UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

MARCELO BRANT WURTHMANN SAAD

**Avaliação Técnica e Econômica Preliminar da Produção de Etanol via
Hidrólise Enzimática de Bagaço de Cana-de-açúcar**

Lorena - SP

2010

MARCELO BRANT WURTHMANN SAAD

**Avaliação Técnica e Econômica Preliminar da Produção de Etanol via
Hidrólise Enzimática de Bagaço de Cana-de-açúcar**

**Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-
graduação em Biotecnologia Industrial na Área de
Conversão de Biomassa.**

Orientador: Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Lorena - SP

2010

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

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Saad, Marcelo Brant Wurthmann

Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. / Marcelo Brant Wurthmann Saad ; orientador Adilson Roberto Gonçalves. – Lorena: 2010.
138 pág. : fig.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Etanol (Análise econômica) 2. Biomassa (Pré-tratamento) 3. Hidrólise enzimática 4. Modelagem matemática. I. Título

662.754 - CDU

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus por esta conquista.

À minha família, especialmente à minha mãe Sueli, à minha irmã Carla e ao meu sobrinho Kevin por todo o incentivo que me deram e à minha esposa Thalys por estar ao meu lado sempre me apoiando.

Ao Departamento de Biotecnologia da EEL – USP por tornar possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves pela orientação nestes últimos seis anos. Obrigado professor.

Ao Prof. Dr. George Jackson de Moraes Rocha pelas discussões sobre caracterização de materiais lignocelulósicos e sobre pré-tratamento por explosão a vapor.

Ao Prof. Félix Monteiro pela sugestão do mecanismo de reação da lignina na etapa de pré-tratamento por explosão a vapor. Este mecanismo, por esse motivo, foi chamado de *F*. E também pelo auxílio fundamental no ajuste de parâmetros cinéticos pelo método de Marquardt.

Aos amigos do Grupo de Conversão de Biomassa Vegetal, Modelagem Matemática e Simulação por todos os bons momentos que passamos juntos.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

SAAD, M. B. W. **Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** 2010. 138 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto de diferentes condições de processo no preço mínimo de venda do etanol produzido via hidrólise enzimática de bagaço da cana-de-açúcar. Para alcançar este objetivo o trabalho foi separado em três partes, a primeira para a modelagem das reações envolvidas no processo, a segunda para o dimensionamento dos equipamentos principais e a terceira para a avaliação econômica do projeto. Dessa forma, foi realizada a modelagem cinética das reações de pré-tratamento por explosão a vapor do bagaço de cana, da hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado e da fermentação de xilose, os modelos obtidos foram utilizados para o dimensionamento de cada sistema reacional. Os dados experimentais para o pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação de xilose foram obtidos da literatura. Todos os modelos propostos ajustaram adequadamente os dados experimentais de tal forma que os parâmetros cinéticos calculados foram estatisticamente significativos. O sistema de pré-tratamento foi projetado para operar em regime contínuo em reatores tubulares (PFR) e a hidrólise enzimática para operar em regime contínuo em reatores tipo tanque agitado (CSTR) e tubular em série. O sistema CSTR-PFR para a hidrólise enzimática é promissor para a realização desta reação, pois permite obter elevadas conversões em tempos de reação menores que aqueles necessários para os reatores CSTR. Neste sistema é possível alcançada a conversão de 74,3 % da celulose operando o CSTR e o PFR com tempo espacial de 24 h e 72 h, respectivamente. Foi possível avaliar o impacto das condições de pré-tratamento no dimensionamento do sistema de hidrólise enzimática. Além disso, o efeito da concentração inicial de bagaço e enzimas no rendimento de hidrólise enzimática foi avaliado frente aos resultados econômicos. A avaliação dos custos de capital foi realizada via curvas de custo de equipamentos. As diferentes condições de processo estudadas foram comparadas pela determinação do preço mínimo de venda do etanol (PMVE) obtido através da metodologia do lucro do empreendimento (LE). A avaliação econômica do processo mostrou que as condições que podem minimizar o PMVE são: realização do pré-tratamento a 200 °C por 5 min; realização da hidrólise enzimática com concentração inicial de celulose igual a 9,1 % (m/m) ou aproximadamente 17 % (m/m) de bagaço de cana, tempo espacial nos reatores CSTR e PFR de 24 h e 48 h, respectivamente; dosagem de enzimas igual a 40 FPU/g para celulase e 15 U/g para β -glicosidase; capacidade de processamento da planta maior que 500 t/dia de bagaço (base seca) e necessariamente a utilizar da fração hemicelulósica para a produção de etanol. Operando nestas condições para uma planta com capacidade para 1000 t/dia o PMVE foi estimado em R\$ 5,79 por litro. Dessa forma, este trabalho atingiu seus objetivos fornecendo subsídios para a escolha das condições mais favoráveis para a redução do PMVE, no entanto para a viabilização deste processo de produção de etanol outras configurações de processo devem ser estudas visando a redução dos custos de investimento e produção.

Palavras-chave: Biomassa vegetal (Pré-tratamento). Etanol celulósico. Hidrólise enzimática. Modelagem matemática. Avaliação econômica.

ABSTRACT

SAAD, M. B. W. **Preliminary technical and economical evaluation of ethanol production via enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse**. 2010. 138 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

The main objective of this study was to evaluate the impact of different process conditions on the minimum selling price of ethanol via enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. To achieve this objective the work was separated into three parts, the first to model the reactions involved in the process, the second for the design of major equipment and the third for the economic evaluation of the project. Thus, we performed kinetic modeling of reactions pretreatment by steam explosion of bagasse, the enzymatic hydrolysis of pretreated bagasse and fermentation of xylose, the obtained models were used for the design of each reaction system. The experimental data for the pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of xylose were obtained from literature. All the proposed models adequately fitted the experimental data so that the kinetic parameters calculated were statistically significant. The system of pretreatment is designed to operate under a continuous tubular reactor (PFR) and enzymatic hydrolysis to operate in a continuous stirred tank reactor (CSTR) and tubular in series. The CSTR-PFR system for the enzymatic hydrolysis is promising to carry out this reaction, because it offers high conversions in shorter reaction times than those required for CSTR reactors. This system can achieved 74.3% conversion of cellulose operating the CSTR and PFR with space-time 24 h and 72 h, respectively. It was possible to assess the impact of the conditions of pretreatment in the design system of enzymatic hydrolysis. Furthermore, the effect of initial concentration of bagasse and enzymes on yield of enzymatic hydrolysis was evaluated in the face of economic results. The evaluation of capital costs was done through cost curves of equipment. The different process conditions studied were compared by determining the minimum ethanol selling price (MESP) obtained through the methodology of the venture profit (VP). The economic evaluation process showed that the conditions that can minimize the MESP are: completion of pre-treatment at 200 ° C for 5 min; completion of the enzymatic hydrolysis with initial concentration of cellulose of 9.1% (w / w) or about 17% (w / w) of bagasse, time in the reactors CSTR and PFR 24 h and 48 h, respectively, enzyme dosage of 40 FPU / g for cellulase and 15 U / g for β -glucosidase; capacity processing plant more than 500 tonnes per day of bagasse (dry basis) and necessarily to use the hemicellulose fraction to ethanol production. Operating in these conditions for a plant with a capacity of 1000 t / day, the MESP was estimated at R\$ 5.79 per liter. Thus, this work achieved its objectives by providing subsidies to select the most favorable conditions for the reduction of MESP, but for the viability of this process of ethanol production process of other settings should be studied in order to reduce investment costs and production .

Keywords: Ethanol (Economic analysis), Biomass (Pretreatment), Enzymatic hydrolysis, Mathematical modeling

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 A cana de açúcar	12
2.2 O bagaço de cana-de-açúcar	12
2.3 A estrutura dos materiais lignocelulósicos	13
2.4 Pré-tratamento de materiais lignocelulósicos	16
2.5 Enzimas celulolíticas	25
2.6 Hidrólise enzimática da celulose	26
2.7 A FTI – Lorena/SP	33
2.8 Reatores para a hidrólise enzimática da celulose	36
2.9 Fermentação de pentoses	40
2.10 Cinética de processos fermentativos	44
2.11 Simulação de processos	45
2.12 Considerações econômicas da produção de etanol de biomassa	45
2.13 Avaliação econômica de projetos	46
3. OBJETIVOS	55
4. MODELAGEM MATEMÁTICA	56
4.1 Explosão a vapor	56
4.2 Hidrólise enzimática	73
4.3 Fermentação de xilose	89
5 DIMENSIONAMENTO E AVALIAÇÃO ECONÔMICA	99
5.1 Explosão a vapor	99
5.2 Hidrólise enzimática	112
5.3 Concentração de hidrolisado enzimático	118
5.4 Preço mínimo de venda do etanol	119
6 CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

Uma das primeiras utilizações da biomassa pelo homem para obtenção de energia se iniciou com a utilização do fogo para cozimento e iluminação. A madeira foi, por muito tempo, a principal fonte energética para a cocção, siderurgia e cerâmica. O grande salto no consumo da biomassa se deu com a lenha na siderurgia, no período da Revolução Industrial.

Nas crises de abastecimento de petróleo, a importância da biomassa se evidenciou pela utilização de seus derivados como álcool, gás de madeira, biogás e óleos vegetais nos motores de combustão. A biomassa pode ser utilizada em diversas formas e estado para obtenção das mais variadas formas de energia, seja por conversão direta ou indireta. Como vantagens da utilização da biomassa em substituição aos combustíveis fósseis pode-se citar a menor poluição atmosférica global e localizada, estabilidade do ciclo de carbono e maior emprego de mão-de-obra.

Atualmente, diversos grupos de pesquisa e indústrias têm estudado outros tipos de aplicações para a biomassa, que não seja a sua queima. Schuchardt; Ribeiro; Gonçalves (2001) sugeriu que a partir da biomassa podem-se substituir todos os compostos derivados do petróleo. A biomassa, além de ser renovável, reduz a poluição, pois é formada a partir de CO_2 e H_2O , aproveitando a energia solar.

Atualmente, o desenvolvimento sustentável tem sido o enfoque principal das indústrias, dessa forma novas tecnologias para o aproveitamento da biomassa têm ganhado bastante impulso. Como por exemplo, a produção de etanol a partir de polissacarídeos (celulose e hemicelulose), a produção de celulose e seus derivados a partir de resíduos agrícolas; o uso da lignina e derivados para a produção de fenóis em aplicações poliméricas, quelantes no tratamento de efluentes, carvão ativo para indústria farmacêutica, lignossulfonatos para a indústria têxtil, etc.

Os resíduos lignocelulósicos provenientes da exploração florestal e agrícola constituem a biomassa mais abundante disponível na Terra e sua importância como fonte de energia renovável tem crescido com o aumento dos problemas de poluição ambiental. No Brasil, a cana-de-açúcar é uma das maiores monoculturas agrícolas, fornecendo uma enorme quantidade de resíduos.

Ao produzir álcool e açúcar, o processamento da cana gera vários resíduos agrícolas, como a palha, o bagaço, a torta de filtro, a vinhaça e águas residuárias. Estima-se que para cada tonelada de cana colhida gera-se 140 kg de bagaço e 140 kg de palhas (UNICA, 2008).

Nos anos 2007/2008 a agroindústria sucroalcooleira brasileira, composta por aproximadamente 350 usinas, processou 493 milhões de toneladas de cana para produzir 22 milhões de m³ de álcool (UNICA, 2008). Desse total de cana, aproximadamente 20% já está sendo colhida de forma mecanizada, na maior parte dispensando as queimadas. No estado de São Paulo, maior produtor do país, esta percentagem sobe para 25% (UNICA, 2008). E a presença das colheitadeiras nos canaviais tende a se tornar mais forte nos próximos anos, até porque, pelo menos no Estado de São Paulo, a legislação ambiental definiu um cronograma para que, em médio prazo, a queima antes da colheita seja uma prática completamente abolida.

Além disso, do total de bagaço gerado no processamento da cana grande parte é aproveitada como fonte de energia dentro da própria usina que, atualmente, já se tornou auto-suficientes na geração de vapor e energia elétrica através da combustão deste resíduo. Com uma eficiência de 80 a 85% na combustão, um excedente de bagaço da ordem de 10% tem sido gerado em usinas que utilizam caldeiras de baixa pressão e um excedente de aproximadamente 30% em usinas com caldeiras mais modernas de alta pressão (maior que 20 bar). Assim, um grande volume de bagaço é acumulado nos pátios das usinas, gerando problemas como a disposição do material e o risco de incêndio.

Dessa forma, a palha e o bagaço de cana têm sido considerados os principais resíduos gerados no setor sucroalcooleiro. Com o aumento da demanda por combustíveis a transformação desses resíduos em etanol torna-se uma alternativa economicamente atraente, além disso, torna-se possível aumentar a produção de etanol com a mesma área agrícola atualmente utilizada para a cultura da cana.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Após as crises do petróleo nos anos 70, o mundo se empenhou em encontrar uma solução duradoura para o seu problema energético. Associado ao rápido crescimento populacional mundial e aos inúmeros países que se industrializaram no último século, o consumo de energia vem aumentando constantemente (SUN; CHENG, 2002). O petróleo tem sido o maior recurso para suprir o aumento dessa demanda de energia. Campbell e Laherrère (1998) estimaram que o consumo de petróleo vai aumentar significativamente até por volta do ano de 2014, quando então o preço do barril subirá tanto que o mercado entrará em recesso. Além disso, estes autores previram também que a produção anual de petróleo declinará em 80% por volta do ano de 2050.

Devido à economia de diversos países ser substancialmente dependente do petróleo, as consequências de uma inadequada disponibilidade desse combustível seriam drásticas. Portanto, existe um grande interesse em explorar outras fontes alternativas de energia. (ZALDIVAR; NIELSEN; OLSSON, 2001).

O carvão mineral e o gás natural ainda apresentam grandes reservas no globo, podendo, em princípio, substituir o petróleo como fonte de insumos e energia. Entretanto, eles são de difícil transformação em matérias-primas para a indústria química e não iriam resolver o problema do impacto ambiental devido à formação de CO₂ e gases sulfurados (SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001).

Entre as diversas fontes de energias renováveis, a biomassa é vista como a mais interessante por várias razões. A principal delas é que a bioenergia pode contribuir para o desenvolvimento sustentável da região que a utiliza, além de os recursos estarem freqüentemente disponíveis no próprio local e o investimento de capital para a conversão em energia ser baixo (MONIQUE et al., 2003). Além do mais, a energia proveniente de biomassa pode desempenhar uma função importante na redução das emissões de gases do efeito estufa, já que a biomassa é formada a partir de CO₂ e H₂O, aproveitando a energia solar. Assim, o Brasil reduziria ainda mais as emissões de dióxido de carbono, resultando em muitas vantagens em relação ao Protocolo de Kyoto.

Para um país tropical como o Brasil, o substituto natural do petróleo será o etanol. De acordo com Schuchardt; Ribeiro e Gonçalves (2001), o etanol pode ser utilizado na preparação de diversos compostos petroquímicos (etileno, propileno, buteno e butadieno) através de reações de síntese orgânica. Com a política de incentivo ao etanol, o Brasil vem se preparando para as futuras crises de petróleo, mas alguns desafios ainda precisam ser

solucionados, como a baixa disponibilidade de álcool combustível nos períodos de entressafra devido ao crescente aumento da frota de carros bicom bustíveis no país (OLIVEIRA; VASCONCELOS, 2006).

As soluções para esse problema atual englobam desde novas variedades de cana-de-açúcar com alto teor de sacarose, até a simples expansão da área agrícola, além de inovações na linha de produção das usinas (OLIVEIRA; VASCONCELOS, 2006). Várias inovações estão surgindo, como a extração à vácuo do etanol durante a fermentação e o aproveitamento do bagaço e da palha para conversão a etanol, podendo elevar a produção de etanol sem aumentar a área plantada.

2.1 A cana de açúcar

A cana-de-açúcar, cujo nome científico é *Saccharum officinarum*, é uma das seis espécies do gênero *Saccharum*. Pertencem à imensa família das gramíneas, que contêm mais de 5.000 espécies de plantas. A cana é composta por partes subterrâneas e aéreas. Fazem parte da subterrânea as raízes e rizomas, e das aéreas: o colmo, as folhas e as flores. Sua reprodução se faz assexuadamente, isto é, através de colmos sementes que, pela brotação de suas gemas, dão origem aos colmos primários dos quais surgirão os secundários, depois os terciários, até a formação de uma touceira (SCHLITTLER, 2006). Pode atingir de 2 a 5 metros de altura, e apresentar diferentes tonalidades de cor. É composta, principalmente, por água e açúcares que se concentram nos colmos, sendo a sacarose o carboidrato predominante. As fibras também são abundantes e estão distribuídas por todo o vegetal, mas com maior presença nas partes duras. A composição química da cana é bastante variável quanto à proporção dos elementos; porém, quantitativa e qualitativamente, exibe regularidades em todas as variedades. (SCHLITTLER, 2006)

2.2 O bagaço de cana de açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto da cana de açúcar, remanescente da moagem dos colmos da cana-de-açúcar. É obtido na saída do último moinho das usinas e destilarias, e 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 (SCHLITTLER, 2006). A

morfologia do bagaço se encontra relacionada com a estrutura da cana, 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, infiltradas por macromoléculas, de alcoóis aromáticos, denominados ligninas (LEE, 1997). Em menores proporções podem ser encontradas resinas, taninos, ácidos graxos, fenóis, compostos nitrogenados e sais minerais. A composição química do bagaço depende das condições climáticas a que esteve exposta a cana como também do tipo de microrganismos. O bagaço é composto por 36% de celulose, 32% hemicelulose, 19% de lignina e 13% de ceras, proteínas e cinzas (SCHLITTLER, 2006). Schlittler (2006) apresenta diversas informações reportadas na literatura do bagaço, uma delas é o valor das densidades aparentes do bagaço em função de sua fase: 80-120 kg/m³ solto, 280-320 kg/m³ compactado e 120-140 kg/m³ empilhado. A outra informação é sobre a composição elementar realizada pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), onde o bagaço mostrou ser constituído por 44,6% de carbono, 5,8% de hidrogênio, 44,5% de oxigênio, 0,6% de nitrogênio, 0,1% de enxofre e 4,4% de outros elementos.

2.3 A Estrutura dos Materiais Lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos ou biomassas vegetais, como o bagaço, são constituídos por três principais componentes macromoleculares: celulose, hemiceluloses e lignina e apresentam uma estrutura lamelar, na qual se distribuem seus componentes. A celulose e as hemiceluloses predominam na região da parede celular e a lignina se distribui por toda a estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média. Geralmente, a estrutura da parede celular é subdividida em lamela média, parede primária, parede secundária e parede terciária (Figura 2.1). A distribuição da celulose, das hemiceluloses e da lignina varia consideravelmente entre essas camadas (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 2.1 - Modelo da estrutura da parede celular de traqueídeos de madeira mole e de fibras libríformes de madeira dura. ML = lamela média, P = parede primária, S₁ = parede secundária 1, S₂ = parede secundária 2, T = parede terciária e W = camada de verrugas (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.3.1 A Celulose

A celulose é um polímero linear formado por moléculas de anidro-glicose unidas através de ligações β -1,4 glicosídicas, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose ocorre em espécies vegetais superiores como árvores e em organismos primitivos como algas marinhas e bactérias. Em sua estrutura, as moléculas de glicose, se ligam através dos carbonos 1 e 4, formando a celobiose. A ligação 1-4 ocorre com a hidroxila na posição β (posição equatorial), proporcionando a formação de um polímero linear. Estritamente, a celulose é uma cadeia polimérica onde a unidade repetitiva é a celobiose. Um fragmento de celulose é mostrado na Figura 2.2 (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 2.2 - Estrutura de um fragmento de celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.3.2 As Hemiceluloses

As hemiceluloses ou polioses são compostas por diversos glicídios, sendo os principais a glicose, manose e galactose (hexoses) e xilose e arabinose (pentoses), podendo ainda apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos e desoxiexoses em alguns tipos de vegetais. Polioses são polissacarídeos não celulósicos presentes nos materiais lignocelulósicos, são denominadas como hemiceluloses e os dois termos são utilizados sem distinção na literatura. 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 o principal carboidrato é a xilose (FENGEL; WEGENER, 1989). As hemiceluloses são classificadas basicamente de acordo com os carboidratos presentes na cadeia principal do polímero: xilanas, mananas, glucanas, galactanas e pectinas. A representação esquemática de uma xilana típica de gramíneas está representada na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes. Xyl = D-xilopirranose; Ara = L-arabinofuranose; (4-Me)-GlcA = ácido (4-O-metil)-D-glicopirranurônico; Ac = acetil; FA = ácido ferúlico; DDFA = ácido desidroferúlico (McDOUGALL *et al.*, 1993).

2.3.3 A Lignina

A lignina é composta basicamente de unidades fenilpropano formando uma macromolécula tridimensional e amorfa, representando cerca de 20 a 30% da massa dos materiais lignocelulósicos. A lignina possui uma função estrutural no complexo celular da parede de plantas superiores, agindo como uma cola que confere coesão ao conjunto de células (FENGEL; WEGENER, 1989). Os precursores da biossíntese das ligninas são os álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico. A lignina é formada através da polimerização radicalar destes precursores, que geram unidades p-hidroxifenílicas, guaiacílicas e siringílicas, respectivamente. Este processo foi descrito pela primeira vez por Freudenberg (1968).

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. As ligninas de folhosas, também chamadas de madeiras duras (Figura 2.4) apresentam em sua composição além de grupos guaiacila, proporções mais elevadas de grupos siringila, enquanto as ligninas de madeiras mole (coníferas) são mais ricas em grupos guaiacila. Como consequência desta diferença química, as ligninas de folhosas são menos condensadas e mais susceptíveis à conversão química e biológica que as ligninas de coníferas. As ligninas de gramíneas, tais como bagaço de cana e bambu, apresentam ainda grupos p-cumarilas (FAIX; GRUNWALD; BEINHOFF, 1992).

