *Princípios de Termodinâmica para Engenharia* (p. 681).
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), 673–86. doi:10.1016/j.biortech.2004.06.025
- Mutton, M. A., Rossetto, R., & Mutton, M. J. R. (2010). Utilização agrícola da vinhaça. In *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 423–440). São Paulo: Bluncher.
- Nagle, N., Ibsen, K., & Jennings, E. (1999). A Process Economic Approach to Develop a Dilute-Acid Cellulose Hydrolysis Process to Produce Ethanol from Biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77–79.
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 578–597. doi:10.1016/j.rser.2009.10.003
- Nascimento, A. M., & Zucchi, A. L. (1997). *Modelos de Simulação* (p. 40). São Paulo.
- Nguyen, Q. A., Tucker, M. P., Keller, F. A., & Eddy, F. P. (2000). Two-Stage Dilute-Acid Pretreatment of Softwoods. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 561, 84–86.

- Nogueira, L. A. H. (2008). *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável* (pp. 1–316). Rio de Janeiro.
- Ometto, A. R. (2005). *Avaliação do ciclo de vida do álcool etílico hidratado combustível pelos métodos EDIP, Exergia e Emergia*.
- Orplana. (2013). Retrieved January 10, 2013, from <http://www.orplana.com.br/novosite/>
- Osaki, M. R., & Seleglim Jr, P. (2013). Multi-Objective Optimization of an Industrial Process of Biomass Conversion into Energy Vectors: Sugarcane to Ethanol and Electricity. In *22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013)*. Ribeirão Preto.
- Pareto, V. (1896). *Cours D'Economie Politique*.
- Quintero-Ramirez, R. (2010). Hidrólise da Biomassa Lignocelulósica. In *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (CORTEZ, L., pp. 717–732).
- Rabelo, S. C. (2010). *Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração*. Universidade Estadual de Campinas.
- Rose, J. M., & Cooper, J. R. (1977). *Technical Data on Fuel*. (B. National & C. of the W. E. Conference, Eds.) (7th ed.). Edinburgh.
- Rosetto, R., Dias, F. L. F., Vitti, A. C., & Cantarella, H. (2010). Manutenção da fertilidade e recuperação dos solos na cultura da cana-de-açúcar. In *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade* (pp. 381–404). São Paulo: Bluncher.
- Saramago, S. P., & Steffen Jr. (2008). *Introdução às Técnicas de Otimização em Engenharia*. Horizonte Científico.
- Saramago, S. P., & Steffen Jr. (2010). *Técnicas Heurísticas de Otmização Aplicadas em Engenharia*. Horizonte Científico.
- Seabra, J. E. A. (2008). *Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil*.
- Seabra, J. E. A., Tao, L., Chum, H. L., & Macedo, I. C. (2010). A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass and Bioenergy*, 34(8), 1065–1078.
doi:10.1016/j.biombioe.2010.01.042
- Seleglim Jr, P., & Polikarpov, I. (2009). Desafios para transformar conceitos em realidade. *Scientific American Brasil*, 32–37.