2.4 Pré-tratamento de Materiais Lignocelulósicos

Independente do uso dessas frações é necessário um processamento preliminar para separá-las, em particular a lignina, que pode ser considerada a principal barreira física que torna as fibras desses materiais cimentadas entre si. A separação dos principais componentes macromoleculares do bagaço poderia levar parte desse resíduo para a produção de compostos químicos, como açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, furfural, fenóis e outros compostos aromáticos, de valor econômico maior que o da biomassa bruta, os quais poderiam ser obtidos através de processos químicos, bioquímicos, físicos ou combinações entre estes (Tabela 2.1) (CAPEK-MÉNARD et al., 1992).

Figura 2.4 Esquema estrutural de lignina de faia (FENGEL; WEGENER, 1989).

Visando a obtenção de açúcares fermentescíveis a partir dos materiais lignocelulósicos tornasse fundamental a realização de um pré-tratamento, pois, por exemplo, a hidrólise enzimática desses materiais sem um pré-tratamento resulta em rendimentos inferiores a 20% do valor teórico (CARA et al., 2006). Além disso, o processo de hidrólise enzimática é considerado lento e pouco econômico (TSAO, 1978), por isso, a eficácia na etapa de pré-tratamento é fundamental para melhorar o desempenho deste processo.

Segundo McMillan (1994), a presença de hemicelulose e lignina dificulta o acesso dos reagentes de hidrólise à celulose, reduzindo a eficiência dessa etapa. Sendo assim, a remoção desses compostos aumenta a porosidade do material, melhorando significativamente o processo de hidrólise. Os tipos de pré-tratamento dependem do material utilizado e da finalidade proposta de utilização das frações dos materiais lignocelulósicos. O pré-tratamento proporciona uma mudança na estrutura morfológica da biomassa, tornando a celulose mais acessível ao ataque das enzimas ou dos reagentes químicos para a produção de açúcares fermentescíveis (Figura 2.5). O conceito de digestibilidade advém da capacidade que microrganismos ou enzimas tenham de hidrolisar o material lignocelulósico para a formação de, principalmente, glicose. Dessa forma, dizer que o pré-tratamento aumentou a

digestibilidade destes materiais significa que o grau de hidrólise do material pré-tratado foi superior ao do material *in natura* ou de referência.

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 de celulose, bem como a formação de compostos inibidores ao crescimento dos microrganismos da fermentação e minimizar os custos (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).

Tabela 2.1 - Diversos métodos de pré-tratamento da biomassa vegetal para a separação das hemiceluloses e aumento da digestibilidade da celulose. Adaptado de Saddler; Ramos e Breuil (1993).

Físicos	Químicos	Biológicos	Combinados
Vapor	Ácido	Fungos	Explosão a vapor
Radiação	Ácido Sulfúrico		SO ₂ e vapor
Moinho de bola	Ácido		NO ₂ e irradiação
Moinho	Ácido Acético		Alcalino/moagem
Barra giratória	NaOH		AFEX
Umidificação	Amônia		
Autohidrólise	SO ₂		

Dentre os tipos de pré-tratamento apresentados (Tabela 2.1), a explosão a vapor e a autohidrólise são os mais promissores para os materiais lignocelulósicos em termos de viabilidade econômica, conforme o comparativo apresentado na Tabela 2.2.

A Tabela 2.2 mostra que o pré-tratamento por auto-hidrólise fornece os maiores rendimentos em xilose (88-98%), seguido pelo método de hidrólise com ácido diluído (75-90%), isto porque o primeiro é realizado em elevadas temperaturas e reduz a decomposição dos açúcares por desidratação. Com relação a custo de produção, verifica-se que os processos de explosão a vapor são mais baratos de operar que os de hidrólise, especialmente no caso da explosão a vapor não catalisada. Isto se deve especialmente as elevadas relações entre água e biomassa no processo de hidrólise ácida ou alcalina, o que requer um sistema de aquecimento do reator mais caro devido ao elevado volume reacional. Com relação aos tempos de reação

verifica-se que tanto a hidrólise quanto a explosão a vapor requerem tempos pequenos, da ordem de poucos minutos (até 10 min dependendo da temperatura), no entanto, os tratamentos com álcali requerem tempos maiores (de 30 min até algumas horas).

Tabela 2.2 - Comparação das condições de vários tipos de pré-tratamento para a produção de etanol (HAMELINCK; HOOIJDONK; FAALJ, 2005). *HAD*: hidrólise com ácido diluído; *HA*: hidrólise alcalina; *AH*: auto-hidrólise; *EV*: explosão a vapor; *EV H₂SO₄*, *EV CO₂* e *EV NH₃*: explosão a vapor catalisada por ácido sulfúrico, dióxido de carbono e amônia, respectivamente; *R*: rendimento de hidrólise enzimática.

Pré-Tratamento	T (°C)	t (min)	Xilose (%)	R (%)	Custo	Viabilidade
<i>HAD</i>	> 160	2-10	75-90	< 85	+	Presente
<i>HA</i>			60-75	55	++	Presente
<i>AH</i>	190-230	< 4	88-98	> 90	-	5-10 anos
<i>EV</i>	160-260	2		90	-	2-5 anos
<i>EV H₂SO₄</i>	160-220		45-65	88	-	2-5 anos
<i>EV CO₂</i>	*			75		
<i>EV NH₃</i>	90	30		50-90		

*Pressão de 56 bar.

2.4.1 Explosão a Vapor

O processo de explosão a vapor foi primeiramente desenvolvido por Mason (1926) e posteriormente por Babcock (1932), duas patentes pioneiras na área. Mason (1926) descreveu na sua patente um equipamento conhecido atualmente como “pistola de Mason”. Este equipamento permite o contato de um vapor saturado com cavacos ou raspas de madeira em um curto intervalo de tempo seguido de uma rápida descompressão. Babcock (1932) demonstrou que esse equipamento também pode ser utilizado para a extração de açúcares fermentecíveis.

Atualmente, o processo de explosão a vapor tem sido considerado um processo tecnicamente e economicamente viável no pré-tratamento de biomassa para a produção de insumos químicos, combustíveis, alimentos e polímeros (BALLESTEROS et al., 2006). A explosão a vapor permite a recuperação de grande parte dos componentes dos materiais

lignocelulósicos, minimizando a sua degradação (AVELLAR; GLASSER, 1998). Além disso, a técnica provou ser efetiva para uma grande variedade de materiais lignocelulósicos, incluindo madeiras dura, mole e gramíneas.

Figura 2.5 - Esquema do efeito do pré-tratamento na estrutura dos materiais lignocelulósicos. Adaptado de Mosier et al. (2005).

Mason (1926) e Babcock (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 gerando literalmente uma explosão no interior das fibras. Esta explosão, por sua vez, proporciona a desestruturação e desagregação das fibras, além disso, nas regiões de alta densidade de celulose amorfa ocorre a ruptura da fibra.

Além do efeito de desestruturação das fibras, a técnica de explosão a vapor também provoca a ruptura das ligações químicas dos componentes da biomassa. Isto ocorre devido à temperatura elevada do meio, superando a energia de ativação das reações. Dessa forma, os efeitos da explosão a vapor na estrutura dos materiais lignocelulósicos podem ser listados conforme segue (OVEREND; CHORNET, 1987). A extensão de cada reação depende das condições de tempo, temperatura e presença e concentração de catalisadores.

- A clivagem das ligações do complexo lignina-carboidrato;
- A ruptura das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, principalmente das hemiceluloses. Os grupos acetil das hemiceluloses são convertidos em ácido acético, que atua como catalisador na degradação dos polissacarídeos (processo auto-catalítico);
- O amolecimento e a clivagem extensiva das ligações C-O-C da lignina: as ligações α -O-4 e β -O-4 e os grupos metoxilas;
- A fragmentação da lignina em subunidades de baixa massa molecular;
- Diminuição do grau de polimerização da celulose.

Após o pré-tratamento por explosão a vapor, duas frações são formadas, uma fração sólida composta de celulose com uma lignina de estrutura modificada e uma fração líquida rica em hemiceluloses e com uma pequena quantidade de lignina solubilizada.

Figura 2.6 - Esquema da reação mostrando a competição entre a despolimerização das ligações β -O-4 da lignina e a repolimerização envolvendo uma estrutura de lignina com um carbono aromático reativo (LI; HENRIKSSON; GELLERSTEDT, 2007).

Durante a explosão a vapor reações quase que simultâneas de despolimerização e repolimerização ocorrem na lignina devido à acidez gerada durante o tratamento (LI; HENRIKSSON; GELLERSTEDT, 2007). Os dois tipos de reação são, em tese, originados de um intermediário comum, um íon carbônio (C^+), conforme ilustrado na Figura 2.6 o qual é formado a partir da estrutura de álcool benzílico da lignina. O intermediário pode reagir promovendo a clivagem das ligações nas ligações β -O-4 clivando a lignina. No entanto,

qualquer anel aromático adjacente com um carbono eletricamente mais negativo pode competir pelo íon carbônio, formando ligações carbono-carbono estáveis e acarretando na repolimerização da lignina. Uma forma eficiente de eliminar as reações de repolimerização é por meio da adição de um composto eliminador do íon carbônio, como por exemplo, um fenol reativo como o 2-nafitol. A supressão das reações de repolimerização da lignina pode acarretar em uma maior uniformidade e facilidade de extração da lignina de baixo peso molecular (LI; HENRIKSSON; GELLERSTEDT, 2007). Em condições elevadas de tempo, temperatura e presença e concentração de catalisadores os açúcares como glicose e xilose gerados durante o processo de pré-tratamento podem sofrer desidratação, gerando 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural, respectivamente (Figura 2.7) Estes compostos são inibidores de fermentação e devem ser removido, ao menos parcialmente, do hidrolisado para viabilizar a fermentação da xilose.

Figura 2.7 - Formação de 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico e fórmico e produtos de condensação provenientes da degradação de hexoses. As pentoses são degradadas a furfural o qual pode sofrer condensação especialmente com os fragmentos de lignina solubilizados (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.4.2 Processo Contínuo de Explosão a Vapor

A empresa canadense Stake Technology Limited desenvolveu e comercializou o sistema contínuo de explosão a vapor de biomassa chamado Stake II System, o qual tem a configuração de um reator tubular horizontal e faz uso da injeção direta de vapor saturado no

meio reacional a elevadas pressões sem a adição de catalisadores. Elevadas pressões e temperaturas são necessárias para reduzir o tempo de reação de algumas horas para poucos minutos ou segundos. Neste sistema detectou-se que a 130°C (1,69 barg) o tempo requerido para maximizar a digestibilidade dos materiais é de 16 h, enquanto que a 220°C (22,06 barg) o tempo passa para 100 s. Com essa redução no tempo de reação os custos de investimento no sistema reacional são reduzidos drasticamente.

Os estudos realizados pela Stake Technology Limited indicam que os sistemas contínuos são os mais adequados para o pré-tratamento já que a reação necessita de um rígido controle de tempo, temperatura e homogeneidade. Segundo este ponto de vista os processos em batelada não fornecem uma reação uniforme, além disso, pequenos incrementos nas variáveis tempo e temperatura podem causar a destruição de certas frações dos materiais lignocelulósicos enquanto que pequenos decrescimentos nestas variáveis levam a formação de um produto final menos digestível. Ademais, neste caso, os sistemas em batelada requerem maior quantidade de vapor e tem custo de capital mais elevado (HEITZ et al., 1991).

Uma breve descrição do Stake II System é apresentada a seguir. O projeto original foi desenvolvido para a capacidade de processamento igual a 150 t/dia de biomassa a 50% de umidade, tendo sido operado durante vários anos. O sistema pode ser dividido em três partes, a primeira sendo a alimentação da biomassa, a segunda o reator tubular e a terceira a descarga e o tanque de recepção. A seção de alimentação é operada sobre o princípio de alimentação contínua da biomassa em um vaso pressurizado. Para que esta alimentação seja eficiente o alimentador usa a biomassa como um pistão para prevenir a perda de vapor no reator. Esse pistão de biomassa no alimentador tem densidade aproximada de 720 kg/m³, sendo continuamente direcionado para o reator pela adição contínua de biomassa.

A vazão mássica é controlada pela adição de biomassa no alimentador. A zona de alimentação é densa o suficiente para impedir um fluxo intermitente enquanto que o reator opera completamente pressurizado. A parte central do sistema é um reator tubular no qual a biomassa *in natura* tem sua estrutura modificada em uma forma mais digestível gradativamente ao longo do comprimento do reator. Ao entrar no reator o pistão de biomassa formado no alimentador é quebrado e a sua densidade é revertida ao seu valor original de aproximadamente 320 kg/m³ (valor que depende do material lignocelulósico), permitindo assim a penetração do vapor nas fibras. A biomassa é transportada ao longo do comprimento do reator por uma rosca sem fim. A descarga da biomassa é conduzida de forma semicontínua através de uma válvula on-off (abre-fecha) que opera a uma frequência de 1 ciclo/5s (0,2 Hz) e permanece aberta por 0,3 s causando apenas uma pequena variação na pressão interna do

reator. Parte da água que chega ao tanque de descarga é vaporizada devido à redução da pressão, este vapor pode ser condensado e reaproveitado no processo.

Heitz et al. (1991) verificaram que operando este reator a pressão de 22,3 bar ($\approx 220^{\circ}\text{C}$) a amplitude da variação de pressão é de 0,15 bar durante a descarga. A rápida descompressão causada pela abertura da válvula de descarga permite que o efeito da explosão seja garantido como no processo em batelada. Antes da descarga a biomassa é compactada a montante da válvula on-off de forma a retardar o fluxo de vapor, com a explosão toda a biomassa é transferida para um tanque de recepção. Esse material agora com umidade em torno de 70% é transferido por bombas de deslocamento positivo para a etapa de lavagem e filtração. Assim, obtêm-se um hidrolisado (fase líquida) rico em pentoses e extrativos e uma fração sólida contendo majoritariamente celulose e lignina, ambas podendo estar modificadas estruturalmente dependendo das condições do pré-tratamento.

Figura 2.8 - Representação esquemática em três dimensões baseada no sistema reacional Stake II System para pré-tratamento de biomassas por explosão a vapor. (1) Alimentação. (2) Pistão para a condução de biomassa. (3) Reator contínuo. (4) Entrada do vapor. (5) Ajuste automático da compactação. (6) Válvula de descarga responsável pelo efeito da explosão (válvula de esfera). (7) Tanque de descarga. (8) Descarga do material pré-tratado. (9) Saída do vapor (RAMOS, 2000).

2.5 Enzimas celulolíticas

As enzimas celulolíticas são produzidas por uma ampla variedade de bactérias e fungos, aeróbicos e anaeróbicos, mesófilos e termófilos. As celulasas podem ser classificadas de diferentes formas, mas os dois modos comumente usados são os baseados na especificidade do substrato e nas semelhanças estruturais da enzima. Com base na especificidade do substrato (afinidade pela cadeia da celulose) se encontram as celobiohidrolases (CBHs), também chamadas de exo-1,4- β -glucanases e as endo-1,4- β -glucanases (EGs). E uma terceira classe de enzima que trabalha em conjunto e em forma sinérgica com as CBHs e EGs são as β -glicosidases (BG). Uma boa degradação da celulose exige a ação sinérgica do complexo celulolítico, como é o caso do complexo produzido pelos fungos do gênero *Trichoderma reesei*, o qual é formado por diversas endo- e exo-glucanases e dois tipos de β -glicosidases (HENRISSAT; TEERI; WARREN, 1998). O fungo *T. reesei* é o microrganismo mais utilizado industrialmente para a produção de celulasas, entretanto, como desvantagem, a sua produção de β -glicosidase é relativamente pequena. Assim, a aplicação de extrato enzimático proveniente de *T. reesei* para a degradação da celulose gera altas concentrações de oligômeros e baixas de glicose. Dessa forma, para conseguir um sistema de enzimas mais eficiente é necessário um suplemento de β -glicosidase proveniente de outros microrganismos, como a de *Aspergillus sp* (STERNBERG; VIJAYAKUMAR; REESE, 1977). A sinergia entre as enzimas celulolíticas ocorre quando a ação combinada de duas ou mais enzimas conduz a uma taxa de reação mais elevada do que a soma de suas ações individuais. Neste texto será utilizado o termo celulasas para se referir ao conjunto EGs mais CBHs.

2.5.1 Endo-glucanases (EGs)

As endo-glucanases realizam quebras aleatórias nas regiões amorfas internas da cadeia da celulose, ou seja, regiões desordenadas hidratadas e flexíveis, gerando oligossacarídeos de vários comprimentos (BOISSET et al., 2000). Estas enzimas são as responsáveis pela diminuição do grau de polimerização das cadeias celulósicas, conseqüentemente, produzindo novos lugares de ataque ocupados pelas exo-glucanases (LYND et al., 2002). Como resultado, há uma rápida diminuição no comprimento da cadeia e um lento incremento nos grupos redutores.

2.5.2 Celobiohidrolases (CBHs)

As exo-glucanases (ou CBHs) atacam gradualmente as extremidades da celulose liberando unidades de celobiose (ROUVINEN *et al.*, 1990). Não são muito ativas contra a celulose cristalina, mas exibem ação sinérgica altamente cooperativa na presença de endo-glucanases. As EGs e as CBHs estão sujeitas à inibição pelo produto (celobiose e glicose). A celobiose apresenta um efeito inibidor nas enzimas maior que a glicose (HOLTZAPPLE *et al.*, 1990).

2.5.3 β -glicosidases (BGs)

As β -glicosidases hidrolisam a celobiose e celooligossacarídeos solúveis à glicose. A remoção da celobiose é importante para diminuir o efeito inibitório desta nas exo- e endo-glucanases. O mercado atual oferece muitos complexos de celulase que contêm níveis baixos de β -glicosidase, conduzindo a um aumento do acúmulo de celobiose nos hidrolisados enzimáticos. Como a celobiose apresenta um poder inibidor mais forte do que a glicose e sua hidrólise ocorre através da ação das enzimas β -glicosidases, é indicado que se adicione no meio reacional uma pequena quantidade desta enzima pura. Isto com o fim de que haja uma diminuição na concentração de celobiose no meio reacional, e um aumento na eficiência da hidrólise enzimática (SUN; CHENG, 2002).

2.6 Hidrólise Enzimática da Celulose

Após o pré-tratamento o material lignocelulósico está mais susceptível ao processo de hidrólise para a obtenção de açúcares fermentáveis. Vários processos para hidrolisar a celulose em glicose têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos. Os processos mais usuais utilizam ácido sulfúrico concentrado ou diluído ou enzimas celulolíticas como catalisadores (MOSIER *et al.*, 2005). Historicamente o uso de enzimas é muito dispendioso (LYND, 1996), mas o custo tem sido reduzido em função de incentivos às pesquisas na área de produção destas enzimas. Por outro lado, o uso de ácido sulfúrico reduz o custo do processo, mas leva à formação de produtos tóxicos à fermentação posterior (GREEG; BOUSSAD; SADDLER, 1998).

2.6.1 Fatores que afetam a hidrólise enzimática

Os fatores que afetam a hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos têm sido tradicionalmente divididos em dois grupos, o primeiro procedente das características estruturais da biomassa e o segundo relacionado com o mecanismo enzimático. É importante ressaltar que muitos dos fatores que integram estes dois grupos estão interligados durante a etapa da hidrólise e, como resultado, a influência de cada fator é difícil de ser quantificada isoladamente. Um exemplo disto é a digestibilidade do substrato pelo sistema enzimático, que é afetada pelo tipo da biomassa, tipo e condição de pré-tratamento e concentração de enzimas na hidrólise (ESTEGHLALIAN *et al.*, 2001).

2.6.1.1 Cristalinidade

O índice de cristalinidade é fortemente influenciado pela composição da biomassa. Para os materiais lignocelulósicos, o índice de cristalinidade mede a quantidade relativa da celulose cristalina no sólido total. Tanahashi *et al.* (1983) observaram um aumento na cristalinidade quando madeira de pinho foi pré-tratada por explosão de vapor. Além disso, Tanahashi *et al.* (1983) mostram que a cristalinidade da celulose em diferentes materiais lignocelulósicos foi pouco influenciada pelas mudanças estruturais causadas pelo pré-tratamento. No entanto, foi observada uma redução significativa no peso molecular da celulose, juntamente com um grande aumento da digestibilidade enzimática. Para Puri (1984) o grau de cristalinidade do material pré-tratado não é o principal determinante na hidrólise enzimática da celulose, pois em seu estudo não ficou evidente a correlação entre o rendimento de hidrólise e a diminuição da cristalinidade, quando o conteúdo de lignina e hemicelulose eram baixos, o que também foi observado por Schwald; Brownell e Saddler (1988). Carrard *et al.*, (2000) relatam que a cristalinidade da celulose pode ter influência na hidrólise quando há ausência de sinergismo devido a um sistema incompleto de celulases ou a uma insuficiente carga enzimática.

2.6.1.2 Grau de polimerização

A realização da moagem a seco aumenta o caráter amorfo da celulose, aumentando a digestibilidade e a área superficial disponível ao ataque enzimático, tanto da celulose amorfa como da cristalina (CAUFIELD; MOORE, 1974). Estudos sobre a hidrólise de polpa

celulósica branqueada obtida pelo processo kraft de polpação mostrou que maiores tamanhos da partículas deste substrato pode ser um fator inibitório, uma vez que foi mais lenta a taxa de hidrólise quando a polpa não foi submetida a uma posterior etapa de redução de tamanho (MOONEY *et al.*, 1999). Para a polpa moída, os autores observaram um aumento na taxa de hidrólise devido ao aumento da área superficial, assim uma maior área superficial pode significar mais sítios disponíveis para a adsorção das enzimas por grama de substrato. Assim, pré-tratamentos que diminuem o tamanho do material lignocelulósico podem aumentar a área superficial e conseqüentemente a taxa da hidrólise enzimática.