- Silva, C. G. da. (2010). *De sol a sol: energia no século XXI* (p. 128). São Paulo: Oficina de Textos.
- Sivakumar, G., Vail, D. R., Xu, J., Burner, D. M., Lay, J. O., Ge, X., & Weathers, P. J. (2010). Bioethanol and biodiesel: Alternative liquid fuels for future generations. *Engineering in Life Sciences*, 10(1), 8–18. doi:10.1002/elsc.200900061
- Soccol, C. R., Vandenberghe, L. P. D. S., Medeiros, A. B. P., Karp, S. G., Buckeridge, M., Ramos, L. P., ... Torres, F. A. G. (2010). Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. *Bioresource Technology*, 101(13), 4820–5. doi:10.1016/j.biortech.2009.11.067
- Szczodrak, J., & Fiedurek, J. (1996). Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 10(5-6), 367–375. doi:10.1016/0961-9534(95)00114-X
- Szengyel, Z. (2000). *Ethanol from wood cellulose enzyme production*. Lund University.
- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328–2342. doi:10.1016/j.energy.2011.03.013
- UDOP. (2013). Retrieved January 10, 2013, from <http://www.udop.com.br/index.php>
- UNICA. (n.d.). Retrieved January 10, 2012, from <http://www.unica.com.br/>
- Walker, L. P., & Wilson, D. B. (1991). Enzymatic Hydrolysis of Cellulose : An Overview. *Bioresource Technology*, 36, 3–14.
- Wolf, L. D. (2011). *Pré-tratamento Organossolve do Bagaço de Cana-de-Açúcar para a Produção de Etanol e Obtenção de Xilooligômeros*. Universidade Federal de São Carlos.
- Wubbeler, G., Krystek, M., & Elster, C. (2008). Evaluation of measurement uncertainty and its numerical calculation by a Monte Carlo method. *Measurement Science and Technology*, 19.
- Wyman, C. E. (1999). Technical Progress, Opportunities, and Commercial Challenges, 189–226.
- Zhao, X., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(5), 815–27. doi:10.1007/s00253-009-1883-1

APÊNDICE A

– OXICOMBUSTÃO

Entende-se por oxidação a queima de um combustível com oxigênio ou com um ar enriquecido em oxigênio, em lugar do ar ambiente. Ao contrário da combustão convencional, os gases produtos da oxidação estão livres do N_2 do ar e conseqüentemente são quase que exclusivamente CO_2 e H_2O . Isto facilita a separação e captura do CO_2 para posterior destinação, sendo necessária somente a condensação da água. Os condensadores, entretanto, tornam-se mais complexos, pois trabalham com mistura de gases com pressão (e temperatura) variáveis. A presença de CO_2 também dificulta a transferência de calor e demanda áreas de troca mais elevadas. Eventualmente, uma etapa de purificação da corrente rica em CO_2 pode ser necessária dependendo da aplicação (Buhre, Elliott, Sheng, Gupta, & Wall, 2005).

A ausência de nitrogênio traz ainda outras vantagens, como uma redução considerável no fluxo de massa do gás a ser tratado e a redução das emissões de NO_x que passam a ser quase que exclusivamente pelo N do combustível. Entretanto, com a ausência do N_2 , as temperaturas se elevam e as reações químicas tornam-se muito rápidas, o que requer cuidados na operação e construção da caldeira dedicada a esta finalidade.

Embora existam vários processos de separação de ar para uso do O_2 disponíveis comercialmente, o único que atualmente é comprovado em escala viável para oxidação é a destilação criogênica, que é dispendiosa e utiliza intensamente energia.

Outra alternativa disponível é separar o O_2 usando membranas em temperatura ambiente ou em alta temperatura. Para temperatura ambiente, a separação de O_2 com membranas de polímeros tem sido desenvolvida, porém sua estabilidade e produtividade são limitadas. Para temperaturas mais altas, são utilizadas membranas cerâmicas, por reduzir o custo de produção do O_2 e o consumo de energia. (Habib, Badr, Ahmed, Mezghani, & Imashuku, 2011)

– SEQUESTRO E ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO_2

De acordo com CEPAC, sequestro de carbono através da captura, transporte e armazenamento geológico de CO_2 é uma significativa alternativa na redução e das emissões e estabilização das concentrações de gases de efeito estufa em uma perspectiva de desenvolvimento sustentável. O princípio desta tecnologia baseia-se no princípio de "devolver o carbono de volta ao subsolo".

Neste procedimento, o CO_2 é comprimido e transportado até um local de armazenamento com formações geológicas apropriadas. O transporte de CO_2 é realizado principalmente através de "carbodutos", ou de forma menos econômica, através de navios.

A maioria das tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS - Carbon Capture and Storage) é baseada em adaptações de sistemas de combustão convencionais, com uma ou mais operações unitárias adicionais.