2.6.1.3 Concentração de lignina

A lignina desempenha um papel importante na taxa e no rendimento da hidrólise enzimática. A maior parte dos resultados reportados na literatura têm mostrado que a digestibilidade dos materiais lignocelulósicos aumenta com a remoção da lignina (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000; DRAUDE; DRAUDE; KURNIAWAN, 2001). O principal papel inibidor da lignina foi atribuído à adsorção inespecífica da enzima na lignina (SEWALT; GLASSER; BEAUCHEMIN, 1997) e à inacessibilidade à celulose, devido ao impedimento estérico (MOONEY *et al.* 1999).

2.6.1.4 Sinergia entre as enzimas

O sinergismo é um fenômeno por meio do qual a ação de uma mistura de dois ou mais componentes das celulasas individuais é maior que a soma da ação de cada componente. Estudo realizado por Henrissat *et al.* (1985) concluiu que a sinergia entre as enzimas celulolíticas purificadas é dependente da proporção individual das enzimas assim como da concentração e das propriedades físico-químicas do substrato. Ações sinérgicas são mais evidentes na celulose microcristalina e menos sobre a celulose amorfa e não há sinergismo quando se utiliza derivados da celulose solúveis. Os tipos mais comuns de sinergismo são os que envolvem a ação das endo-glucanases e exo-glucanases (sinergismo *endo-exo*) (NIDETZKY *et al.*, 1994) ou a ação de duas exo-glucanases complementares atuando nas cadeias terminais redutoras e não redutoras da celulose (sinergismo *exo-exo*) (HENRISSAT *et al.*, 1985).

2.6.1.5 Adsorção das celulasas

Muitos autores acreditam que a taxa de hidrólise é proporcional à quantidade de enzima adsorvida na superfície do substrato (LEE; FAN, 1983; SATTLER *et al.*, 1989). Segundo Lee e Fan (1983), a taxa da hidrólise enzimática depende da adsorção da enzima e de sua eficiência quando adsorvida, em vez da transferência de massa difusiva causada pela enzima.

A adsorção das celulasas no substrato e a formação do complexo enzima-substrato são consideradas passos críticos na hidrólise enzimática da celulose (WALKER; WILSON, 1991). A adsorção da celulase foi descrita como irreversível (KRAULIS *et al.*, 1989), reversível (MOONEY *et al.*, 1999), ou semi-reversível (KLYOSOV; SINITSYN; RABINOWITCH, 1980). Boussaid e Saddler (1999), observaram também que a completa hidrólise do substrato é necessária, para que ocorra liberação das enzimas e, posteriormente, estas possam ser recicladas e que a liberação das enzimas adsorvidas depende do conteúdo de lignina no substrato. Nidetzky *et al.* (1994), mostraram que, durante a degradação da celulose por um complexo de enzimas de *T. reesei*, a adsorção específica de cada componente individual da enzima aumenta gradualmente, não havendo preferência de um componente em alguma fase da hidrólise da celulose. Isto se apresenta em contradição a Converse e Optekar (1993), que relataram que as celobiohidrolases são adsorvidas preferencialmente.

Zheng (2007) classificou a adsorção em dois tipos: produtiva e não produtiva. O autor define a adsorção produtiva como a adsorção de enzimas que são usadas na hidrólise para a produção de açúcares. A adsorção não produtiva refere-se à adsorção das enzimas sobre a lignina de materiais lignocelulósicos. Estas enzimas não catalisam a hidrólise, o que diminui a eficácia da enzima e o rendimento de açúcares. Os ensaios foram realizados em temperatura constante com enzimas celulasas e β -glicosidase e vários substratos. A provável ação sinérgica entre as enzimas não foi considerada. Os autores concluíram que a β -glicosidase não é adsorvida em celulose pura, além de evidenciarem a alta capacidade e afinidade de adsorção da β -glicosidase em lignina. Na adsorção da celulase os autores notam após hidrolisar a celulose em açúcares solúveis a enzima é liberada e adsorvida pelo conteúdo de lignina presente.

2.6.1.6 Inibição pelos produtos da reação

As enzimas celulolíticas são inibidas por celobiose e/ou glicose. Estudos mostraram que a inibição por celobiose é maior que por glicose (GHOSE; DAS, 1971). Kastel'yanos; Sinitsyn e Vlasenko (1995) mostraram que a glicose inibiu a β -glicosidase e a celobiose inibiu a endo-glucanase enquanto que as exo-glucanases não foram inibidas por estes compostos. Holtzapple *et al.* (1990), relataram que todas as formas da enzima (livre, adsorvida e complexada) no processo de hidrólise da celulose estão sujeitas à inibição.

2.6.2 Cinética da Hidrólise Enzimática

Enzimas solúveis em substratos insolúveis (ou vice-versa) apresentam cinética de sistemas heterogêneos. A cinética enzimática tem sido principalmente estudada em sistemas homogêneos, que são sistemas em que a reação ocorre em uma única fase (em geral líquida). Não obstante, reações muito importantes em sistemas heterogêneos ocorrem e, no caso da hidrólise de biomassa, dependem de três grupos de fatores: (1) características estruturais da celulose, (2) da natureza do sistema enzimático empregado e dos (3) efeitos inibitórios dos produtos. Modelos que explicam a hidrólise enzimática da celulose e dos materiais lignocelulósica podem ser divididos em duas categorias: mecanísticos e empíricos. Para deduzir um modelo enzimático mecanístico é necessário conhecer as características estruturais da celulose e o modo de ação do complexo enzimático, como também devem ser examinadas as características cinéticas de sistemas heterogêneos celulose-celulase tais como: transferência de massa, adsorção e dessorção da enzima, reação na superfície e produtos inibitórios.

Extensos estudos da cinética da hidrólise da celulose foram realizados ao longo dos últimos 50 anos para avaliar os possíveis mecanismos de ação das celulasas (BELDMAN *et al.*, 1988) e para desenvolvimento de modelos cinéticos, os quais podem ser usados para prever a taxa de hidrólise de um determinado composto (MATSUMO *et al.*, 1984). Novos estudos têm dado origem a distintos modelos mecanísticos, cada um dos quais é capaz de simular uma parte da sacarificação no transcorrer do tempo para um determinado substrato com condições definidas. Os modelos diferem entre si nas hipóteses formuladas em relação à composição das enzimas celulasas, à complexidade do substrato, à inibição pelo produto e à estabilidade da enzima. No entanto, embora muitos estudos cinéticos tenham sido realizados, o mecanismo completo da ação da celulase não se conhece ainda. A maior parte de modelos

mecanísticos são modelos de Michaelis-Menten com inibição (HOLTZAPPLE; CARAM; HUMPHREY, 1984), com mudanças na adsorção de enzima e desativação térmica da enzima (GUSAKOV; SINITSYN, 1992). Modelos semi-empíricos foram desenvolvidos com base na suposição de que a reação enzimática entre a celulose e a celulase poderia ser descrita pela soma de reações de pseudo-primeira ordem (NIDETZKY; STEINER, 1993; SATTLER *et al.*, 1989). No entanto os modelos não conseguiram prever a digestibilidade dos tipos de biomassa estudados devido à complexidade da enzima, às características estruturais dos materiais lignocelulósicos, às mudanças observadas na adsorção da enzima no substrato com o transcorrer do tempo e à inibição da enzima pelos produtos finais. A Figura 2.9 representa como a hidrólise enzimática da celulose se processa.

Figura 2.9 - Representação esquemática da hidrólise enzimática da celulose. C: regiões cristalinas, R: grupos terminais redutores, NR: grupos terminais não-redutores, CBH I e II: exo-glucanases, EG: endo-glucanase (Teeri, 1997).

2.6.2.1 Modelos cinéticos da hidrólise enzimática da celulose

Muitos estudos da cinética da hidrólise da celulose têm sido realizados, mas a compreensão das interações dinâmicas da interface e a influência destas interações sobre a reação de cinética ainda permanecem inconclusivas e limitadas. Vários modelos cinéticos têm sido satisfatórios quando se trata de prever taxas iniciais das reações de hidrólise da celulose. Dentre os modelos propostos, o mais difundido e mais simples é o de Michaelis-Menten, que foi originalmente desenvolvido para um sistema de reações homogêneas. Entretanto, ao se considerar a hidrólise enzimática de celulose, este modelo não representa o sistema de maneira real, uma vez que considera que a hidrólise de bagaço é heterogênea e não considera as múltiplas reações que podem ocorrer no meio reacional. Se o objetivo é prever a

produção de açúcares redutores durante tempos de duração longos, há discrepâncias, principalmente devido à evolução da reação causada pelas mudanças de estrutura do substrato e a perda da atividade enzimática (GAN; ALLEN; TAYLOR, 2003). A isoterma de Langmuir tem sido largamente aplicada nos modelos matemáticos de hidrólise enzimática (KADAM; RYDHOLM; McMILLAN, 2004) para descrever o fenômeno de adsorção das celulasas, tanto na celulose como na lignina. Este modelo (como pode ser visto abaixo) relaciona a concentração de enzima adsorvida com a livre ou total e são parâmetros do modelo a concentração máxima de enzima adsorvida ($E_{m\acute{a}x}$) e a constante de adsorção (K_{AD}).

$$E_{AD} = \frac{E_{m\acute{a}x}E_F S}{K_{AD} + E_F}$$

Além disso, alguns pesquisadores relatam que a reatividade do substrato diminui em uma proporção maior que a da atividade enzimática (ZHANG; WOLFGAN; WILSON, 1999). As celulasas sofrem inibição por diversos compostos, tanto provenientes da etapa de pré-tratamento quanto dos produtos formados durante a etapa hidrolítica. Lee e Fan (1983) propuseram a adição de um termo de reatividade do substrato no modelo cinético considerando que com a evolução da reação a reatividade diminua. O modelo para a reatividade proposto está descrito a seguir, onde ϕ é a reatividade do substrato (adimensional), X é a conversão, S^e é o substrato hidrolisável e n um parâmetro relacionado com as transformações estruturais do substrato.

$$\phi = \frac{S^e}{S} = 1 - X^n = 1 - \left(\frac{S_0 - S}{S_0} \right)^n$$

É importante que uma representação matemática de uma reação cinética leve em consideração informações a respeito do sistema catalítico da enzima a fim de abranger todos os aspectos da reação, mas também é essencial que não seja demasiadamente complexa (GAN; ALLEN; TAYLOR, 2003). Fatores como inibição por produto, transferência de massa, adsorção da enzima pelo material, desativação da enzima e características da biomassa podem ser considerados.

Segundo Bansal et al. (2009) os modelos matemáticos para a hidrólise enzimática da celulose podem ser divididos em quatro classes, modelos empíricos, modelos baseados na cinética de Michaelis-Menten, modelos de adsorção e modelos para substrato solúvel.

As reações descontínuas de hidrólise enzimática são caracterizadas por uma fase logarítmica inicial associada com a rápida liberação de açúcares solúveis. Esta fase é seguida por um decrescimento na hidrólise da celulose. Os dados cinéticos baseados nas taxas iniciais de hidrólise tendem a se conformar ao modelo clássico de Michaelis-Menten. No entanto, tem sido debatido (GAN; ALLEN; TAYLOR, 2003) que durante a fase inicial de reação nem a taxa de adsorção da enzima ou a taxa de transferência de massa limitam a taxa de reação e que o número total de sítios de ligação disponíveis no substrato permanece aproximadamente constante acarretando uma relação substrato/enzima elevada. Dessa forma, os modelos baseados em taxas iniciais de reação não podem ser aplicados para descrever a reação de hidrólise como um todo, pois não consideram as alterações da estrutura da celulose ao longo da reação, além disso, ignoram a dinâmica natural de mudança da interação enzima-substrato (GAN; ALLEN; TAYLOR, 2003). A utilização da cinética de Michaelis-Menten nos modelos cinéticos pode ser aplicável somente quando a concentração de substrato não for superior a aproximadamente 5 % de sólidos (ZHENG et al., 2009).

Entre os modelos encontrados na literatura para descrever a cinética de hidrólise enzimática podem ser citados o de Ghose e Das (1971), que consideraram uma expressão cinética de primeira ordem para descrever a hidrólise da casca de arroz. Além deste, Dwivedi e Ghose (1979) estudaram a hidrólise do bagaço de cana com pré-tratamento alcalino e concluíram que os dados seguiram um modelo cinético de Michaelis-Menten com inibição competitiva. Outro modelo é o HCH-1, um dos mais complexos desenvolvidos para hidrólise de material lignocelulósico, proposto por Holtzaple; Caram e Humphrey (1984) aplicado à palha de milho. Este modelo considera o mecanismo de Michaelis-Menten e inibição não-competitiva por celobiose e glicose. Os modelos que levam em consideração o mecanismo de inibição competitiva tem sido os mais utilizados nos trabalho recentes de modelagem (KADAM; RYDHOLM; McMILLAN, 2004). Kadam; Rydholm e McMillan (2004) mostraram que o modelo com inibição competitiva por celobiose, glicose e xilose ajustou muito bem os dados experimentais de hidrólise enzimática de *corn stover*.

2.7 A Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) – Lorena/SP

A extinta Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena (FTI) em Lorena-SP operou uma planta piloto de etanol amiláceo e realizou pesquisas na área de conversão de biomassa e etanol celulósico entre os anos 1970s e 1980s (FERRARA; KLING, 1984; KLING et al., 1987). Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram originados das pesquisas

realizadas na FTI em Lorena e aplicados ao ajuste de parâmetros cinéticos das reações de explosão a vapor, hidrólise enzimática e fermentação de xilose. O pré-tratamento também contou com os dados de Silva (1995), um trabalho de doutorado onde os ensaios também foram realizados em Lorena. Atualmente está disponível para consulta na internet parte das pesquisas realizadas na FTI em Lorena, o nome do projeto que fez a catalogação dos projetos da FTI é Projeto Memória e o seu sítio de acesso é www.eel.usp.br/biblioteca/. A seguir são apresentados alguns trabalhos realizados pela FTI – Lorena, os quais também serviram de base para este trabalho de dissertação.

Figura 2.10 - Mecanismo da hidrólise enzimática e indicação da inibição dos produtos da reação nas taxas de hidrólise. Enzimas envolvidas em r_1 : endo- β -1,4-glucanase (EC 3.2.1.4) e exo- β -1,4-celobiohidrolase (CBH) (EC 3.2.1.91). Enzimas envolvidas em r_2 : exo- β -1,4-celobiohidrolase (CBH) (EC 3.2.1.91) e exo- β -1,4-glucanoglicohidrolase (EC 3.2.1.74). Enzima envolvida em r_3 : β -glicosidase ou celobiase (EC 3.2.1.21) (KADAM; RYDHOLM; McMILLAN, 2004).

Carvalho e Schwan (1984) estudaram a sacarificação enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor conduzida em regime de batelada e batelada alimentada, os hidrolisados obtidos foram fermentados obtendo-se rendimentos em etanol entre 86% e 92%. Os autores utilizaram celulase da BioBrás S/A e β -glicosidase da Novozymes e bagaço de cana pré-tratado a 200°C por 5 min. A sacarificação foi conduzida sob relação sólido/líquido de 7,4%, relação E/S 25 FPU/g bagaço (base seca), relação celulase/ β -glicosidase 1/0,2. Nos ensaios batelada alimentada, o substrato foi adicionado juntamente com mais enzima para que fossem mantidas as relações E/S e celulase/ β -glicosidase. A fermentação foi realizada com fermento prensado comercial a 2% e 28°C. Apesar da elevada concentração de glicose alcançada no sistema batelada alimentada, o rendimento foi de 52% contra 62% do batelada.

Magalhães e Carvalho (1984a) estudaram o efeito de diferentes relações enzima/substrato na hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor e revificaram que é possível hidrolisar 95% da celulose obtendo-se rendimento de 79% em glicose. Neste estudo os autores mantiveram a relação celulase/ β -glicosidase constante. A celulase ensaiada foi obtida de *Trichoderma reesei* (BioBrás S/A). A β -glicosidase foi cedida pela Novozymes. A relação E/S ótima para 72 h de hidrólise foi considerada igual a 20 FPU/g. No entanto, os autores concluíram que a melhor relação enzima/substrato é uma função não somente dos rendimentos de hidrólise com também do custo da enzima, assim indicam como necessária a realização de avaliação econômica do processo para que se encontre condições otimizadas.

Schwan e Carvalho (1984) avaliaram as condições de fermentação de hidrolisado enzimático de bagaço de cana-de-açúcar. Foram estudados o pH inicial, a concentração de inóculo, a adição de nutrientes e temperatura. Não foram observadas diferenças significativas quanto à velocidade de fermentação e rendimento alcoólico pela adição de N, P, K e Mg. O pH que forneceu maior rendimento e velocidade de fermentação foi igual a 5,5. Os melhores valores de inóculo e temperatura foram 1,5% e 30°C, respectivamente, fornecendo 90% de rendimento em 5 h de fermentação. Foi utilizado bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor a 190°C por 15 min. Variou-se a temperatura entre 25 e 40°C e verificou-se que a perda da viabilidade celular aumenta significativamente com a elevação da temperatura. Em todos os ensaios de fermentação efetuados, com e sem adição de nutrientes, os rendimentos alcoólicos ficaram em torno de 90%.

Segundo os autores Carvalho Neto et al. (1987) a associação dos processos de sacarificação e fermentação minimiza o problema de inibição das enzimas pela glicose devido a transformação deste açúcar em etanol, tendo este último um efeito inibidor menor que o da glicose, em concentrações equivalentes. Com isso diversos estudos têm avaliado a sacarificação e fermentação simultâneas (SSF), que é conduzida no mesmo reator, para materiais lignocelulósicos pré-tratados. No entanto, um dos obstáculos que ocorre no processo SSF é a diferença entre as temperaturas ótimas dos processos acoplados. Como a sacarificação tem temperatura ótima igual a 50°C e a fermentação a 30°C Carvalho Neto et al. (1987) propuseram a condução destes processos em vasos separados, porém interligados, assim as reações são realizadas em suas temperaturas ótimas. Este processo foi chamado de sacarificação e fermentação associadas (SFA). Os autores utilizaram bagaço de cana explodido a 190°C por 15 min, celulase BioBrás e β -glicosidase Novozymes, levedura *S. cerevisiae* ATCC 4132 e obtiveram rendimentos de sacarificação de 64%.

2.8 Reatores para a Hidrólise Enzimática de Biomassa

2.8.1 Tanques Agitados (CSTRs)

A maior parte dos sistemas reacionais utilizados para a hidrólise enzimática da celulose faz uso de reatores tipo tanque agitado (CSTRs) sob condições controladas de pH, temperatura e agitação (NGUYEN, 1998). Uma agitação adequada é necessária para manter uniforme a transferência de calor e de massa, no entanto uma agitação vigorosa pode desnaturar as enzimas devido ao efeito do cisalhamento. Além disso, a homogeneização de suspensões de sólidos pode requerer agitadores de potência elevada o que pode afetar os custos operacionais do processo. Por exemplo, para uma planta que processe 2000 t (base seca)/dia de material lignocelulósico o custo de capital da etapa de hidrólise e fermentação simultâneas, utilizando reatores CSTR em série, foi estimado em 16% do capital fixo de investimento (HINMAN et al., 1992). No entanto, dependendo do grau de conversão da celulose e da concentração de lignina no material lignocelulósico a concentração de sólidos insolúveis no reator de hidrólise pode gradualmente decrescer de aproximadamente 12 % para somente 4 % até o final da reação. Dessa forma em um sistema reacional com reatores CSTR em série é possível reduzir a potência necessária para os agitadores e conseqüentemente, pois os últimos reatores da série consumirão menos energia para a agitação, e assim diminuir os custos de investimento e (NGUYEN, 1998).

2.8.2 Reatores Tubulares (PFRs)

Reatores tubulares de fluxo pistonado (PFRs) apresentam produtividade volumétrica maior que os reatores CSTR. Para os reatores de hidrólise enzimática este fato é traduzido em reatores menores, tempos curtos de reação e menor demanda por enzimas. Foi estimado que vinte reatores CSTR em série são necessários para alcançar a produtividade de um PFR (NGUYEN, 1998), no entanto a necessidade de homogeneização do meio reacional de hidrólise enzimática de biomassa, especialmente no início da reação quando a concentração de sólidos é elevada, tem sido um obstáculo para a viabilização dos reatores tubulares para este fim. Nguyen (1998) em sua patente propõe um sistema de quatro módulos de reatores tubulares em série dispostos na posição vertical para a hidrólise de materiais lignocelulósicos pré-tratados. Cada módulo pode ser composto por mais de um reator dependendo da capacidade da planta. O primeiro módulo é dotado de zonas de agitação contendo agitadores

posicionados na horizontal e dispostos de forma a garantir uma agitação periódica do meio reacional. Dependendo do tempo de retenção hidráulico e da altura do reator pode-se aumentar ou diminuir o número de zonas de agitação. Os demais módulos intermediários são equipados com sistemas de recirculação externa do meio o qual passa por trocadores de calor para o controle de temperatura. Tipicamente, o volume de cada reator tubular proposto por Nguyen (1998) pode ser chegar a 2000 m^3 e o tempo de retenção hidráulico a 24 h. A relação altura/diâmetro deve estar preferencialmente entre 4 e 5 (NGUYEN, 1998).

Nguyen (1998) propõe que a concentração de material lignocelulósico inicial ideal para a operação do sistema está entre 15 e 20 % (m/m). Reatores tubulares verticais (reator Kamyr) têm sido utilizados na produção contínua de celulose pelo processo kraft de polpação e diversas melhorias tem sido propostas e patenteadas para a melhoria da operabilidade e do desempenho desses reatores (PROUGH et al., 1995).