- **CO_2 supercrítico**

Fluidos acima do ponto crítico não apresentam distinção entre as fases líquida e gasosa. Abaixo do ponto crítico, pequenas mudanças na pressão ou temperatura podem resultar em grandes mudanças de densidade (mudança de fase), o que do ponto de vista do transporte de CO_2 não é adequado.

O CO_2 comporta-se como um fluido supercrítico acima de sua temperatura crítica (304,25 K) e pressão crítica (7,39 MPa). Nestas condições se expande para preencher o recipiente como um gás, mas com densidade entre 800 e 1200 kg/m^3 , semelhante à de um líquido à mesma temperatura.

O transporte do CO_2 se torna viável nas condições supercríticas, pois assim a combinação de ausência de mudança de fase com densidade elevada conduz à dutos e máquinas com dimensões menores e operação adequada.

INCORPORAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO CO_2 SUPERCRÍTICO NO PROCESSO PRODUTIVO DO ETANOL 1G2G

— CAPTURA DE CO_2

Para a separação do CO_2 em estado supercrítico, foi considerada a técnica de oxidação para a queima da biomassa. A entrada de ar na combustão é substituída por oxigênio, que é produzido por separação criogênica ou, alternativamente, por filtragem por membrana. A energia consumida para a separação do O_2 por destilação criogênica é cerca de 0,27 kWh/kg de O_2 , de acordo com Fu & Gundersen (2012).

O diagrama da Figura 1 mostra a operação da planta com oxidação e na saída de gases e a compressão do CO_2 em condições supercríticas. Compressão por estágios com resfriamento intermediário é utilizada para manter baixa a temperatura e a potência final e a potência utilizada.

Figura 1 – Esquema de separação do ar para oxidação e unidade de produção de CO_2 supercrítico

Figura 2 – Diagrama T-S para o CO₂ com as etapas de compressão e resfriamento

O gráfico da Figura 2 mostra o processo. O gás sai da caldeira após o economizador (aquecedor de água) a 170° e pressão atmosférica. O primeiro resfriamento é feito pela passagem pelo ciclone como trocador de calor. Após esse resfriamento até 50°C, é feita a primeira compressão, seguida de outro resfriamento e na sequência mais dois processo de compressão que culminam na condição de entrada do duto de transporte a uma pressão acima da crítica. Desta forma, mesmo havendo variação da temperatura durante o transporte, não haverá mudança de fase e a densidade é elevada e adequada ao transporte.

Os dados utilizados para o cálculo da energia utilizada nesse processo e as propriedades do CO₂ resultantes estão listados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Dados dos compressores para obtenção do CO₂ supercrítico

	compressor 1	compressor 2	compressor 3
Eficiência do compressor (%)	85	85	85
Temperatura de entrada (°C)	50	50	50
Razão de compressão	3,9	3,9	3,0
Pressão de entrada (bar)	2,00	7,80	30,42
Pressão de saída (bar)	7,80	30,42	91,26
Temperatura de saída (°C)	170,18	170,18	144,37
Densidade na entrada (kg/m ³)	3,24	12,63	49,25

Tabela 2 – Dados dos trocadores de calor para obtenção do CO₂ supercrítico

	trocador 1	trocador 2	trocador 3
Temperatura de entrada (°C)	170,00	170,18	170,18
Razão de compressão	4,0	4,0	3,0
Pressão de entrada (bar)	2,00	8,00	32,00
Pressão de saída (bar)	8,00	32,00	96,00
Temperatura de saída (°C)	50	50	50
Densidade na entrada (kg/m ³)	2,36	9,44	37,76

Tendo-se a vazão do CO₂ após o processo de combustão, calculada a partir da estequiometria das reações de combustão dos componentes da fibra do bagaço (celulose, hemicelulose, lignina e sacarose residual), foi calculado o valor da potência utilizada em cada compressor para a geração do CO₂ supercrítico. Nestes cálculos o CO₂ foi considerado um gás ideal com C_p constante, médio entre as temperaturas de entrada e saída de cada compressor. Nestas condições, a conservação da energia estabelece que:

$$Q_{\text{comp}} = \dot{m} \cdot C_p \cdot (T_{\text{ent}} - T_{\text{sai}})$$

Onde:

$\dot{m}$ = vazão mássica do CO₂ gerado na combustão

C_p = calor específico do CO₂

T_{ent} = temperatura de entrada do compressor

T_{sai} = temperatura de saída do compressor

A potência final da planta termoeletrica é dada pela potência líquida calculada no processo 1G2G, subtraída das potências consumidas pelo compressor e pela separação oxigênio/nitrogênio exigida pela oxidação. A potência para separação criogênica foi obtida do produto da descarga de O₂, calculada pela estequiometria da reação pelo consumo específico de O₂, de 0,27 kWh/kg conforme Fu & Gundersen (2012).

O resultado foi obtido tendo como base o processamento de 500 t/h de cana-de-açúcar, com a geração de 150 t/h de bagaço, cuja quantidade enviada para a queima foi variada aleatoriamente de 0 a 150 t/h e 70 t/h de palha, com a mesma condição do bagaço.

Figura 3 – Gráfico Etanol x Potência com o processo de oxidação

O gráfico da Figura 3 mostra o comportamento da quantidade de etanol 1G2G produzido e da eletricidade gerada. Pode ser observado, que a incorporação do processo de oxidação ainda mantém o processo energeticamente positivo, com variação de excedente de eletricidade de 20 a 90 MW para a quantidade de biomassa processada; valor para ser utilizado no processamento industrial da biomassa e venda para concessionárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P., & Wall, T. F. (2005). Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(4), 283–307. doi:10.1016/j.pecs.2005.07.001
- CEPAC. Retrieved December 12, 2013, from http://www.pucrs.br/cepac/?p=sequestro_carbono
- Fu, C. & Gundersen, T. (2012). Using exergy analysis to reduce Power consumption in air separation units for oxy-combustion processes. *Energy*, 44, 60-68
- Habib, M. A., Badr, H. M., Ahmed, S. F., Mezghani, K., & Imashuku, S. (2011). A review of recent developments in carbon capture utilizing oxy-fuel combustion in conventional and ion transport membrane systems, (December 2010), 741–764. doi:10.1002/er

APÊNDICE B - CONVERSÕES DA HEMICELULOSE (COMBUSTÃO) DO BAGAÇO PRÉ-TRATADO

Figura 1 – Diagrama para conversão da queima da hemicelulose: vermelho = fronteira de Pareto, verde = região alvo, azul = envelope operacional

A rota de queima da hemicelulose mostra que a geração de eletricidade, que varia entre 10 e 130 MW, tem seu pico em aproximadamente 115 MW, que só ocorrerá pelas altas taxas de bagaço queimado, o mesmo ocorrendo para a produção de etanol, como pode ser identificado na Figura 2.

Figura 2 – Distribuição de probabilidade) de eletricidade e etanol dentro do ◇ (envelope operacional) e □ (região alvo)

Na análise de fibra e água, assim como na fermentação da hemicelulose, tivemos a validação do modelo proposto, com resultados dentro da faixa esperada: a operação ótima ocorre no caso de bagaço com alto teor de fibra e baixa umidade. Isso devido ao alto teor energético da fibra, que pode

ser convertida em eletricidade ou etanol e porque a água demanda energia para ser desaguada do bagaço. (Figura 3)

Figura 3 – Distribuição de probabilidade para teores de fibra e água - $\diamond$ (região envelope) e $\square$ (região alvo)

A fibra, principal componente do bagaço, tem efeitos significantes em otimização e robustez do processo de conversão industrial, de acordo com a composição. As análises das distribuições mostram que se a hemicelulose for queimada para geração de energia, as probabilidades de alcançar

a região alvo estão na composição 4:2:2 em termos de celulose, hemicelulose e lignina respectivamente (Figura 4).