Carvalho Neto (1988) propôs a utilização de reatores tubulares para a hidrólise enzimática de bagaço de cana onde o bagaço se constituía em um leito fixo no interior do reator enquanto que a solução aquosa contendo enzimas passava através do leito hidrolisando a celulose e ao mesmo tempo removendo os produtos da reação. Este sistema foi associado a um fermentador contínuo, assim neste sistema a há um reciclo constante da fase líquida entre os dois vasos reacionais. Desse modo, a solução contendo enzimas e açúcares formados é continuamente transferida para o fermentador onde a glicose é convertida em etanol, em seguida a solução retorna para o reator de hidrólise fechando o ciclo. O sistema de hidrólise e fermentação simultâneas proposto por Carvalho Neto (1988) é operado em bateladas, no entanto Ramya et al. (2008) propôs um reator tubular com leito fixo de material lignocelulósicos operando de forma continua. Neste sistema o reator é dividido em duas partes, a inferior que contém a biomassa saturada de celulase adsorvida e a superior é alimentada continuamente com substrato para a hidrólise. Água é bombeada através do leito fixo de bagaço no sentido ascendente permitindo a reação de hidrólise.

2.8.3 Sistema de Reatores CSTR-PFR

Uma unidade para a produção de 200 L/d de etanol anidro a partir de palha de arroz e bagaço de cana-de-açúcar foi projetada e operada por empresas japonesas nos anos de 1980s (MORYIAMA, 1987). A unidade operou de Maio de 1984 a Novembro de 1987. Foram testados dois sistemas para a hidrólise enzimática, um contínuo contendo módulos de reatores tipo tanque agitado (CSTR) e tubular (PFR) para baixas concentrações de bagaço e outro

descontínuo contendo um módulo de STR para altas concentrações. O PFR é favorável do ponto de vista de tempo de residência permitindo reatores menores, mas o STR é vantajoso do ponto de vista da uniformidade das condições reacionais, como temperatura, pH e concentração. Logo, para o sistema contínuo, o autor utilizou o CSTR para obter condições uniformes de reação durante o estágio inicial da reação e o PFR no estágio final para obter altas conversões. Operando com 38 h no CSTR e 38 h no PFR com 5,2% de sólidos o sistema contínuo forneceu 79% de conversão da celulose no primeiro reator (CSTR) e 89% no segundo (PFR).

No sistema batelada em que maiores concentrações de bagaço foram utilizadas a suspensão de material pré-tratado é alimentada no STR de 10 m³ e o pH é ajustado para 5,0-5,5. A concentração inicial de sólidos no reator foi de 12,2% e a reação foi conduzida a 40-50°C, pH 5,0 por 24-48 h com 122 U/mL CMCase obtendo conversão de 79,4%. Os resultados alcançados por MORYIAMA (1987) mostraram que do ponto de vista da sedimentação de sólidos insolúveis e esterilização das linhas antes da operação, o PFR horizontal é mais adequado que o vertical.

Figura 2.11: Sistema reacional contando com um reator CSTR em série com dois reatores tubulares, um na posição horizontal e outro na vertical para a sacarificação enzimática com baixa relação sólido/líquido de materiais lignocelulósicos pré-tratados segundo Moryiama (1987).

2.8.4 Reatores com Membrana

Tentando reduzir o efeito inibidor dos produtos intermediários e finais da hidrólise sobre as celulasas e β -glicosidasas reatores acoplados com sistemas de separação contínua de açúcares têm sido desenvolvidos. O trabalho de Gan; Allen e Taylor (2002) mostra como a produtividade do reator pode ser incrementada em um processo envolvendo reação e separação simultâneas utilizando um reator de membrana. Diferentes estratégias de operação, batelada, batelada alimentada e contínuo foram investigadas com remoção intermitente ou simultânea de produtos para reduzir a inibição das celulasas. A remoção do produto da reação reduz a inibição e aumenta a concentração ativa de enzima no meio reacional aumentando a velocidade da reação.

Gan; Allen e Taylor (2002) operaram um reator de 2,5 L equipado com uma membrana de ultra filtração plana Amicon Polisulfonada de *cut-off* igual a 10 kDa instalada na base do reator. O efeito de alguns fatores como a inibição da celulase e as mudanças da estrutura do substrato na taxa de reação e na conversão final de processos batelada tem sido crucial para a efetivação do sistema contínuo. Além disso, para reduzir os custos com enzimas a recuperação destas é indispensável, mas dois problemas dificultam a aplicação de membranas de ultra filtração para este fim. O primeiro é a multiplicidade da celulase, uma vez que é constituída por três principais enzimas e cada uma delas tem afinidade diferente pelo substrato com diferentes estabilidades frente à temperatura e cisalhamento. Assim, a composição da enzima recuperada é diferente da enzima inicial. O segundo e principal problema é operacional e está relacionado com a variedade de sólidos insolúveis presentes no meio reacional, o que torna difícil separar as enzimas.

2.8.5 Outros Sistemas Reacionais

Tolan; White e Tomashek (2007) publicaram uma patente descrevendo um método de fixação das β -glicosidasas às fibras como forma de reaproveitar estas enzimas e um sistema reacional contínuo em dois estágios. As fibras não hidrolisadas são separadas do hidrolisado do primeiro reator por filtração, estas fibras contém as enzimas adsorvidas, inclusive β -glicosidasas, as quais são responsáveis pela hidrólise no segundo reator. O fluxo ascendente nos reatores tem a função de não permitir a sedimentação dos sólidos como fibras não hidrolisadas. O fluxo ascendente tem velocidade baixa o suficiente para permitir a sedimentação de sólidos, assim a fase aquosa atravessa o reator em um tempo menor que as

fibras não hidrolisadas. Os sólidos não hidrolisados são arrastados para fora do reator juntamente com a fase aquosa (hidrolisado) que é separado por microfiltração. Se a conversão no segundo reator não atingir os valores desejados, então, outros estágios podem ser adicionados, ou seja, o produto de topo do segundo reator passa por outra filtração separando o hidrolisado das fibras não hidrolisadas, estas fibras alimentam um terceiro reator onde são re-suspensas com água. O número de estágios deve ser no máximo igual a cinco, mas preferencialmente dois.

Neste estudo Tolan; White e Tomashek (2007) simularam uma planta para processar 91 t/h de palha de trigo. O reator de primeiro estágio é de fluxo ascendente não agitado com diâmetro e altura iguais 18,3 m e volume de aproximadamente 4800 m³. O reator é alimentado pelo fundo e é provido de fundo cônico para facilitar a remoção de sólidos pesados por bombeamento. A fase aquosa e as fibras não hidrolisadas ascendem o tanque com uma taxa menor que o líquido, os sólidos pesados sedimentam. O tempo de residência nos reatores é de 72 h e a concentração de sólidos no meio reacional se mantém em 12% (m/m). A conversão da celulose é aproximadamente igual a 95%.

2.9 Fermentação de Pentoses

2.9.1 Metabolismo da Xilose em Leveduras

A utilização de xilose por leveduras é possível graças a capacidade que alguns destes microrganismos apresentam de sintetizar as enzimas xilose redutase e xilitol desidrogenase. Na Figura 2.12 é mostrado um esquema proposto por Hahn-Hagerdal et al. (1994) que representa a principal via metabólica envolvida na fermentação de xilose por leveduras.

Uma vez no interior da célula, a xilose passa por duas reações de oxi-redução sendo convertida a xilitol e em seguida a xilulose, a qual sofre uma fosforilação para xilulose 5-fosfato. A conversão de xilose a xilitol é feita pela enzima xilose redutase (XR), que é a primeira enzima desta via metabólica, sendo esta reação dependente da coenzima NADH ou NADPH (JEFFRIES, 1983). O xilitol formado pode então ser excretado ao meio ou ser oxidado à xilulose pela enzima xilitol desidrogenase, com a participação de NAD⁺ como coenzima (SLININGER et al., 1987). A xilulose produzida é fosforilada pela enzima xilulose quinase, formando xilulose 5-fosfato, que é metabolizada na via das fosfopentoses (WEBB; LEE, 1992). Os metabólitos resultantes da via das fosfopentoses, frutose-6P e gliceraldeido-

3P, são metabolizados na glicólise (via Embden Meyerhof Pamas – EMP) sendo levados a piruvato, o qual pode ser oxidado pelo Ciclo dos Ácidos Tricarboxílicos, recuperando as coenzimas através da cadeia respiratória, ou ser fermentado a etanol, pela ação das enzimas piruvato descarboxilase e álcool desidrogenase, sendo neste processo, reoxidado o NADH resultante da oxidação do gliceraldeído 3P.

2.9.2 Microgarnismos Produtores de Etanol a Partir de Pentoses

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é o microrganismo mais frequentemente utilizado na produção industrial de etanol devido a sua capacidade de crescimento em meio de alta concentração de açúcar e seu alto rendimento em etanol (MILLATI; EDEBO; TAHERZADEH, 2004). Entretanto, esta levedura é capaz de fermentar apenas hexoses, sendo incapaz de produzir etanol a partir de pentoses, como a xilose. Com o interesse na utilização da fração hemicelulósica dos materiais lignocelulósicos como fonte de matéria prima para processos fermentativos, surge a necessidade do estudo de microrganismos que sejam capazes de assimilar as pentoses, como, por exemplo, as leveduras dos gêneros *Candida*, *Pichia*, *Schizosaccharomyces*, *Kluyveromyces* e *Pachysole*. Os microrganismos que se destacam devido aos altos rendimentos e produtividades razoáveis de etanol são *Candida shehatae*, *Pichia stipitis* e *Fusarium oxysporum* (HAHN-HAGERDAL et al., 1994).

Uma alternativa para a produção de etanol a partir de pentoses é a utilização de microrganismos recombinantes, os quais vêm sendo largamente estudados (DUMSDAY et al., 1997). Existem duas linhas de pesquisa principais para a obtenção de microrganismos recombinantes, a primeira visa à modificação do metabolismo dos tradicionais microrganismos produtores de etanol, como *S. cerevisiae* e *Z. mobilis*, para permitir que estes fermentem xilose e arabinose. A segunda visa introduzir genes para a produção de etanol em microrganismos que tenham a capacidade de metabolizar pentoses, como a *Escherichia coli*, *Klebsiella oxytoca* e *Erwinia* (SAHA, 2003). Embora a eficiência dos microrganismos recombinantes seja grande, muitas vezes seu uso em processos industriais não é viável visto que estes, geralmente, não são suficientemente estáveis e em muitos casos dependem de meios de cultura complexos (DUMSDAY et al., 1997). Desta forma, leveduras como a *Pichia stipitis* mostram-se interessantes industrialmente por fermentar xilose rapidamente com alto rendimento na produção de etanol e aparentemente baixa produção de xilitol. Além disso, *Pichia stipitis* praticamente não requer a adição de vitaminas para a fermentação de xilose e é capaz de fermentar uma grande variedade de açúcares incluindo celobiose (NIGAM, 2001).

Figura 2.12 – Via metabólica utilizada na fermentação de xilose por leveduras (HAHN-HAGERDAL et al., 1994).

ROBERTO et al. (1991) comparou o desempenho de quatro leveduras frente a diferentes concentrações de xilose em hidrolisado de bagaço de cana, as quais foram *Candida utilis*, *Pichia stipitis*, *Pachysolen tannophilus* e *Candida tropicalis*. Dentre todas, *P. stipitis* apresentou maior eficiência na conversão de xilose em etanol, cerca de 0,38 g etanol/g xilose.

2.9.3 Fatores que Influenciam a Fermentação

A bioconversão de pentoses em etanol é um processo complexo influenciado por vários fatores como, por exemplo, condições de cultivo, tipo de meio de fermentação, cepa

utilizada, aeração e agitação, pH, entre outros. Segundo du-Preez (1994) o rendimento em etanol pela levedura *Pichia stipitis* CBS 7126 foi fortemente afetado por variações de pH entre 2,5 e 6,5, sendo o pH ótimo entre 4,0 e 5,5. Em geral a temperatura ótima para *P. stipitis* e *Candida* está entre 30 e 32°C, embora esta faixa possa variar dependendo da cepa, do tipo e concentração de substrato (DU-PREEZ, 1994). Roberto et al. (1991) mostrou que a concentração de substrato tem grande influência no rendimento da fermentação de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana por *P. stipitis* CBS 5773. Concentrações de xilose de até 100 g/L não alteraram significativamente o valor de $Y_{p/s}$ igual a 0,38 g/g, entretanto, quando concentrações iniciais de xilose próximas a 150 g/L foram utilizadas foi observado o valor de 0,27 g/g.

A tolerância das leveduras ao etanol é um parâmetro que pode variar muito entre as cepas sendo muito influenciada pelas condições de cultivo e especialmente pela temperatura. O efeito inibidor do etanol tem sido atribuído a fatores como o acúmulo de acetaldeído e acetato nas células, a alterações nas membranas celulares e em alguns casos ao efeito sobre osmose celular (HAHN-HAGERDAL et al., 1994), sendo consideradas as alterações na estrutura da membrana celular e nos mecanismos de transporte os principais efeitos do etanol. Em geral, o efeito do etanol parece ser mais pronunciado sobre o crescimento celular das leveduras do que a formação de produto (DU-PREEZ; DRIESSEL; PRIOR, 1989). Hahn-Hagerdal et al. (1994) observaram que quando xilose foi assimilada por *Pichia stipitis* CBS 7126 a 30°C o crescimento foi inibido por concentrações de etanol entre 32 e 34 g/L, sendo que em cultivo a 25°C a tolerância aumentou para 65 g/L.

Taniguchi et al. (1997) reportou que a fermentação de xilose depende fortemente do nível de oxigenação, sendo que em cultivo anaeróbio, *Pichia stipitis* CBS 5773 consumiu quantidade insignificante de xilose não sendo capaz de produzir etanol. Por outro lado, níveis excessivos de aeração reduzem o rendimento devido a oxidação do produto ou ao crescimento celular, sendo assim, o controle da aeração é fundamental para atingir elevadas conversões. Roberto et al. (1994) avaliou o efeito da taxa de aeração na fermentação de xilose por *Pichia stipitis* CBS 5773 e observou que nas condições mais elevadas de aeração estudadas houve maior conversão de substrato em células ($Y_{x/s} = 0,50$ g/g) e a menor conversão em etanol ($Y_{p/s} = 0,13$ g/g) e nas condições de menor aeração ocorreu a menor conversão em células ($Y_{x/s} = 0,01$ g/g), apesar disso, a maior conversão em produto assim como a maior produtividade ocorreram em uma condição intermediária de aeração.

2.10 Cinética de Processos Fermentativos

A cinética da fermentação alcoólica é um assunto altamente estudado e pesquisado nos centros de pesquisa especializados, tendo em vista seu potencial industrial e econômico (LIMA; MARCONDES, 2002). O objetivo básico do estudo da cinética de processos microbianos é quantificar a taxa de crescimento celular, consumo de substrato, formação de produtos e demais parâmetros relacionados. Os modelos cinéticos normalmente usados em fermentações podem ser divididos em quatro tipos.

- Não-estruturados e não segregados, nos quais as células de microrganismos são consideradas como soluto;
- Estruturados e não segregados, onde as células são tratadas como seres individuais de múltiplos componentes, porém com composição média semelhante;
- Não-estruturados e segregados, onde as células são tratadas como seres individuais distintos, porém descritos por um único componente;
- Estruturados e segregados, onde as células de microrganismos são consideradas como indivíduos distintos e formados por múltiplos componentes (BAILEY; OLLIS, 1986).

A complexidade da descrição cinética que é requerida e apropriada depende das situações físicas e da aplicação pretendida. Não é possível ou praticável a formulação de um modelo que inclua todas as características e detalhes celulares. O modelo deve ser formulado a partir de algumas aproximações (STREMEL, 2001). O tipo de modelo mais encontrado na literatura para descrever a fermentação alcoólica é do tipo não-estruturado e não-segregado. A equação mais simples e popular para descrever o crescimento microbiano é a equação de Monod, que assume a presença de substrato como limitante para o crescimento.

Sabe-se que a equação de Monod só é aplicável onde a presença de produtos metabólicos tóxicos não acontece (LUONG, 1985). Porém, constatou-se que além da limitação pelo substrato, há também efeitos inibidores na cinética da fermentação. Na fermentação alcoólica o rendimento de biomassa com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* diminui de 0,156 para 0,026, com o aumento da concentração de etanol de 0 para 107 g/L, indicando uma relação entre o rendimento da biomassa e a inibição pelo produto (THATIPALAMA; ROHANI; HILL, 1992). O efeito inibidor do etanol deve apresentar um termo de descrição cinética não competitiva à atividade de fermentação das células (AIBA;

SHODA; NAGATANI, 1968). Para *Saccharomyces cerevisiae* o etanol começa a ter efeito inibitório na taxa de crescimento celular acima de 15 g/L.

2.11 Simulação de Processos

A modelagem matemática de processos enzimáticos e fermentativos pode ser definida como a tentativa de representar, por equações matemáticas, os balanços de massa para cada componente nos biorreatores, associados às complexas transformações bioquímicas que ocorrem no processo e às velocidades com que essas transformações se processam (SCHMIDELL et al., 2001).

Uma vez obtido um modelo matemático, é necessário verificar se o comportamento de tal modelo equivale ao do sistema real e quais são os limites de validade. A fim de avaliar o desempenho de um modelo, é necessário simulá-lo, ou seja, é necessário resolver as equações que compõem o modelo. Na maioria dos casos, obter uma solução analítica é impossível e, portanto, resolve-se a equação diferencial, de forma aproximada, por métodos numéricos (AGUIRRE, 2004). Os métodos de Runge-Kutta são muito utilizados para a integração de sistemas de equações diferenciais ordinárias devido a sua simplicidade, alta precisão e versatilidade de aplicações.

Em problemas de validação, a questão chave é tentar determinar se um dado modelo é válido ou não e se ele incorpora as características requeridas. Comparar a simulação do modelo obtido com dados medidos é provavelmente a forma mais usual de se validar um modelo. Neste caso, deseja-se saber se o modelo reproduz ao longo do tempo os dados observados. Sem dúvida, esse procedimento é importante e, em muitas aplicações, não é trivial obter um modelo cuja simulação se aproxime das observações. Por ser relativamente simples, tal procedimento é muito comum (AGUIRRE, 2004).

2.12 Considerações Econômicas na Produção de Etanol de Biomassa

O Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) e o Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos da América têm contribuído fortemente para o desenvolvimento do processo de obtenção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos. Aden et al. (2002) mostrou que os custos com matéria prima (*corn stover*) e pré-tratamento (ácido diluído) são os mais representativos para a instalação de uma unidade industrial de conversão de biomassa a etanol (Figura 2.12).

Figura 2.13: Contribuição detalhada dos custos relacionados com a produção de etanol de *corn stover* (resíduos celulósicos do milho) para uma planta de 2000 t/d base seca (ADEN et al., 2002).

2.13 Avaliação Econômica de Projetos

Tão importante quanto a avaliação técnica, a análise econômica é um dos pilares fundamentais do desenvolvimento de um projeto, seja da indústria química ou de qualquer outra atividade (ERWIN, 2001). É ela quem determina se o projeto deve ser executado, abandonado ou postergado.

Ainda que as informações disponíveis do processo não sejam completas para se fazer uma avaliação de grande precisão, é fundamental que se faça uma avaliação econômica preliminar com os dados existentes, a fim de averiguar se o projeto é interessante do ponto de vista do negócio. Um projeto é dito economicamente viável quando ele é mais rentável do que projetos concorrentes, e é dito financeiramente viável quando a diretoria da organização pode levantar fundos para a sua execução (ERWIN, 2001). Ainda que os cálculos iniciais mostrem que um determinado projeto pode ser extremamente rentável, é necessário avaliar também se os custos para sua execução estão dentro do permitido para os padrões financeiros da organização. Em caso negativo, são duas as opções: ou o projeto é abandonado, ou procura-se um parceiro financeiro para sua execução. A avaliação econômica de um projeto ocorre em várias etapas, sendo elas as seguintes (HALL, 1982).

- Preparação de um fluxograma de processo (ainda que simplificado);
- Cálculo dos balanços de massa e de energia;
- Dimensionamento dos equipamentos de maior impacto;
- Estimativa do custo de execução do empreendimento;
- Estimativa do custo de produção;
- Estimativa do preço de venda do produto do negócio;
- Estimativa do retorno do investimento.

2.13.1 Estimativa de Custos de Instalação

Para se estimar o custo completo de uma unidade fabril Guthrie (1969) propõe um método chamado de Análise do Fator de Custo. Dentro dessa estratégia, os equipamentos de maior impacto da instalação se tornam o que será chamado de módulos de equipamentos. Os custos de cada um dos módulos de equipamentos devem ser fatorados, de forma a incluir cada um dos seguintes aspectos.

- Tubulações;
- Bases civis;
- Estruturas metálicas;
- Instrumentação;
- Parte elétrica;
- Isolamento térmico;
- Pintura;
- Mão-de-obra de montagem;
- Custos indiretos.

Métodos de fatorao dos custos apresentam uma preciso de cerca de $\pm 25\%$. Essa faixa de variao devida, principalmente, s incertezas presentes nos custos indiretos. Porm, de uma forma geral, em quase todas as estimativas de custos de projetos, esse o mtodo mais aceito (HALL, 1982).

Uma estimativa de custos de maior preciso chamada de estimativa de custos definitiva. o passo a seguir do mtodo de fatoramento de custos, e envolve determinar a quantidade de cada item, aliado a um dimensionamento detalhado de cada equipamento,

fornecendo erros de 10 a 15% (ERWIN, 2001). Para executar esse método, também seria necessário realizar cotações com os fornecedores dos equipamentos, bem como consultar profissionais especializados no dimensionamento de tubulações, malhas de instrumentação e layout elétrico, projeto civil, entre outros. Assim, a execução deste método está além dos objetivos dessa dissertação de mestrado.

Há ainda uma terceira estimativa, chamada de Estimativa de Projeto Detalhado, que tem uma precisão de 0% a 5%. Ela, por sua vez, envolve um projeto de engenharia detalhado, e pode ser executada depois que pelo menos metade do detalhamento final do projeto está concluída.

A Tabela 2.3 mostra alguns fatores típicos de instalação para equipamentos de processo utilizados em indústrias químicas. Os custos de instalação cobrem não somente a montagem do equipamento no campo, mas também dos seguintes itens.

- Fundações;
- Sistemas de bombeamento e isolamento;
- Malhas de instrumentação;
- Válvulas de controle;
- Utilidades;
- Sala de controle;
- Engenharia;
- Sistema de esgoto.

Tabela 2.3 - Fatores típicos de instalação típicos para equipamentos comuns nas indústrias químicas (o fator deve ser multiplicado pelo custo do equipamento). Adaptado de Erwin (2001).

Equipamento	Fator de instalação
Trocadores de calor casco e tubos	3.3
Reatores	5.3
Colunas de destilação	5.9
Vasos de estocagem	7.0
Bombas centrífugas	4.3

2.13.2 Custo dos Equipamentos

Conforme citado anteriormente, as estimativas de custos de investimento para plantas de processos químicos podem ser divididas em quatro classes.

- Avaliações superficiais;
- Estimativas baseadas em curvas de custo dos equipamentos;
- Estimativa pela cotação dos equipamentos;
- Estimativa pormenorizada.

Neste trabalho, será utilizado o segundo método. Porém, um pequeno descritivo será feito sobre cada um dos métodos, para sua melhor compreensão. A avaliação superficial é na maioria dos casos somente uma aproximação com base em instalações anteriores, sendo somente um dado de custo fixo por unidade de produto produzido. Por exemplo, termelétrica à base de carvão natural: US\$ 693/kW, planta para síntese de amônia: US\$ 57.750 por t/dia, refinaria de petróleo: US\$ 5.775 por barril/dia e unidade de alquilação: US\$ 2.310 por barril/dia. O objetivo dessas estimativas é fornecer avaliações rápidas, que não demandem grande precisão. Muitas suposições encontram-se implícitas nesses valores e, na prática, podem ocorrer erros de até 50%.

A estimativa via curva de custo baseia-se na utilização de um expoente para corrigir diferenças entre o dimensionamento de futuros equipamentos e aqueles anteriormente adquiridos de custo conhecido. Esses expoentes indicam que custos de processos similares de diferentes capacidades se relacionam conforme a equação Lang (GUTHRIE, 1969) que sugeriu um valor para X igual a 0,6.

$$Custo_2 = Custo_1 \left(\frac{Cap_2}{Cap_1} \right)^X$$

Esse método, se usado de forma cuidadosa e ajustado às condições locais, pode estimar custos com um erro de até 15%. Exceto para circunstâncias especiais, esse erro não deve ser maior do que 25% (ERWIN, 2001).

A estimativa pela cotação de equipamentos é baseada na aplicação de fatores às cotações recebidas dos fabricantes dos equipamentos. Estes fatores dependem do tipo e do tamanho dos equipamentos. Esse método, quando conduzido de forma eficiente, pode produzir estimativas com erro de no máximo 10%. A estimativa de custo pormenorizada é aquela que consome mais tempo na sua execução, e também é aquela que apresenta maiores dificuldades. Em compensação é aquela que apresenta maior precisão. Esse tipo de custeamento requer a preparação de fluxogramas detalhados, além de desenhos preliminares

da construção civil. Há também a necessidade das listas de equipamentos e materiais estarem completas, incluindo preços. Também se necessita estimar custos indiretos, tais como aluguel de guindastes, custo de ferramentas e supervisão, entre outros. Com tantos detalhes, essa categoria de estimativa de custos dificilmente produz resultados com mais que 5% de erro.

2.13.3 Lucro do Empreendimento

Existem diversos critérios de avaliação econômica descritos na literatura especializada e praticados nas empresas, e que são utilizados diferentemente de acordo com as circunstâncias. O critério adotado neste texto é o *Venture Profit*, criado por Happel (1975), aqui traduzido como Lucro do Empreendimento (LE). Trata-se de um lucro relativo que estima a vantagem de investir no processo industrial, sujeito a um risco comercial, em detrimento de outro investimento que oferece uma taxa de retorno garantida i [(\$/ano)/\$ investido], com risco zero.

O fluxo se inicia no “caixa” da empresa, do qual sai o montante I_{total} \$ investido na implantação e no início da operação do processo. Esse montante, estimado em fase de projeto preliminar, deve ser totalmente recuperado pela empresa ao final da vida útil das instalações. Uma vez em operação, o empreendimento deve gerar uma *Receita* R \$/ano, decorrente da venda do produto. Em que p \$/t é o preço de venda e $Prod$ t/a é a taxa de produção prevista.

$$R = pProd \text{ \$/a}$$

Simultaneamente a empresa incorre em custos diversos, dentre os quais o custo com matérias primas e insumos, C_{mp} . Com R e C_{mp} pode-se calcular a *Margem Bruta* (MB) que permite a primeira avaliação do potencial econômico do processo.

$$MB = R - C_{mp} \text{ \$/a}$$

Sendo $MB > 0$, o projeto pode prosseguir com o seu dimensionamento e a inclusão dos demais custos que, somados, resultam no *Custo Total* C_{total} \$/a. A diferença entre a Receita e o Custo Total é o *Lucro Bruto* (LB).

$$LB = R - C_{total} \text{ \$/a}$$

O Lucro Bruto não avalia definitivamente o desempenho do empreendimento, porque não retorna integralmente para o “caixa”. Em primeiro lugar, a empresa há que se ressarcir do valor investido nas instalações físicas que se deterioram durante a vida útil do processo. Isso corresponde ao *Investimento Direto* I_{direto} \$. A parcela deduzida contabilmente para essa finalidade é chamada de *Depreciação* D \$/a, em que $e = [(\$a)/\$ \text{ investido}]$ é a Taxa de Depreciação.

$$D = eI_{direto} \$/a$$

Entre as diferentes formas de depreciação adotadas, a mais simples é a depreciação linear, em que se considera $e = 1/n$, onde n é o número de anos previstos com vida útil do processo, de tal forma que, depois de n anos, o Investimento Direto já terá retornado integralmente ao “caixa” da empresa. O que resulta dessa dedução é o chamado *Lucro Líquido Antes do Imposto de Renda* (LA \$/a), que também não avalia definitivamente o desempenho do empreendimento, porque dele deve ser deduzido o *Imposto de Renda* (IR \$/a).

$$LA = LB - D \$/a$$

O valor da dedução do Imposto de Renda corresponde a uma *Taxa Anual de Imposto de Renda* $t [(\$a)/\$ \text{ investido}]$, aplicada sobre o *Lucro Tributável* ($LB - D_f$). Este, por sua vez, corresponde à diferença entre o Lucro Bruto e a *Depreciação Fiscal* (D_f), que é uma depreciação calculada com uma taxa $d [(\$a)/\$ \text{ investido}]$ estipulada por autoridades tributárias.

$$D_f = dI_{direto} \$/a$$

$$IR = t(LB - D_f) \$/a$$

Resulta, então, o *Lucro Líquido Depois do Imposto de Renda* (LD \$/a), que deve ser positivo, para que o investimento no processo seja rentável.

$$LD = LA - IR \$/a$$

Neste ponto se inicia a caracterização do Lucro do Empreendimento como um critério comparativo. Inicialmente, é deduzida, contabilmente, uma parcela equivalente ao que a empresa lucraria com um outro empreendimento que lhe garanta uma *Taxa de Retorno* $i [(\$/a)/\$ \text{ investido}]$ sobre o I_{total} que seria investido no processo. Essa parcela é denominada *Retorno sobre o Investimento Alternativo*.

$$RI = iI_{total} \$/a$$

Alguns valores típicos para a Taxa de Retorno sobre o Investimento Alternativo, para alguns tipos de indústrias, podem ser encontrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Valores típicos da taxa de retorno sobre o investimento (PERLINGEIRO, 2004).

Tipo de Indústria	$i [(\$/a)/\$ \text{ investido}]$
Papel e celulose, borracha.	0,08 – 0,10
Fibras sintéticas, produtos químicos, petróleo.	0,11 – 0,13
Produtos farmacêuticos, extração, mineração.	0,16 – 0,18

Resulta, então, o *Lucro Líquido Descontado o Retorno sobre o Investimento Alternativo (LL)*.

$$LL = LD - RI \$/a$$

Finalmente, há que se deduzir, contabilmente, uma parcela referente ao risco comercial, que a empresa entende correr com o empreendimento. Essa parcela é denominada *Compensação pelo Risco CR* $\$/a$, estimada aplicando ao I_{total} uma *Taxa de Risco* $h [(\$/a)/\$ \text{ investido}]$. Valores típicos para a Taxa de Risco encontram-se na Tabela 2.5.

$$CR = hI_{total} \$/a$$

Tabela 2.5 – Valores típicos para a Taxa de Risco (PERLINGEIRO, 2004).

Tipo de risco	h [($\$/a$)/ $\$$ investido]	Tipo de Projeto
Elevado	0,20 - 1,00	Projetos que compreendem grande novidade ou baseados em informações incertas sobre vendas, produtos e matérias-primas.
Razoável	0,10 - 0,20	Projetos um pouco fora do campo de atividade da empresa, ou produtos ou processos relativamente novos ainda não devidamente comprovados.
Médio	0,05 - 0,10	Projetos dentro do campo da atividade da empresa, porém com algumas novidades ou com informações indefinidas quanto ao mercado.
Bom	0,01 - 0,05	Expansão de atividades existentes num mercado conhecido.
Excelente	0,00 - 0,01	Redução de custos em processo existente, num ambiente estável.

As taxas i e h podem ser somadas gerando a *Taxa de Retorno com Risco* (i_m).

$$i_m = i + h [(\$/a)/\$ investido]$$

Podendo-se definir a *Taxa de Retorno sobre o Investimento com Risco* como:

$$RIR = i_m I_{total} \$/a$$

As parcelas RI e CR são retornadas ao “caixa” da empresa. O Lucro do Empreendimento (LE) vem a ser, então, o Lucro Bruto (LB), deduzidos a Depreciação (D), o Imposto de Renda (IR), o Retorno sobre o Investimento Alternativo (RI) e a Compensação pelo Risco (CR).

$$LE = LB - (D + IR + RI + CR) \$/a$$

Um valor positivo de LE significa que o investimento no processo, com uma taxa de risco h , deverá ser mais vantajoso do que o investimento alternativo que oferece uma taxa de retorno i e risco zero. Resta traduzir a equação do Lucro do Empreendimento (LE) para uma forma de uso direto a partir do resultado do dimensionamento do processo. A forma desejada é expressa pela equação seguinte (PERLINGEIRO, 2004).

$$LE = aR - b(C_{mp} + C_u) - cISBL \$/a$$

em que R é a Receita, C_{mp} é o custo com matérias-primas, C_u é o custo com utilidades e insumos e $ISBL$ corresponde ao investimento nos equipamentos. Os coeficientes a , b e c dependem dos detalhes de cada processo e da forma como são realizadas as estimativas econômicas. Perlingeiro (2004) mostra como se pode chegar à equação final do Lucro do Empreendimento a partir da sua equação geral por meio de uma série de correlações empíricas. Neste trabalho serão adotados os valores para os coeficientes a , b e c sugeridos por Perlingeiro (2004) e iguais a 0,48, 0,68 e 0,54, respectivamente.

3 OBJETIVOS

- Identificar os gargalos técnicos e econômicos da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço da cana-de-açúcar;
- Elucidar o impacto de diferentes configurações de processo nos custos de investimento e produção do etanol para diferentes capacidades produtivas;
- Realizar a modelagem cinética das reações de pré-tratamento por explosão a vapor do bagaço, hidrólise enzimática e fermentação da fração hemicelulósica;
- Avaliar as diferentes configurações de processo frente à metodologia do Lucro do Empreendimento avaliando o Preço Mínimo de Venda do Etanol;
- Fornecer subsídios para a escolha das configurações e etapas mais favoráveis para a viabilidade técnica e econômica da produção de etanol de bagaço de cana via hidrólise enzimática.

4 MODELAGEM CINÉTICA

4.1 Explosão a Vapor

Figura 4.1 - Fluxograma de blocos mostrando as principais etapas e produtos obtidos durante a conversão de bagaço de cana a etanol via sacarificação enzimática e fermentação não associadas.

A composição química do bagaço de cana utilizada nos estudos de modelagem e simulação foi obtida do trabalho de Oliveira (2008) e está apresentada na Tabela 4.1. Neste item estão apresentados os resultados da modelagem cinética das reações envolvendo a celulose, hemicelulose e lignina do bagaço durante o pré-tratamento por explosão a vapor. Os resultados foram utilizados para o dimensionamento do sistema reacional de explosão a vapor considerando processo contínuo conduzido em reatores tubulares de igual concepção ao Stake II System descrito na introdução desta dissertação. Foi realizado o projeto mecânico simplificado dos reatores para a determinação dos custos de investimento para cinco capacidades produtivas 100, 200, 500, 1000 e 2000 t/dia de bagaço de cana (base seca).

Tabela 4.1 - Composição mássica do bagaço de cana (OLIVEIRA, 2008).

Componente	Composição
Celulose	42,8 ± 0,3
Hemiceluloses	25,9 ± 0,3
Lignina	22,1 ± 0,2
Cinzas	1,4 ± 0,1
Extrativos	6,1 ± 0,1
Total	98,3

4.1.1 Hidrólise da Celulose

A hidrólise da celulose tem sido modelada com sucesso considerando-se reação homogênea e cinética de pseudo-primeira ordem por diversos autores para reações ácido-catalisadas ou não catalisadas (SAEMAN, 1945; GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2007). Segundo Ramos (2000) a degradação da celulose e hemiceluloses na explosão a vapor é um fenômeno essencialmente hidrolítico. Poucos trabalhos têm avaliado a cinética da hidrólise da celulose e hemiceluloses durante o pré-tratamento por explosão a vapor de materiais lignocelulósicos e são mais escassos os estudos aplicando bagaço de cana (KAAR, 1998).

Os modelos matemáticos para as reações químicas e bioquímicas são de extrema importância para o estudo dos fenômenos reacionais que muitas vezes não são entendidos pela simples observação dos dados experimentais (FOGLER, 2002). Além disso, o dimensionamento dos sistemas reacionais e a otimização dos mesmos só é possível por meio destes modelos cinéticos. A reação de degradação da celulose pode ser representada pelas Equações 4.1 a 4.3, como segue. Dentre os principais produtos gerados pela hidrólise da celulose estão os oligômeros compostos por dois ou mais resíduos de glicose, a glicose e o hidroximetil-furfural (HMF).

$$\frac{dC_c}{dt} = -kC_c \quad (4.2)$$

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (4.3)$$

Utilizando-se a equação de Arrhenius (FOGLER, 2002) para descrever a dependência da constante cinética com a temperatura e integrando a Equação 4.2 da concentração inicial de celulose no bagaço (ver Tabela 4.1) até um valor qualquer se obtém as curvas da Figura 4.2. Os parâmetros k_0 e E_a foram determinados por regressão não linear aplicando-se o método de Marquardt obtendo-se os valores conforme mostrados na Tabela 4.2. Para o ajuste dos parâmetros cinéticos foi utilizado um algoritmo desenvolvido por Constantinide e Mostoufi (1999) de regressão não linear o qual foi obtido a partir do sítio dos autores (<http://sol.rutgers.edu/~constant/>) e implementado no Matlab 7.0.

Figura 4.2 - Variação da concentração de celulose (relativa à massa de bagaço inicial) no bagaço de cana em função de tempo de pré-tratamento por explosão a vapor. Dados experimentais de Silva (1995).

Observa-se claramente que a combinação de temperaturas elevadas e longos tempos reacionais levam a uma diminuição considerável da concentração de celulose. Este fato não é favorável ao rendimento global do processo de produção de etanol, pois quanto maior a degradação da celulose menor será a quantidade de glicose potencial.

Na medida em que não se dispõe de uma medida precisa da estimativa do erro experimental, uma vez que não foram fornecidas repetições de um mesmo ensaio, a partir das

quais esta estimativa seria obtida, a aplicação do teste F foi modificada conforme Schmidell et al. (2001), calculando-se o erro experimental que, se existente, garante que o modelo ajustado representa adequadamente os dados experimentais disponíveis. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.2 e indicam que, se o erro experimental dos dados disponíveis for maior do que 2,3% o modelo ajustado é adequado, segundo o teste F modificado. Neste trabalho está sendo considerado que erros experimentais de até 10% são considerados aceitáveis para variáveis medidas em processos de conversão de biomassa, uma vez que os materiais lignocelulósicos são de estrutura complexa e por isso de difícil caracterização química, dessa forma podemos dizer que o modelo ajusta adequadamente os dados experimentais.

Tabela 4.2 - Constantes cinéticas de primeira ordem para a hidrólise da celulose durante o tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor. A modelagem foi realizada a partir dos dados experimentais de Silva (1995) com temperaturas entre 165 e 210 °C. ε é a estimativa do erro experimental conforme teste F modificado (SCHMIDELL et al., 2001).

	k
k_0 (min⁻¹)	1,3906E+09
Ea (J/molK)	1,0051E+05
ε (%)	2,3

4.1.2 Hidrólise da Hemicelulose

Diversos autores têm proposto mecanismos para descrever a hidrólise das hemiceluloses especialmente em condições ácidas (AGUILAR et al. 2002, GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJO, 2001; LAVARACK; GRIFFIN; RODMAN, 2002; NABARLATZ; FARRIOL; MONTANÉ, 2005). Estes autores fazem uso de diferentes métodos de caracterização de hidrolisados e de biomassa para quantificar cada composto que participa das reações, com isso os modelos descritos por eles levam em consideração diferentes mecanismos. Como os dados experimentais disponíveis na literatura para a explosão a vapor de bagaço de cana são muito escassos e com limitações quanto à caracterização dos compostos reacionais, então se optou por ajustar os dados por meio de um mecanismo simples onde as hemiceluloses são hidrolisadas gerando oligômeros (fragmentos com dois ou mais resíduos de pentoses), pentoses (xilose e arabinose) e produtos de decomposição das pentoses (furfural) por meio de

três reações em série. As Equações 4.4 a 4.9 descrevem a cinética de hidrólise das hemiceluloses (FOGLER, 2002).

$$\frac{dC_H}{dt} = -(k_1 + k_4)C_H \quad (4.5)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = 1,0526k_1C_H - (k_2 + k_5)C_O \quad (4.6)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = 1,1364k_4C_H + 1,0753k_2C_O - k_3C_P \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = 0,64k_3C_P + 0,69k_5C_O \quad (4.8)$$

$$k_j = k_{0,j}e^{-E_{a,j}/RT}; j = 1, 2, 3, e 5 \quad (4.9)$$

As constantes cinéticas foram ajustadas utilizando-se o método de Marquardt implementado no Matlab 7.0, este método é o mais empregado no ajuste de parâmetros de modelos matemáticos pela sua alta eficiência computacional (SCHMIDELL et al., 2001). Com isso foram obtidos os parâmetros conforme Tabela 4.3.

A Figura 4.4 mostra o perfil das curvas de concentração de hemicelulose, oligômeros e pentoses no hidrolisado proveniente da reação de explosão a vapor, observa-se que como previsto estes compostos passam por um valor máximo a partir do qual a taxa com que são consumidos se torna maior do que a taxa de geração. Além disso, verifica-se que os valores máximos aumentam com o aumento da temperatura e se torna mais estreita a região do máximo, ou seja, as curvas assumem um formato mais agudo.

Tabela 4.3 – Constantes cinética e seus desvios-padrão para a cinética de hidrólise da hemicelulose durante o pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor.

Constante	190 °C	Desvio	200 °C	Desvio	210 °C	Desvio	220 °C	Desvio
k1	0,1249	0,0091	0,2791	0,0150	0,5241	0,0313	0,8529	0,0627
k2	0,1747	0,0187	0,2519	0,0187	0,2065	0,0147	0,3222	0,0676
k3	0,0945	0,0122	0,0996	0,0095	0,0220	0,0137	0,1269	0,0447
k4	-0,0116	0,0086	0,0019	0,0083	0,0809	0,0063	0,1522	0,0371
k5	-0,0057	0,0141	0,0701	0,0160	0,2637	0,0295	0,3731	0,0644
	k4 e k5 não		k4 não		k3 não		todos	
	significativos		significativo		significativo		significativos	

Tabela 4.4 – Parâmetros do modelo cinético de hidrólise da hemicelulose devido ao pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor.

	k1	k2	k3	k4	k5
$k_0 (\text{min}^{-1})$	7,0000e12	5,5546e02	1,3892e01	2,8179e12	7,6878e16
Ea (J/molK)	1,2142e05	3,1050e04	1,9295e04	1,2525e05	1,6311e05
r^2	0,9981	0,8457	0,9733	0,9999	0,8992

Do ponto de vista da recuperação de oligômeros e pentoses a Figura 4.3, construída a considerando somente as constantes cinéticas k_1 , k_2 e k_3 , mostra como a temperatura influencia o tempo e a concentração destes compostos nos seus valores de máximo. As Equações 4.10 e 4.11 foram utilizadas para a obtenção dos tempos ótimos para pentoses e oligômeros, respectivamente, as equações que descrevem as concentrações não foram mostradas por serem muito extensas.

$$t_p = \frac{1}{(k_3 - k_2)} \ln \left(\frac{k_3}{k_2} \right) \quad (4.10)$$

$$t_o = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \quad (4.11)$$

Figura 4.3 - Efeito da temperatura no tempo e concentração dos pontos de máximo para oligômeros e pentoses durante o pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor. Parâmetros cinéticos foram obtidos pelo ajustado dos dados experimentais de Ferrara e Kling (1984) e Kling et al. (1987).