Novamente o comportamento do gráfico mostra a consequência do alto poder calorífico da lignina em comparação aos outros componentes da fibra (celulose e hemicelulose). Consequentemente, biomassas utilizadas como combustíveis que são ricas em lignina resultam em pontos dentro da região alvo.

Figura 4 – Distribuição de probabilidade dos componentes da fibra dentro do envelope de operação (◇) e região alvo (□)

FLUXOGRAMA DAS ROTAS DE CONVERSÃO

APÊNDICE D – DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE PARA VARIÁVEIS MONITORADAS

1. FIBRA DO BAGAÇO

0,40 – 0,41

0,41 – 0,42

0,42 – 0,43

0,43 – 0,44

0,44 – 0,45

0,45 – 0,46

0,46 – 0,47

0,47 – 0,48

0,48 – 0,49

0,49 – 0,50

Figura 1 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação da fibra do bagaço

2. FIBRA DA PALHA

0,60 -0,61

0,61 – 0,62

0,62 – 0,63

0,63 – 0,64

0,64 – 0,65

0,65 – 0,66

0,66 – 0,67

0,67 – 0,68

0,68 – 0,69

0,69 – 0,70

Figura 2 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação da fibra da palha

3. ÁGUA DO BAGAÇO

0,45 – 0,46

0,46 – 0,47

0,47 – 0,48

0,48 – 0,49

0,49 - 0,50

0,50 – 0,51

0,51 – 0,52

0,52 – 0,53

0,53 – 0,54

0,54 – 0,55

0,55 – 0,56

0,56 – 0,57

0,57 – 0,58

0,58 – 0,59

0,59 – 0,60

Figura 3 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação umidade do bagaço

4. ÁGUA DA PALHA

0,2133 – 0,22

0,22 – 0,23

0,23 – 0,24

0,24 – 0,25

0,25 – 0,2607

Figura 4 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação umidade da palha

5. CELULOSE DA FIBRA DO BAGAÇO

3,1 – 3,2

3,2 – 3,3

3,3 – 3,4

3,4 – 3,5

3,5 – 3,6

3,6 – 3,7

3,7 – 3,8

3,8 – 3,9

3,9 – 4,0

Figura 5 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação celulose da fibra do bagaço

6. CELULOSE DA FIBRA DA PALHA

4,2 – 4,3

4,3 – 4,4

4,4 – 4,5

4,5 – 4,6

4,6 – 4,7

4,7 – 4,8

4,8 – 4,9

4,9 – 5,0

Figura 6 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação celulose da fibra da palha

7. HEMICELULOSE DA FIBRA DO BAGAÇO

2,0 – 2,1

2,1 – 2,2

2,2 – 2,3

2,3 – 2,4

2,4 – 2,5

2,5 – 2,6

2,6 – 2,7

2,7 – 2,8

2,8 – 2,9

2,9 – 3,0

Figura 7 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação hemicelulose da fibra do bagaço

8. HEMICELULOSE DA FIBRA DA PALHA

3,3 – 3,32

3,32 – 3,34

3,34 – 3,36

3,36 – 3,38

3,38 – 3,40

3,40 – 3,42

3,42 – 3,44

3,44 – 3,46

3,46 – 3,48

3,48 – 3,50

Figura 8 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação hemicelulose da fibra da palha

9. LIGNINA DA FIBRA DO BAGAÇO

1,0 – 1,1

1,1 – 1,2

1,2 – 1,3

1,3 – 1,4

1,4 – 1,5

1,5 – 1,6

1,6 – 1,7

1,7 – 1,8

1,8 – 1,9

1,9 – 2,0

Figura 9 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação lignina da fibra do bagaço

10. LIGNINA DA FIBRA DA PALHA

1,4 – 1,5

1,5 – 1,6

1,6 – 1,7

1,7 – 1,8

1,8 – 1,9

1,9 – 2,0

2,0 – 2,1

2,1 – 2,2

2,2 – 2,3

2,3 – 2,4

Figura 10 – Gráficos potência e etanol com intervalos da variação lignina da fibra da palha