Como pode ser verificado na Figura 4.3, temperaturas elevadas favorecem a recuperação de oligômeros, enquanto que as pentoses sofrem apenas um pequeno decaimento com o aumento da temperatura. Observar que os valores de concentração máxima somente são válidos para as combinações de temperatura/tempo ótimo. Além disso, observa-se que os tempos necessários para se obter as concentrações máximas diminuem exponencialmente com o aumento da temperatura, sendo que o tempo para o máximo de oligômeros é menor que o de pentoses. Sendo assim, os processos de pré-tratamento que utilizam elevadas temperaturas e baixos tempos reacionais com o objetivo de aumentar a digestibilidade enzimática da celulose conseqüentemente favorecem a recuperação da fração hemicelulósica no hidrolisado do pré-tratamento. Operando a 220°C o tempo ótimo e a recuperação são de 1 min/38% e 1,4 min/49%, para oligômeros e pentoses, respectivamente. Assim, utilizando-se as condições de pré-tratamento iguais a 220°C por 1,2 min poderíamos dizer que cerca de 85% das hemiceluloses solubilizadas são recuperadas nas formas de oligômeros e pentoses.

Figura 4.4 – Continua...

Figura 4.4 – Continuação...

Figura 4.4 – Verificação do ajuste do modelo de hidrólise da hemicelulose aos dados experimentais (FERRARA; KLING, 1984; KLING et al., 1987) obtidos no pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor.

A Figura 4.4 mostra a simulação das reações de hidrólise das hemiceluloses em função do tempo espacial do reator. Observa-se na Figura 4.4 que as concentrações máximas em pentoses são acompanhadas por altos valores de furfural, no entanto conforme a Figura 4.3 maiores temperaturas acompanhadas de curtos tempos reacionais aumentam a recuperação de oligômeros e pentoses. Por exemplo, para 220°C tempos próximos de 1,2 min são recomendados para os maiores rendimentos em oligômeros e pentoses. Com estes resultados pode-se dizer que as condições de pré-tratamento que maximizam a digestibilidade do bagaço são próximas daquelas que fornecem as maiores concentrações de oligômeros e pentoses no hidrolisado. Este fato é importante, pois pode contribuir para viabilização do pré-tratamento por explosão a vapor.

4.1.3 Reações da Lignina

Poucos autores têm proposto mecanismos para modelar as concentrações de lignina em função do tempo e temperatura de pré-tratamento (LAVARACK; GRIFFIN; RODMAN, 2002). Além disso, devido à dificuldade de se caracterizar os materiais pré-tratados somente a lignina solubilizada tem sido quantificada nos hidrolisados hemicelulósicos, ou seja, as variações na quantidade e estrutura da lignina na biomassa pré-tratada têm sido pouco exploradas. O fenômeno de formação de pseudo-lignina durante a deslignificação dos materiais lignocelulósicos tratados sob certas condições é bem conhecido dos pesquisadores da área de produção de celulose e papel (VÁZQUEZ et al., 1997). Durante o pré-tratamento este fenômeno também ocorre e se deve a condensação dos fragmentos solubilizados de lignina com eles mesmos e com compostos presentes no meio reacional, como por exemplo, furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Dessa forma, a concentração de lignina no material pré-tratado sofre um decrescimento nos primeiros instantes da reação, no entanto após passar por um valor mínimo a taxa de fragmentação da lignina sólida se torna menor do que a taxa de condensação fazendo com que a concentração de lignina aumente. As Equações 4.12 a 4.14 foram propostas para descrever as alterações sofridas pela lignina de bagaço de cana durante o pré-tratamento por explosão a vapor conforme o mecanismo *F* proposto na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Mecanismos 3, *M* e *F* propostos para descrever as reações que ocorrem com a lignina durante o pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor. *L* é a lignina na fase sólida, *Ls* é a lignina solubilizada presente na fase líquida e *D* são os produtos da condensação dos fragmentos de lignina solubilizados (*Ls*) entre si e com outros compostos presentes na fase líquida.

$$\frac{dC_L}{dt} = k_3 C_{Ls} + k_5 C_D - (k_1 + k_6) C_L \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_{Ls}}{dt} = k_1 C_L + k_4 C_D - (k_2 + k_3) C_{Ls} \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_{Ls} + k_6 C_L - (k_4 + k_5) C_D \quad (4.14)$$

No Mecanismo 3 a lignina residual no bagaço está em equilíbrio com a lignina solubilizada e esta pode formar compostos solúveis não condensáveis. A Figura 4.6 mostra como varia a concentração de lignina residual no bagaço em função do tempo e temperatura de pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor. Observa-se claramente o fenômeno de condensação da lignina e formação de pseudo-lignina que é quantificada como lignina residual. Os dados experimentais indicam que quanto maior a temperatura de operação maior é a decomposição da lignina e menor é o tempo para que o máximo de degradação ocorra, além disso, o aumento da temperatura torna a curva de lignina residual mais estreita com o pico mais agudo.

Figura 4.6 - Verificação do ajuste dos modelos propostos para a lignina com base nos mecanismos *M* e 3. Variação de lignina residual em função do tempo e temperatura de pré-tratamento por explosão a vapor de bagaço de cana. Dados de Ferrara e Kling (1984), Kling et al. (1987) e Silva (1995).

Figura 4.7 – Ajuste polinomial das constantes cinéticas do modelo de degradação da lignina pelo mecanismo *F* para diferentes temperaturas de reação.

Figura 4.8 – Verificação do ajuste do modelo de degradação da lignina com base no mecanismo *F* aos dados experimentais (FERRARA; KLING, 1984; KLING et al., 1987; SILVA, 1995).

A variação de lignina solúvel também evidencia a decomposição e condensação da lignina já que a concentração de lignina solúvel passa por um máximo após o qual a taxa de consumo da lignina solubilizada torna-se maior que a sua taxa de formação. Segundo a Figura 4.6 os tempos de pré-tratamento que minimizam a concentração de lignina são estimados em 14, 8,5, 1,2 e 0,8 para as temperaturas de 190, 200, 210 e 220°C, respectivamente.

A Figura 4.8 mostra o ajuste do modelo proposto conforme o Mecanismo *F* aos dados experimentais. Os parâmetros cinéticos foram ajustados aplicando-se o método de Marquardt implementado em uma rotina no Matlab 7.0. Somente a análise visual da Figura 4.8 evidencia que o modelo foi satisfatório para descrever os dados experimentais de lignina residual para todas as temperaturas.

Figura 4.9 – Simulação do modelo de degradação da lignina (mecanismo *F*) devido ao pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor.

4.1.4 Cinética do Rendimento em Massa do Pré-tratamento

Foram utilizadas as Equações 4.15 a 4.17 para descrever a variação do rendimento em massa do pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor.

$$\frac{dR}{dt} = Ae^{-kt} \quad (4.15)$$

$$A = a_1T^2 + a_2T + a_3 \quad (4.16)$$

$$k = k_1T^2 + k_2T + k_3 \quad (4.17)$$

Figura 4.10 – Verificação do ajuste o modelo para o rendimento do pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor. Dados experimentais obtidos de Silva (1995).

Tabela 4.5 – Parâmetros e seus desvios padrão da cinética de rendimento de massa do pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor.

	Parâmetro	Desvio
a_1 (%/min.K ²)	-9,8608E-03	1,5668E-03
a_2 (%/min.K)	8,7200E+00	1,4066E+00
a_3 (%/min)	-1,9282E+03	3,1559E+02
k_1 (1/min.K ²)	2,2617E-04	8,0457E-06
k_2 (1/min.K)	-1,9919E-01	1,2282E-03
k_3 (1/min)	4,3865E+01	1,4174E+00

4.2 Hidrólise Enzimática

A reação de hidrólise enzimática da celulose é governada por diversos fatores e apesar de muitos deles serem importantes para a elaboração de modelos fenomenológicos a sua determinação experimental é trabalhosa e em alguns casos imprecisa, como por exemplo, para a cristalinidade do substrato. Dentre estes fatores podemos destacar a morfologia estrutural do substrato que inclui a área acessível às enzimas, a cristalinidade, o grau de polimerização, a concentração e distribuição da lignina, etc. e o complexo sistema enzimático com múltiplas atividades enzimáticas, com sinergismo entre enzimas, fenômeno de adsorção, inibição pelos produtos da reação, etc. Conseqüentemente, um modelo cinético baseado nas propriedades macroscópicas do sistema reacional pode ser suficientemente útil para o dimensionamento e avaliação econômica do processo para a produção de açúcares e etanol. A estratégia adotada para a elaboração dos modelos matemáticos foi incorporar somente informações vitais com respeito ao mecanismo de reação sem complicar demasiadamente (KADAM; RYDHOLM; McMILLAN, 2004).

Diversos autores propuseram mecanismos de reação para descrever a hidrólise enzimática da celulose considerando a existência de duas frações da celulose no substrato lignocelulósico, uma cristalina e outra amorfa, as quais eram modeladas como sendo substratos diferentes, com suas próprias taxas de reação (LEE; FAN, 1983). Essa abordagem, embora seja justificada conceitualmente torna o modelo mais complexo, além disso, a determinação das frações cristalina e amorfa ao longo do tempo de hidrólise não tem uma metodologia bem definida além de ser dispendiosa. Neste trabalho foi considerado que a biomassa é um substrato único e as diferenças de reatividade entre as frações da celulose foram modeladas levando em consideração a reatividade do substrato (KADAM; RYDHOLM; McMILLAN, 2004). Este parâmetro incorpora em si as variações da taxa de reação ao longo da hidrólise devido a mudanças estruturais do substrato o que considera o enriquecimento percentual da fração cristalina mais difícil de ser hidrolisada. A Figura 4.11 mostra o mecanismo utilizado para a elaboração dos modelos cinéticos.

Figura 4.11 – Mecanismo proposto para descrever a hidrólise enzimática da celulose. *C* é a celulose na fase sólida, ou seja, no bagaço de cana, *G2* é a celobiose e *G* a glicose, ambas na fase líquida, r_1 , r_2 e r_3 são as taxas de reação.

4.2.1 Equações das Taxas de Reação

As Equações 4.18 a 4.25 descrevem as taxas de reação utilizadas para descrever os fenômenos reacionais envolvendo a hidrólise da celulose e a formação de celobiose e glicose. O modelo proposto para as taxas r_1 e r_2 , que envolvem a ação catalítica das celulasas, foi baseado no modelo de Langmuir de adsorção e o modelo para a taxa r_3 de hidrólise da celobiose pela β -glicosidase foi baseado no modelo clássico de Michaelis-Menten. Foi considerado que o mecanismo de inibição das taxas r_1 e r_2 por celobiose e glicose é do tipo competitivo. O efeito inibidor da glicose sobre a β -glicosidase também foi considerado do tipo competitivo. Foi considerado ainda que a desnaturação das enzimas ao longo do tempo de reação é desprezível.

$$r_1 = \frac{k_1^* R_S S}{1 + \frac{G_2}{K_{1/G2}} + \frac{G}{K_{1/G}}} \quad (4.18)$$

$$r_2 = \frac{k_2^* R_S S}{1 + \frac{G_2}{K_{2/G2}} + \frac{G}{K_{2/G}}} \quad (4.19)$$

$$r_3 = \frac{k_3 E_B G_2}{K_M \left(1 + \frac{G}{K_{3/G}} \right) + G_2} \quad (4.20)$$

A isoterma de Langmuir não foi utilizada em sua forma convencional que considerada que a quantidade de celulase adsorvida é função da concentração de enzima livre, mas sim da

concentração de enzima total. Além disso, não estavam disponíveis dados experimentais de adsorção de celulase em bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor, dessa forma o valor da constante de adsorção, K_{ad} (Equação 4.21), foi obtido a partir de um valor médio encontrado na literatura (ZHENG et al., 2009; KADAM; RYDHOLM; McMILLAN, 2004).

$$k_i^* = \frac{k_i E_C S}{(K_{ad} + E_C)}; i = 1, 2 \quad (4.21)$$

$$R_S = \alpha \frac{S}{S_0} \quad (4.22)$$

O modelo para a reatividade do substrato (R_S) conforme apresentado e aplicado neste trabalho foi originalmente sugerido por Kadam; Rydholm e McMillan (2004). Assim como as isotermas de Langmuir a equação para a reatividade deve ser determinada em experimentos específicos, como estes dados não estavam disponíveis na literatura para o bagaço de cana, então foi considerado que o valor de α na Equação 4.22 é igual à unidade, valor este que foi encontrado nos trabalhos de Kadam; Rydholm e McMillan (2004) e Zheng et al. (2009). O parâmetro α está relacionado com a estrutura do substrato e sua digestibilidade.

Os dados experimentais utilizados para a elaboração dos modelos foi obtido a partir dos estudos de Carvalho e Kling (1983) e Magalhães e Carvalho (1984a). Testes preliminares de ajuste dos parâmetros cinéticos (Equações 4.18 a 4.22) mostraram que as constantes de inibição $K_{1/G2}$, $K_{2/G2}$, $K_{1/G}$ e $K_{2/G}$ não foram significativas, no entanto se o termo referente à inibição, por exemplo, $G_2/K_{1/G2}$, for retirado do modelo o ajuste aos dados experimentais fica comprometido. Analisando a taxa de reação r_1 e sabendo que as enzimas envolvidas nessa transformação são pouco inibidas por glicose (os valores de $K_{1/G}$ são mais de dez vezes maiores que os de $K_{1/G2}$), então pode-se dizer que o termo relativo à inibição por glicose é razoavelmente menor que o termo de inibição por celobiose. Além disso, como $K_{1/G2}$ pode valores tão pequenos quanto 0,01 g/L, então podemos dizer que o termo $G_2/K_{1/G2} \gg (1 + G/K_{1/G})$. Essa hipótese foi levantada devido a observação de que somente as constantes k_1 e k_2 eram significativas nos testes preliminares de ajuste de parâmetros. Como estes resultados apontavam somente para as constantes k_1 , k_2 e k_3 como significativas frente ao teste estatístico F de Fisher, então os modelos originalmente propostos (Equações 4.18 a 4.20) foram simplificadas para a forma apresentada nas Equações 4.23 a 4.25.

$$r_1 = \frac{k_1 E_C S^3}{(K_{ad} + E_C) S_0 G_2} \quad (4.23)$$

$$r_2 = \frac{k_2 E_C S^3}{(K_{ad} + E_C) S_0 G} \quad (4.24)$$

$$r_3 = \frac{k_3 E_B G_2}{G} \quad (4.25)$$

4.2.2 Balanço de massa

Foi utilizado o balanço de massa para reatores descontínuos para descrever a variação de celulose (S), celobiose (G_2) e glicose (G) em função do tempo de hidrólise enzimática conforme as Equações 4.26 a 4.28. Os fatores estequiométricos são relativos às massas de teóricas de celobiose e glicose que podem ser obtidas pela reação completa de hidrólise da celulose e celobiose à glicose (KADAM; RYDHOLM; McMILLAN, 2004).

$$\frac{dS}{dt} = -r_1 - r_2 \quad (4.26)$$

$$\frac{dG_2}{dt} = 1,056r_1 - r_3 \quad (4.27)$$

$$\frac{dG}{dt} = 1,111r_2 + 1,053r_3 \quad (4.28)$$

4.2.3 Ajuste dos Parâmetros Cinéticos

A estimação de parâmetros recai, na grande maioria dos casos, em problema de regressão não-linear, envolvendo o uso de métodos numéricos de minimização da função objetivo através de procedimentos iterativos. No caso do ajuste de parâmetros, a função objetivo a ser minimizada reflete o resíduo calculado entre os valores experimentais e os valores simulados das variáveis de estado. Um dos problemas freqüentemente encontrado ao efetuar regressões não-lineares é a interação entre parâmetros, o que pode levar a grandes intervalos de confiança dos parâmetros. Este problema é ainda mais acentuado quando o

modelo contém expressões hiperbólicas, e este é freqüentemente o caso em processos enzimáticos e fermentativos.

O ajuste dos parâmetros cinéticos foi realizado pelo método de regressão não linear de Marquardt implementado no Matlab 7.0. Foi utilizado um algoritmo desenvolvido por Constantinide e Mostoufi (1999). Esse algoritmo pode ser obtido no sítio <http://sol.rutgers.edu/~constant/>. A função para cálculo dos resíduos utilizada está mostrada na equação para R a seguir. Os dados experimentais de Carvalho e Kling (1983) e Magalhães e Carvalho (1984a) utilizados para neste trabalho foram obtidos de oito ensaios cinéticos com diferentes concentrações iniciais de celulose, celulase e β -glicosidase. Os modelos propostos para a hidrólise enzimática foram ajustados a todos os oito ensaios simultaneamente. As constantes cinéticas obtidas e seus desvios-padrão estão mostrados na Tabela 4.6. Na fórmula para resíduos, R é o resíduo, y_i^* é o valor calculado da variável, y_i é o valor experimental da variável.

$$R = \sum_i \left(\frac{y_i^* - y_i}{y_i^*} \right)^2$$

Tabela 4.6 – Constantes cinéticas obtidas no ajuste de parâmetros para o modelo matemático proposta para a hidrólise enzimática do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor a 200 °C por 5 min.

Parâmetro	Valor	Desvio
k_1 (L/g.h)	1,8054E-02	5,07E-04
k_2 (L/g.h)	4,0735E-03	5,34E-04
k_3 (g/U.h)	1,6394E-01	4,80E-03

A Figura 4.12 mostra as curvas obtidas a partir do ajuste dos parâmetros para a variação de celulose, celobiose e glicose para todos os oito ensaios experimentais. Verifica-se que o modelo proposto ajusta bem os dados experimentais na maioria dos casos, no entanto especialmente no para as concentrações de celobiose verifica-se que para os gráficos 13 a 15, 19 a 21 e 22 a 24 da Figura 4.12, onde a concentração de β -glicosidase inicial foi elevada (para ver os dados experimentais é necessário acessar os textos originais dos autores) o modelo subestima a concentração de celobiose. Uma hipótese para explicar este comportamento é a de que a concentração de substrato para a β -glicosidase, a celobiose, não

esteja em excesso com relação à concentração de enzima, o que é razoável, uma vez que a concentração de celobiose não alcançou mais que 8 g/L. O modelo “entende” que sempre um aumento na concentração de β -glicosidase vai acarretar um decréscimo na concentração de celobiose, no entanto a condição de enzima em excesso não segue essa regra. Nesta condição o modelo de Michaelis-Menten não pode ser aplicado e deve ser desenvolvido um mecanismo de estado transiente para descrever o comportamento da cinética mesmo com altas concentrações de β -glicosidase.

Figura 4.12 – Continua...

Figura 4.12 – Continuação...

Figura 4.12 – Continua...

Figura 4.12 – Continuação...

Figura 4.12 – Continua...

Figura 4.12 – Continuação...

Figura 4.12 – Hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor a 200 °C por 5 min. Verificação do ajuste do modelo de hidrólise enzimática proposto aos dados experimentais obtidos dos autores Carvalho e Kling (1983) e Magalhães e Carvalho (1984a).

4.2.3 Validação e Simulação dos Modelos de Hidrólise Enzimática

Dois conjuntos de dados experimentais de hidrólise enzimática não foram utilizados para a elaboração dos modelos para que servissem na validação do modelo. A validação, neste caso, é apenas a verificação visual do ajuste do modelo aos pontos experimentais conforme pode ser visto na Figura 4.13. Observa-se que quando a concentração de β -glicosidase é mais baixa (8,9 U/g) na Figura 4.13 o ajuste é melhor que aquele em que a concentração desta enzima é maior (35,9 U/g). Neste último caso, verifica-se novamente que o modelo subestima a concentração de celobiose. Sendo assim, o modelo foi considerado apto para descrever o sistema de hidrólise enzimática quando a concentração de β -glicosidase não for superior a cerca de 15 U/g.

Figura 4.13 - Validação do modelo proposto para a hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado por explosão a vapor a 200 °C por 5 min. Estes dados experimentais não foram utilizados na obtenção dos parâmetros cinéticos do modelo. A concentração de celulose inicial utilizada foi igual a 40,5 g/L, temperatura de reação de 50 °C e celulase Bioferm. Dados experimentais de Carvalho e Kling (1983) e Magalhães e Carvalho (1984a).

Figura 4.14 – Validação do modelo matemático proposto para a hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor a 200 °C por 5 min. Avaliação do efeito inibidor da glicose sobre a produção de glicose e celobiose. G calc. e G2 calc. são os valores obtidos a partir do modelo. Dados experimentais de Carvalho e Kling (1983) e Magalhães e Carvalho (1984a).

A Figura 4.14 mostra que o modelo proposto não prevê muito bem o efeito inibidor da glicose sobre a formação de glicose e celobiose. Neste ensaio específico Magalhães e Carvalho (1984a) fizeram a adição de glicose no início da reação de hidrólise e nestas condições o modelo superestimou o efeito inibidor da glicose inicial sobre a formação de glicose, enquanto que o modelo previu razoavelmente bem o efeito inibidor da glicose na formação de celobiose.

Como o modelo se apresentou, de forma geral, razoavelmente bem no ajuste aos dados experimentais então, neste ponto, foram iniciadas simulações do processo de hidrólise enzimática utilizando o modelo proposto. Inicialmente foi realizada a construção dos gráficos de Levenspiel, pois desejava-se definir qual sistema reacional seria dimensionado e utilizado na avaliação econômica do projeto. O gráfico de Levenspiel (FOGLER, 2002) relaciona o inverso da taxa de reação com a conversão, sendo que o produto destes dois termos é diretamente proporcional ao volume do reator. Para os reatores do tipo CSTR o volume do reator é proporcional à área sobre e abaixo da curva, enquanto que para os reatores PFR o volume é proporcional à área abaixo da curva. Dessa forma, como pode ser visto na Figura 4.15 o volume necessário para o reator PFR para atingir uma determinada conversão é

significativamente menor que o volume para o reator CSTR e esta diferença fica mais pronunciada a medida que aumenta-se a concentração de enzima. Quando altas conversões são desejadas para um sistema reacional de hidrólise enzimática a diferença no volume requerido para estes dois tipos de reatores é grande.

Pensando em reduzir os custos de investimento no sistema de hidrólise enzimática e ao mesmo tempo alcançar as maiores conversões em glicose possíveis foi proposto utilizar os reatores CSTR e PFR em série nesta seqüência.

Figura 4.15 – Gráfico de Levenspiel para análise comparativa do desempenho de reatores CSTR e PFR. As taxas de reação e as conversões foram calculadas através da simulação do modelo proposto para a hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.

Para avaliar melhor o efeito do tipo de reator CSTR ou PFR no desempenho da reação de hidrólise enzimática foram realizadas simulações com o modelo cinético proposto como pode ser visto nas Figuras 4.16 e 4.17. Para a resolução das equações diferenciais (PFRs) ou do sistema de equações algébricas (CSTRs) foram utilizados os métodos numéricos Runge-Kutta de 4ª ordem e a função de otimização *fsolve* do Matlab 7.0, respectivamente.

A Figura 4.16 mostra o comportamento das concentrações de celulose, celobiose e glicose no reator CSTR em função do tempo espacial (volume do reator/vazão volumétrica) e da concentração de enzimas.

Figura 4.16 – Simulação do modelo cinético de hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor em CSTR. Verificação da influência de diferentes concentrações de enzima e do tempo espacial na concentração de celulose (C), celobiose (G2), glicose (G) e na conversão. Utilizou-se a função *fsolve*, uma função de otimização do Matlab, para a resolução do sistema de equações algébricas originadas pelo modelo.

Verifica-se através da Figura 4.16 que o tempo espacial é demasiadamente grande para que possa atingir altas concentrações de glicose. Além disso, fica evidente o melhor

desempenho do sistema com altas concentrações de enzimas na conversão em glicose. A conversão em glicose foi definida como sendo a concentração de glicose obtida dividida pela glicose potencial no material pré-tratado.

O resultado da simulação do sistema PFR mostrou que os tempos espaciais são muito menores do que aqueles encontrados para o CSTR, como era de se esperar conforme discutido na análise do gráfico de Levenspiel da Figura 4.15. Além disso, foi verificado que o aumento na concentração de celulose no início da reação de hidrólise reduz a conversão de hidrólise em glicose. Foi considerado que este efeito é devido à inibição causada pelas maiores concentrações de celobiose e glicose obtidas com maiores concentrações iniciais de celulose. Dessa forma, considerou-se que os efeitos negativos do aumento da concentração de celulose na transferência de massa eram desprezíveis.

A Figura 4.17 mostra a influência do tempo espacial, da concentração de enzimas e da concentração de celulose no desempenho do reator PFR. Através da Figura 4.18 (A) podemos verificar o desempenho dos três sistemas reacionais avaliados, o PFR, o CSTR e o CSTR-PFR. O rendimento alcançado pelo PFR isoladamente é o maior entre os três, enquanto que aquele alcançado pelo CSTR é o menor. O sistema CSTR-PFR atende dois requisitos para a viabilização do processo de hidrólise enzimática, o primeiro com relação a homogeneização do meio reacional necessária principalmente no princípio da reação e o segundo com relação ao rendimento de hidrólise.

A Tabela 4.7 mostra os valores de rendimento em glicose obtidos por simulação para três condições de concentração de celulose, de tempo reacional no PFR e de concentração enzimática para o sistema CSTR-PFR. Observa-se claramente que o aumento do tempo e da concentração de enzimas incrementa os rendimentos de hidrólise e que o aumento da concentração de celulose causa decréscimo no rendimento. O modelo de hidrólise considera que o fator responsável por essa diminuição no rendimento devido ao aumento da celulose é a inibição por produtos da reação, sendo considerado que o aumento da resistência à transferência de massa seja vencido pela utilização de agitadores adequados para promover a homogeneização do sistema.

Figura 4.17 – Simulação do modelo cinético de hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor em PFR. Verificação da influência de diferentes concentrações de enzima e do tempo espacial conversão em glicose. G/PG (%) é a porcentagem em massa da glicose obtida em relação ao potencial de glicose no bagaço pré-tratado. Ec é a concentração de celulase dada em FPU/g de celulose e Eb é a concentração de beta-glicosidade dada em U/g celulose. Utilizou-se a função *ode45*, uma função do Matlab (Runge-Kutta 4ª ordem), para a resolução das equações diferenciais do modelo.

Figura 4.18 – Simulação do modelo cinético de hidrólise enzimática da celulose aplicada aos sistemas CSTR, PFR e CSTR-PFR e avaliação da influência da concentração enzimática na conversão de glicose para o sistema CSTR-PFR. *Ec* e *Eb* são as concentrações de celulase e beta-glicosidase dadas em FPU/g e U/g celulose, respectivamente e *Cel* é a concentração inicial de celulose na suspensão de bagaço pré-tratado.

Tabela 4.7 – Rendimento em glicose (*G*) para o sistema CSTR-PFR considerando o tempo de residência no CSTR igual a 24 h e variando-se a concentração de enzima, o tempo espacial para o PFR (24, 48 e 72 h) e a concentração inicial de celulose na suspensão de bagaço pré-tratado (50, 100 e 150 g/L). *G* = massa de glicose gerada / massa de glicose potencial. *Ec* e *Eb* são as concentrações de celulase e beta-glicosidase dadas em FPU/g e U/g celulose, respectivamente.

		Cel. = 50 g/L			Cel. = 100 g/L			Cel. = 150 g/L		
		24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
G (%)	Ec_7; Eb_4	26,8	34,8	41,0	21,7	28,5	33,9	19,2	25,3	30,2
	Ec_15; Eb_8	37,9	48,1	55,4	31,2	40,2	46,9	27,7	35,9	42,2
	Ec_40; Eb_15	51,4	62,9	70,4	43,3	54,2	61,7	38,8	49,1	56,4

4.3 Fermentação de Xilose

As Equações 4.29 a 4.35 representam o balanço material (4.29 a 4.31), as taxas de reação (4.32 a 4.34) e os fatores estequiométricos (4.35) utilizados para descrever a fermentação de xilose por *Pichia stipits*. Os dados experimentais utilizados para o ajuste dos parâmetros cinéticos foram obtidos de Roberto; Barbosa e Mancilha (1987) foram obtidos para a fermentação de xilose em meio sintético. Apesar do comportamento fermentativo de

Pichia stipitis ser diferente em meio sintético e em hidrolisados o trabalho de Silva (2007) mostrou que a suplementação nutricional correta do hidrolisado pode levar o hidrolisado hemicelulósico a um grau de fermentabilidade semelhante ao obtido para o meio sintético. Com o desenvolvimento dos modelos para a fermentação de xilose pretendia-se verificar o efeito da inibição de *Pichia stipitis* por substrato e produto e dimensionar um sistema para a fermentação de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana obtido por explosão a vapor. No entanto, não houve tempo hábil para a realização do dimensionamento do processo fermentativo sendo incorporado a avaliação econômica em termos de custo de investimento e de operação.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_X X \quad (4.29)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\mu_S X \quad (4.30)$$

$$\frac{dP}{dt} = \mu_P X \quad (4.31)$$

$$\mu_x = \frac{\mu_m S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} e^{-K_p P} \quad (4.32)$$

$$\mu_P = Y_{P/X} \mu_X + m_P \quad (4.33)$$

$$\mu_S = \left(\frac{1}{Y_{X/S}} \mu_X + \frac{1}{Y_{P/S}} \mu_P \right) \quad (4.34)$$

$$\frac{1}{Y_{P/S}} = Y_{P/X} Y_{X/S} \quad (4.35)$$

Figura 4.19 – Verificação da influência da concentração de etanol produzido durante a fermentação no rendimento em células.

Apesar do modelo cinético para fermentação de xilose não ter sido utilizado para o dimensionamento a sua análise é fundamental para o projeto de um sistema viável capaz de produzir etanol a partir de pentose. A Figura 4.19 mostra que o rendimento de substrato em células decresce exponencialmente com o aumento da concentração de etanol. Esse comportamento é observado em leveduras que são altamente inibidas por concentrações elevadas dos produtos metabólicos. Essa variação de $Y_{x/s}$ foi incorporada ao modelo na conforme a seguinte equação.

$$Y_{x/s} = Y_{x/s}^* e^{-K_p^* P}$$

O ajuste dos parâmetros cinéticos considerando a variação de $Y_{x/s}$ em função da concentração de etanol mostrou que a constante K_p^* não foi estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança. Dessa forma, apesar da Figura 4.19 mostrar que o valor do rendimento em células diminui em função da formação de etanol foi considerado um valor único para este parâmetro ao longo da reação.

Os resultados dos ajustes de parâmetros evidenciaram que para os dados experimentais utilizados a constante de inibição pelo substrato (K_i) não foi significativa, o que indica que a inibição de *Pichia stipitis* por xilose nas concentrações testadas é desprezível. Chamy; Núñez e Lema (1994) mostraram que nenhuma evidência de inibição por substrato foi encontrada em

fermentações de xilose por *Pichia stipitis* para até 200 g/L de xilose, no entanto, a partir de 20 g/L de etanol essa levedura sofreu fortemente em termos de rendimento e produtividade.

Figura 4.20 – Avaliação do tipo de inibição que a levedura *Pichia stipitis* sofre com relação ao produto (P: etanol) durante a fermentação de xilose em meio sintético. Foram utilizados valores de velocidade específica de crescimento (μ_x) e de formação de produto (μ_p) para uma concentração fixa de xilose de 15,0 g/L estimados em ensaios com concentrações iniciais de xilose diferentes.

A Figura 4.20 foi construída para avaliar o tipo de inibição que o etanol causa no processo fermentativo. A velocidade específica de crescimento foi obtida ajustando-se um polinômio de quarta ordem aos dados experimentais e dividindo a derivada deste polinômio pela concentração celular em cada instante da reação. Esse mesmo procedimento foi utilizado para a determinação de μ_p e μ_s . Com base nos resultados mostrados na Figura 4.20 foi proposto inicialmente um modelo de inibição linear para o produto, no entanto, também foi avaliado o modelo com inibição exponencial e os resultados de ajuste de parâmetros mostraram que o modelo exponencial se ajusta melhor aos dados experimentais.

A Figura 4.21 mostra a estimativa inicial dos parâmetros $Y_{p/x}$, m_p , μ_m e K_s , estes valores foram utilizados como estimativa inicial para o ajuste pelo método de Marquardt. O coeficiente de manutenção m_p foi considerado igual a zero. Para visualizar os dados experimentais é necessário acessar os textos originais dos autores. No total são cinco ensaios com diferentes concentrações iniciais de xilose. A Figura 4.22 mostra o ajuste obtido para todos os cinco ensaios simultaneamente. Percebe-se que em concentrações baixas de xilose

(Figuras 4.22 (1) a (6)) o modelo sub-estimou a concentração celular e que em altas concentrações (Figuras 4.22 (13) a (15)) o modelo sobre-estimou os valores de concentração celular e de etanol. No entanto, para os ensaios com concentração intermediária de substrato o ajuste foi muito bom. Esse desvio observado para as condições extremas de concentração de xilose pode estar associado ao fato de que o ajuste de parâmetros foi feito com todos os ensaios ao mesmo tempo o que faz com que os valores dos parâmetros sejam aqueles que minimizam os resíduos globais.

Figura 4.21 – Estimativa inicial dos parâmetros $Y_{p/x}$, μ_m e K_s para o processo de fermentação de xilose por *Pichia stipitis*.

Figura 4.22 – Continua...

Figura 4.22 – Continuação.

Figura 4.22 – Continua...

Figura 4.22 – Continuação. **Figura 4.22** – Verificação do ajuste do modelo cinético proposto para a fermentação de xilose por *Pichia stipitis*. Dados experimentais de Roberto; Barbosa e Mancilha (1987).

A Tabela 4.8 mostra os valores dos parâmetros e seus desvios padrão. Os parâmetros estão coerentes com os dados da literatura. Destaca-se o baixo valor da constante de inibição pelo produto (K_p), o que representa alta inibição por etanol. O termo $\exp(-K_p P)$ na Equação 4.32 reduz a velocidade específica de crescimento (μ_x) a medida que a concentração de etanol aumenta, se esta concentração for igual a 40 g/L o decréscimo em μ_x é igual a 23 vezes e se chegar a 60 g/L essa redução atinge 108 vezes.

Tabela 4.8 – Parâmetros cinéticos e seus desvios-padrão do modelo proposto para a fermentação de xilose por *Pichia stipitis* em meio sintético. Todos os parâmetros são significativos ao nível de 95% de confiança calculado pelo teste F de Fisher.

	Parâmetro	Desvio
$Y_{x/s}$ (g/g)	0,216	0,0073
$Y_{p/x}$ (g/g)	3,418	0,1333
μ_m (1/h)	0,219	0,0050
K_s (g/L)	3,751	0,6480
K_p (L/g)	0,078	0,0024

Figura 4.23 – Verificação do ajuste do modelo cinético proposto para a fermentação de xilose por *Pichia stipitis* em meio sintético. Estes dados experimentais não foram utilizados para o ajuste de parâmetros do modelo. X é a concentração de células, S é a concentração de xilose e P é a concentração de etanol.

A Figura 4.23 mostra o resultado da simulação do modelo proposto utilizando os parâmetros encontrados e descritos na Tabela 4.8 e estes dados experimentais não foram utilizados no ajuste dos parâmetros. Dessa forma, verifica-se a validade do modelo utilizado, uma vez que a representação dos dados é muito boa. Observa-se na Figura 4.23 em 36 h de fermentação que a concentração de xilose se esgota e que a de etanol começa a diminuir ocorrendo concomitantemente a diminuição da massa celular e a produção/liberação de xilitol. Esse comportamento da levedura *Pichia stipitis* em condições de limitação de substrato já foi anteriormente descrito na literatura (SILVA, 2007). O modelo cinético proposto não levou em consideração a formação de xilitol ou o consumo de etanol e os dados utilizados para a obtenção dos parâmetros foram considerados até o tempo em que a concentração de etanol atingisse seu maior valor.

Segundo Costa et al. (2001) uma estratégia de processo para as fermentações que são fortemente inibidas pelo produto é a remoção contínua do produto do meio de fermentação ao longo da reação mantendo-se sua concentração abaixo de valores fortemente inibidores. Costa et al. (2001) modelaram um sistema de fermentação extrativa para a fermentação alcoólica com *Saccharomyces cerevisiae*, onde um fermentador contínuo tipo tanque agitado foi ligado a um vaso de destilação *flash* à vácuo para a separação do etanol produzido. Os autores mostraram que a produtividade desse sistema é bastante elevada, uma vez que o efeito inibidor do produto torna-se pequeno devido à concentração controlada de etanol. Este sistema pode ser um ótima alternativa para a fermentação de xilose por *Pichia stipitis*, no entanto Costa et al. (2001) advertem que é necessário manter uma concentração mínimo 40 g/L no fermentador para manter a assepsia do sistema e evitar contaminações. Para o caso em estudo este valor de etanol é muito elevado, dessa forma para que seja possível fermentar o hidrolisado hemicelulósico a etanol com *Pichia stipitis* talvez seja necessário um gasto elevado com antibióticos para manter a assepsia. Uma alternativa para este problema é a utilização de *Saccharomyces cerevisiae* recombinante com capacidade para assimilar pentoses, já que esta levedura é tolerante a concentrações de etanol maiores que 100 g/L.

5 DIMENSIONAMENTO E AVALIAÇÃO ECONÔMICA

5.1 Explosão a Vapor

5.1.1 Balanço de Massa

Saad et al. (2008) mostraram que é possível calcular a composição (C_f) de materiais lignocelulósicos após uma etapa reacional conhecendo-se a composição inicial (C_0), o rendimento (R) em massa e a variação da massa dos componentes (ΔM). A Equação 5.1 mostra como estas variáveis se relacionam.

$$C_f = \frac{C_0}{R}(100 - \Delta M) \quad (5.1)$$

A composição do bagaço de cana após o pré-tratamento por explosão a vapor para as condições ótimas de tempo e temperatura foi determinada através da Equação 5.1. A composição do bagaço in natura está mostrada na Tabela 4.1, o rendimento da explosão a vapor foi calculado através de simulação do modelo matemático obtido com seus parâmetros definidos na Tabela 4.5. Os resultados da simulação do rendimento estão mostrados na Tabela 5.3. As variações das massas de celulose, hemicelulose e lignina (ΔM) foram estimadas pelos modelos matemáticos obtidos e estão mostradas na Tabela 5.2. O resultado obtido para a composição do bagaço pré-tratado está mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Variação da composição mássica do bagaço de cana em termos de celulose, hemicelulose e lignina para as condições ótimas de tempo/temperatura do pré-tratamento por explosão a vapor.

Componente	C _f (%)			
	190 °C 13,89 min	200 °C 4,95 min	210 °C 1,59 min	220 °C 0,84 min
Celulose	56,9	56,2	51,5	50,1
Hemicelulose	6,9	10,1	14,1	13,1
Lignina	30,3	23,9	21,1	20,4

Tabela 5.2 – Perda de massa sofrida pela celulose, hemicelulose e lignina devido ao pré-tratamento do bagaço de cana por explosão a vapor nas condições ótimas de tempo e temperatura. Foi considerado que a remoção de extrativos é completa em todos as condições e que não há alteração na massa de cinzas devido ao pré-tratamento.

Componente	ΔM (%)			
	190 °C	200 °C	210 °C	220 °C
	13,89 min	4,95 min	1,59 min	0,84 min
Celulose	8,5	5,4	3,0	2,6
Hemicelulose	81,7	71,8	56,3	57,8
Lignina	5,9	22,2	23,1	23,3

5.1.2 Critério de Dimensionamento

Kling et al. (1987) estudaram o efeito de diferentes condições de tempo e temperatura do pré-tratamento por explosão a vapor na hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar, o resultado é mostrado na Figura 5.1. Observa-se que o rendimento de sacarificação aumenta em função do tempo até atingir um valor máximo, após o qual decresce. O tempo de pré-tratamento que corresponde ao máximo valor de rendimento diminui com o aumento da temperatura de reação, no entanto a temperatura parece não ter efeito significativo nos valores máximos de rendimento de sacarificação, os quais são semelhantes e próximos de 35%.

Verifica-se que com o aumento da temperatura além do deslocamento da curva no sentido dos menores tempos ocorre também o estreitamento da curva com picos mais agudos. Estudos realizados por Taylor e Esdale (1980) e posteriormente por Bürgi (1985) para o pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor mostraram resultados semelhantes aos reportados por Kling et al. (1987). Os resultados de Taylor e Esdale (1980) e Bürgi (1985) foram obtidos em condição de hidrólise e fermentação simultâneas utilizando-se bactérias do trato intestinal de ruminantes capazes de digerir a celulose.

Os tempos de pré-tratamento que maximizam a digestibilidade segundo Taylor e Esdale (1980) são (Figura 5.2) aproximadamente 15, 4, 2 e 1 min para as temperaturas de 190, 210, 215 e 222°C, respectivamente. Apesar dos trabalhos citados mostrarem uma boa concordância com relação à diminuição dos tempos ótimos, os resultados de Taylor e Esdale (1980) e Bürgi (1985) indicam um aumento significativo da digestibilidade do bagaço com o aumento da temperatura de pré-tratamento. Os tempos que maximizam a digestibilidade

segundo Kling et al. (1987), conforme a Figura 5.1, são aproximadamente iguais a 15, 7, 3 e menor que 1 min para as temperaturas de 190, 200, 210 e 220°C, respectivamente.

Observando-se a variação de lignina residual no bagaço ao longo do tempo de pré-tratamento (Figura 4.8) verificou-se que a concentração de lignina decresce até passar por um valor mínimo e que o tempo para se atingir esse valor mínimo é semelhante ao tempo que maximiza a digestibilidade do bagaço pré-tratado (Figura 5.1 e 5.2). Dessa forma, é possível adotar a mínima concentração de lignina como critério para definir os tempos reacionais do pré-tratamento, pois a condição de tempo e temperatura que fornece a maior digestibilidade é também aquela que minimiza o teor de lignina.

Figura 5.1 - Efeito da condição tempo/temperatura de pré-tratamento por explosão a vapor na digestibilidade de bagaço de cana-de-açúcar. As curvas são polinômios ajustados para auxiliar na visualização dos dados. Adaptado de Kling et al. (1987).

Figura 5.2 – Digestibilidade de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor (TAYLOR; ESDALE, 1980). A determinação da digestibilidade foi conduzida pelo processo de hidrólise e fermentação simultâneas com microrganismos do trato intestinal de ruminante.

Os perfis das curvas das Figuras 5.1 e 5.2 sugerem que o aumento e decréscimo da digestibilidade é função das modificações sofridas pela lignina. Heitz et al. (1991) evidenciaram que a remoção de hemiceluloses aumenta a digestibilidade dos materiais pré-tratados. O modelo cinético obtido para a hidrólise das hemiceluloses indica que para o mesmo tempo em que se alcança o máximo de digestibilidade hidrólise é de aproximadamente 80%, para todas as temperaturas avaliadas. No entanto, a variação de hemiceluloses no bagaço não explica o perfil de digestibilidade apresentado nas Figuras 5.1 e 5.2. Analisando estas figuras fica evidente que as alterações estruturais e de composição do bagaço causam o decaimento da digestibilidade após certo tempo de pré-tratamento e o perfil das curvas de lignina residual parece explicar adequadamente este fenômeno. É importante notar nos resultados de Taylor e Esdale (1980) (Figura 5.2) que com o aumento da pressão não só se reduz o tempo de hidrólise como se incrementa o rendimento reacional. Os tempos de mínimo para lignina residual foram utilizados para o dimensionamento do sistema de pré-tratamento.

5.1.3 Dimensionamento

Dentre as formas de condução da reação de explosão a vapor o processo contínuo é o mais promissor, pois a produtividade é maior do que no processo batelada além de permitir um controle fino do tempo de residência. Esse controle se faz necessário para a condução da

reação realizada em altas temperaturas, pois as curvas de concentração e digestibilidade se tornam mais estreitas, assim pequenas variações no tempo de reação podem alterar drasticamente o desempenho do sistema, dessa forma torna-se mais adequado o uso de reatores contínuos que operam em condição de estado estacionário. Neste trabalho optou-se pelo processo contínuo de explosão a vapor em reatores tubulares aos moldes do reator Stake II System.

As Equações 5.2 e 5.3 são originadas do balanço de massa para reatores tubulares ideais (PFR) (FOGLER, 2002) e utilizadas na determinação do volume dos mesmos. Neste tipo de sistema reacional a composição do meio varia em função do comprimento (ou volume) do reator. Está sendo considerado que a densidade do bagaço de cana e conseqüentemente o seu volume não varia com o comprimento do reator, dessa forma a vazão volumétrica de bagaço (v_0) é uma constante. Sendo o tempo espacial definido como o volume do meio sobre a vazão volumétrica do sistema (Equação 5.2), então o volume de um PFR é dado pela Equação 5.3. O balanço de energia não foi realizado, pois a entalpia de reação foi considerada de efeito desprezível.

$$\sigma = \frac{V}{v_0} \quad (5.2)$$

$$V = v_0 \int_{c_{i0}}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i} \quad (5.3)$$

Tabela 5.3 – Definição do tempo espacial (σ) utilizado no dimensionamento dos reatores de explosão a vapor. Estes tempos são os mesmos que minimizam a concentração de lignina (maximiza a digestibilidade) do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. R é o rendimento em massa do pré-tratamento. R e σ foram estimados por meio dos modelos matemáticos propostos.

T (°C)	P (barg)	σ (min)	R (%)
190	11,8	13,89	68,8
200	14,9	4,95	72,0
210	18,5	1,59	80,6
220	22,7	0,84	83,2

Foram definidas cinco capacidades de plantas em termos de processamento de bagaço as quais foram dimensionadas e avaliadas neste trabalho. A Tabela 5.4 mostra a vazão mássica e volumétrica de bagaço *in natura* para cada capacidade. Estas capacidades foram escolhidas de acordo com estudos da literatura (VON SIVERS; ZACCHI, 1996) e baseadas nas estimativas de disponibilidade de bagaço excedente nas usinas. Por exemplo, para uma destilaria autônoma com capacidade de 500 m³/d de etanol a produção total de bagaço é de aproximadamente 875 t/d, considerando um excedente de 15% resulta em 131 t/d. Como quantidades maiores de bagaço podem ser obtidas nas usinas de grande porte produtoras de açúcar e etanol e considerando excedentes de bagaço da ordem de 15 a 30%, então capacidades de até 2000 t/d bagaço (base seca) foram avaliadas neste trabalho.

Tabela 5.4 - Capacidades das plantas para a conversão de bagaço de cana a etanol e o fluxo volumétrico de bagaço em cada reator de pré-tratamento disposto em paralelo. Foi considerada a densidade do bagaço igual a 200 kg/m³ a 48% de umidade (HUGOT, 1969). “b.s” significa base seca.

Bagaço b.s. (t/d)	Vazão (m³/h)
100	40,1
200	80,1
500	200,3
1000	400,6
2000	801,3

Como indicado por Walsem (2003) com o aumento da capacidade da planta o uso de apenas um reator de pré-tratamento se torna inviável, assim torna-se necessário distribuir o volume de bagaço processado em alguns reatores em paralelo. O número ideal de reatores para cada capacidade depende basicamente do custo do sistema e da viabilidade de fabricação e operação do reator. Com isso, para o sistema reacional proposto o diâmetro do reator é uma variável mais crítica do que o comprimento do ponto de vista de projeto, operação e custo, assim o comprimento foi definido em cada caso para que o diâmetro não assumisse valores inviáveis (no máximo 40 in ou 1016 mm). Dessa forma, foi definido o número de reatores de acordo com os resultados dos cálculos de processo e mecânico.

5.1.4 Projeto e Avaliação dos Custos do Reatores

Os reatores PFR para explosão a vapor são vasos de pressão e foram projetados seguindo as normas da ASME (American Society of Mechanical Engineers). Seider; Seader e Lewin (2004) apresenta um método para a determinação do custo de investimento de vasos de pressão projetados conforme ASME onde o custo de venda é função do peso do equipamento seguindo a Equação 5.4. O custo total do reator fornecido pela Equação 5.4 deve ser somado ao custo das plataformas de acesso, que é função do diâmetro (Equação 5.5), fornecendo o custo total do reator. Os parâmetros dessas duas equações foram obtidos pelo ajuste dos modelos a valores reais de custo de vasos de pressão horizontais e de plataformas do ano 2000 para o mercado americano por Seider; Seader e Lewin (2004).

$$C_r = e^{(8,717 - 0,233 \ln(W) + 0,04333 (\ln(W))^2)} \quad (5.4)$$

$$C_p = 1,58 D_i^{0,20294} \quad (5.5)$$

O peso do reator depende da espessura do seu corpo e dos tampos, para efeito de estimativa de custos pode ser considerado que corpo e tampos sejam de mesma espessura, e_f . Assim, com tampos elípticos 2:1 o peso aproximado do reator é dado pela Equação 5.6. Além da espessura, o peso é função do diâmetro e comprimento do reator e da densidade do material de construção do equipamento.

$$W = \pi(D_i + e_f)(L + 0,8D_i)e_f\rho \quad (5.6)$$

Schell (1995) realizou testes de corrosão com vinte materiais diferentes aplicando as condições de acidez e temperatura típicas dos pré-tratamentos com ácido diluído verificando que nestas condições mesmo os materiais AISI 316L, Monel 400 e Hastelloy B-2 apresentam altas taxas de corrosão, sendo aconselhável o uso de Carpenter 20Mo-6 para esta aplicação. Como neste trabalho não será considerado o uso de catalisadores ácidos ou básicos para o pré-tratamento, então será utilizado o AISI 316L como material de construção dos reatores e acessórios. Neste caso a densidade deste material é igual a 0,289 lb/in³ ou 8000 kg/m³ a qual será utilizada no cálculo do peso do reator. A equação de projeto mecânico conforme ASME é dada pela Equação 5.7 (SEIDER; SEADER; LEWIN, 2004), onde e_p é a espessura de projeto

e P_p é a pressão de projeto conforme recomendação de Seider; Seader e Lewin (2004) e dada pela Equação 5.8, assim a pressão de projeto deve ser maior do que a de operação (P_o). O valor de e_p deve ser corrigido para gerar o valor de e_f que é a espessura comercial a ser utilizada, obrigatoriamente maior ou igual ao valor da espessura de projeto. S é o máximo esforço permissível do AISI 316L na temperatura de projeto e assume o valor de 15.000 psi para os valores de temperatura aplicados no pré-tratamento. E é a eficiência de solda (adimensional) e pode assumir dois valores, 0,85 para espessuras menores que 31,75 mm e 1,0 para espessuras maiores do que esta. Para as condições aplicadas no projeto dos reatores deste trabalho não houve espessuras maiores que 31,75 mm, logo o valor de E utilizado foi de 0,85.

$$e_p = \frac{P_p D_i}{2SE - 1,2P_p} \quad (5.7)$$

$$P_p = e^{(0,60608 + 0,91615 \ln(P_o) + 1,565510^{-3} (\ln(P_o))^2)} \quad (5.8)$$

Dessa forma, com os valores de e_p calculados e conhecendo-se as espessuras comerciais (e_f) das chapas de AISI 316L é possível calcular o peso dos reatores que serão aplicados na Equação 5.4 para a obtenção do custo de venda do reator. Antes de somar os custos C_r e C_p é necessário multiplicar o custo do reator por um fator de correção (F_m) que varia de acordo com o tipo de material e é dado pela Tabela 5.5. Isso é necessário porque a Equação 5.4 fornece valores de referência para AISI A36 (aço carbono) os quais devem ser convertidos para adequar-se ao material de construção do sistema reacional. Com isso, o custo final de venda é dado pela Equação 5.9 em valores do ano 2000 conforme a referência utilizada (SEIDER; SEADER; LEWIN, 2004).

$$C_t = F_m C_r + C_p \quad (5.9)$$

Tabela 5.5 - Fatores para materiais de construção de vasos de pressão (SEIDER; SEADER; LEWIN, 2004).

Material de construção	F _m
AISI A36	1
Aço de baixa liga (low	1,2
AISI 304	1,7
AISI 316L	2,1
Monel 400	3,6
Nickel 200	5,4
Titânio	7,7

Como, certamente, o custo de venda calculado para o ano 2000 não é igual ao custo do ano 2009, é necessário corrigir os valores de C_t multiplicando-se por de índices de correção da devido à inflação. Um dos índices mais conhecidos e aplicados para este fim é o *Chemical Engineering Plant Cost Index* que é atualizado a cada publicação do periódico *Chemical Engineering*. A Tabela 5.6 mostra alguns valores desse índice, como não foi encontrado o índice para o ano 2009 este valor foi estimado de acordo com a tendência dos valores conhecidos. Além disso, o fator de transferência de região F_r igual a 1,1 (HUMPHREYS, 1997). deve ser multiplicado ao valor de C_t para adequar o custo ao mercado brasileiro, já que o valor original de C_t é estimado para o mercado americano. Dessa forma, o custo de venda do reator pode ser dado pela Equação 5.10 como segue. C_a é o câmbio que foi considerado 1,00 US\$ igual a 1,80 R\$.

$$C_f = \left(\frac{574,4}{398} \right) C_t F_r C_a \quad (5.10)$$

Com o cálculo da Equação 5.10 o custo de venda do reator está parcialmente definido, pois não estão sendo considerados os custos dos materiais internos ao vaso de pressão, os quais seriam: a rosca sem fim, o eixo, os suportes entre outros, além do motoredutor para promover a rotação da rosca e condução do bagaço ao longo do comprimento do reator. Como este tipo de configuração reacional não é comum aos fabricantes de equipamentos e o custo real desse sistema é de difícil definição está sendo considerado um fator de custo para os materiais internos (F_i) ao reator incluindo o motoredutor igual a 2.

Tabela 5.6 - Chemical Engineering Plant Cost Index [CEPCI] (ERWIN, 2001). O índice de 2009 foi obtido por extrapolação ajustando-se um polinômio de segunda ordem aos índices tabelados.

Ano	CEPCI
1970	125,7
1980	261,2
1985	325,4
1995	381,1
2000	398,0
2008	574,4

Segundo Erwin (2001) do custo de venda dos vasos de pressão horizontais pode ser derivado o custo instalado destes equipamentos por meio de Fatores de Custo relativos aos itens necessários para a montagem em campo. Estes itens e os fatores estão descritos na Tabela 5.7. Todas as estimativas de custos com instalação são baseadas no custo de venda do equipamento, por exemplo, os gastos como tubulação somam 42% do custo dos vasos de pressão horizontais e isolamento 6%. A soma dos fatores relativos aos custos diretos e indiretos fornece o Fator Modular Total que deve ser multiplicado por C_f para a obtenção do custo instalado do equipamento.

Tabela 5.7 - Fatores percentuais modulares para a instalação de vasos de pressão horizontais e verticais (ERWIN, 2001).

Item	Horizontal	Vertical
Tubulação	42	62
Base civil	8	11
Estrutura metálica	-	8,2
Instrumentação	7	12,5
Área elétrica	6	4,2
Isolamento	6	7,5
Pintura	0,7	1,5
Mão de obra de montagem	65	102
Fator de custo base	100	100
Fator de custos diretos (fcd)	234,7	308,9
Custos indiretos (x fcd)	1,34	1,37
Fator modular total	314,5	423,2

Dessa forma, foram estimados os custos dos reatores para o pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor de acordo com a temperatura de operação, variando entre 190 e 220°C, e conforme a capacidade da planta assumindo valores entre 100 e 2000 t/d de bagaço (base seca). A Tabela 5.8 mostra os resultados das estimativas juntamente com as informações dimensionais dos reatores e o número de reatores em paralelo.

O comprimento dos reatores para cada capacidade foi escolhido de forma que o diâmetro não assumisse valores muito altos ou baixos, pois ambas as condições podem inviabilizar a fabricação do equipamento. Além disso, a Figura 5.3 mostra que os reatores com comprimento de 6 m são mais onerosos, pois com um volume menor o número de reatores necessários aumenta. Houve certo cuidado de não utilizar valores de comprimento muito altos ou baixos, pois as condições extremas podem inviabilizar tecnicamente, operacionalmente e economicamente os reatores, assim 18 m foi o maior comprimento permitido para o projeto.

Figura 5.3 – Influência do comprimentos dos reatores tubulares (PFR) de explosão a vapor no custo de investimento em função da temperatura de operação do sistema nos tempo ótimos de pré-tratamento.

Como foi visto na Equação 5.7 o diâmetro e pressão influenciam a espessura do corpo dos vasos de pressão sendo que o aumento destas variáveis acarreta um incremento na espessura do equipamento e conseqüentemente no seu custo. Sendo assim, quando a

temperatura e pressão do vapor aplicado no pré-tratamento aumentam o custo dos reatores também aumenta. Assim, com o aumento da temperatura de 190 para 220°C (11,8 para 22,7 barg) o custo aumenta, no entanto o volume do reator diminui, pois o tempo espacial decresce e com isso o custo é reduzido. Como o impacto da variação do volume, para as diferentes temperaturas, no custo do reator foi muito maior que aquele causado pelo efeito da pressão o custo diminui com o aumento da temperatura de operação, como pode ser visto na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Efeito da temperatura e do tempo de reação (ótimo para cada temperatura) no custo instalado do sistema reacional para o pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar por explosão a vapor. Foi considerada a densidade do bagaço in natura igual a 0,20 kg/m³ (48% de umidade). A capacidade da planta é dada em base seca de bagaço. “MUS\$” significa milhões de dólares.

Cap. (t/d)	T (°C)	Reatores	V _{unit} (m ³)	D _i (mm)	C (MUS\$)
100 t/d L = 12 m	190	2	6,6	838	0,8
	200	2	2,4	501	0,6
	210	2	0,8	284	0,5
	220	2	0,4	206	0,4
200 t/d L = 12 m	190	3	8,8	968	1,5
	200	2	4,7	708	0,8
	210	2	1,5	402	0,5
	220	2	0,8	292	0,5
500 t/d L = 12 m	190	7	9,5	1002	3,5
	200	3	7,9	914	1,4
	210	2	3,8	635	0,8
	220	2	2,0	461	0,6
1000 t/d L = 18 m	190	10	13,2	968	6,1
	200	4	11,8	914	2,4
	210	2	7,6	734	1,0
	220	2	4,0	532	0,9
2000 t/d L = 18 m	190	19	13,9	993	11,7
	200	7	13,5	977	4,7
	210	3	10,1	847	1,8
	220	2	8,0	753	1,2

Como pode ser visto na Figura 5.4 o perfil da curva de volume em função da temperatura de pré-tratamento e o perfil da curva de custo são semelhantes. O efeito positivo da pressão no custo não se comparou com o efeito do tempo.

Figura 5.4 - Influência da temperatura e tempo ótimo de pré-tratamento no volume e custo instalado unitário dos reatores tubulares para a explosão a vapor do bagaço de cana. Capacidade da planta 500 t/d (base seca) de bagaço. Losango é o volume do reator, triângulo é o custo instalado e círculo a pressão de operação.

Figura 5.5 – Avaliação da influência das relações ótimas tempo/temperatura de pré-tratamento de bagaço de cana por explosão a vapor em reator tubular frente a diferentes capacidades de plantas.

5.2 Hidrólise Enzimática

A Figura 5.6 mostra uma ilustração da configuração dos reatores CSTR e PFR em série para a hidrólise enzimática. Os reatores CSTR estão operando em paralelo entre si da mesma forma os reatores PFR, ou seja, a vazão de suspensão de bagaço que é alimentado ao sistema é dividida igualmente para cada reator.

Figura 5.6 – Esquema do sistema reacional utilizado no dimensionamento e avaliação econômica da etapa de hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.

Como o rendimento de pré-tratamento e a composição do bagaço pré-tratado mudam de acordo com a condição de tempo e temperatura da reação de explosão a vapor, então como foram fixadas as concentrações de celulose como referência para substrato na hidrólise enzimática, então a concentração de bagaço não foi a mesma para todas as condições de pré-tratamento. Estes dados estão mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Influência da condição tempo/temperatura de pré-tratamento e concentração inicial de celulose na concentração de bagaço utilizada na etapa hidrólise enzimática e na potência requerida para a agitação. A concentração de bagaço está baseada na massa seca de material pré-tratado pela massa total de meio (% m/m). *B* = bagaço. A concentração de celulose está expressa em forma de relação sólido/líquido, ou seja, massa de celulose para volume de líquido (não da suspensão).

	Celulose = 50 g/L				Celulose = 100 g/L				Celulose = 150 g/L			
T (°C)	190	200	210	220	190	200	210	220	190	200	210	220
B (%)	8,1	8,2	8,8	9,1	14,9	15,1	16,3	16,6	20,9	21,1	22,5	23,0
Pot. (HP/1000gal)	0,51	0,53	0,62	0,67	3,1	3,3	4,5	4,9	10	10	10	10

Para tornar possível dimensionar os reatores de hidrólise enzimática é necessário determinar a vazão volumétrica da suspensão de bagaço pré-tratado. Considerando que após a lavagem e filtração do bagaço pré-tratado a umidade esteja entre 60 e 70 % e a densidade deste material seja igual a 600 kg/m^3 e considerando ainda que o volume de água adicionada aos reatores de hidrólise se some com o volume de bagaço úmido, então foi estimada vazão volumétrica de total de meio para a hidrólise enzimática. As Tabelas 5.10 e 5.11 mostram como a vazão varia em função das condições de pré-tratamento e concentração de celulose para a hidrólise.

Um fator importante para a análise dos reatores CSTR é o sistema de agitação. SCHELL (1995) verificou que a potência requerida nos agitadores para manter a homogeneidade nos reatores de hidrólise aumenta exponencialmente em função do aumento da concentração de biomassa (Figura 5.7). Foi utilizada a equação da Figura 5.7 para calcular a potência requerida para cada condição da Tabela 5.9. Para a condição de 150 g/L de celulose inicial foi considerado que a potência assume um valor máximo igual a 10 hp/1000 gal. A determinação do custo de investimento para os reatores CSTR de hidrólise enzimática foi realizada utilizando-se as curvas de custo conforme Equação 5.11 e 5.12 (SEIDER; SEADER; LEWIN, 2004) para o tanque e agitador, respectivamente. Na Equação 5.11 a unidade de entrada do volume é em galões e o custo de venda do tanque é dado em US\$.

$$C_V = 210V^{0,51} \quad (5.11)$$

Tabela 5.10 – Vazão volumétrica total para a hidrólise enzimática estimada para cada capacidade de processamento de bagaço e para as diferentes condições de processo, incluindo a concentração de celulose inicial na hidrólise e a relação tempo/temperatura de obtenção do bagaço pré-tratado.

Bag. (t/d)	Vazão (m ³ /h)					
	190 °C / 13,89 min			200 °C / 4,95 min		
	50 g/L	100 g/L	150 g/L	50 g/L	100 g/L	150 g/L
100	41,9	25,5	20,1	43,4	26,5	20,9
200	83,7	51,1	40,2	86,8	53,1	41,8
500	209,3	127,7	100,5	217,1	132,7	104,6
1000	418,6	255,4	201,1	434,2	265,5	209,2
2000	837,1	510,9	402,1	868,4	530,9	418,4

Tabela 5.11 – Vazão volumétrica total para a hidrólise enzimática estimada para cada capacidade de processamento de bagaço e para as diferentes condições de processo, incluindo a concentração de celulose inicial na hidrólise e a relação tempo/temperatura de obtenção do bagaço pré-tratado.

Bag. (t/d)	Vazão (m ³ /h)					
	210 °C / 1,59 min			220 °C / 0,84 min		
	50 g/L	100 g/L	150 g/L	50 g/L	100 g/L	150 g/L
100	45,4	28,1	22,4	45,9	28,5	22,8
200	90,9	56,2	44,7	91,8	57,1	45,5
500	227,1	140,6	111,8	229,6	142,7	113,8
1000	454,3	281,2	223,6	459,1	285,4	227,5
2000	908,6	562,5	447,1	918,2	570,8	455,0

Figura 5.7 – Influência da concentração de sólidos (*corn stover* pré-tratado) na potência requerida (P) para agitadores mecânicos para manter a homogeneidade do reator de hidrólise (SCHELL, 1995).

A Equação 5.11 representa o custo de venda de tanques para reservatório com teto cônico e construídos em aço carbono para pressão manométrica máxima de 0,2 atm, este tipo de tanque foi escolhido de acordo com os estudos de Aden et al. (2002). Diferentemente do pré-tratamento os equipamentos da etapa de hidrólise foram considerados como sendo de aço carbono, o que favorece muito a redução dos custos de investimento. Na Equação 5.12 as

constantes a , b e c são iguais a 8,43, -0,1981 e 0,1239 as quais representam o custo de agitadores com duas pás. HP é a potência do agitador em HP e o custo de venda é dado em K\$, portanto foi utilizado o câmbio de 1K\$ = 1,63 US\$ para a conversão de valores monetários.

$$C = 1,218 \exp[a + b \ln(HP) + c(\ln(HP))^2] \quad (5.12)$$

Com base nas curvas de custo para os tanques e agitadores foi possível estimar o custo destes equipamentos instalados no Brasil para o ano de 2008. Para tanto os seguintes parâmetros foram utilizados, índice CEPCI igual a 575,4 referente ao ano de 2008, fator modular de instalação dos tanques igual a 2,0 e dos agitadores igual a 2,0 (SEIDER; SEADER; LEWIN, 2004; ERWIN, 2001). O fator de localização da planta foi considerado igual a 1,1 (HUMPHREYS, 1997). Com o objetivo de permitir a comparação dos resultados econômicos das diferentes condições de processo avaliadas nesta etapa de hidrólise foi fixado o tempo espacial (σ) para o CSTR em não uma conversão desejada, assim o σ foi fixado em 24 h, que é um tempo suficiente para fornecer a homogeneização inicial necessária para a hidrólise e reduzir a concentração da suspensão de bagaço tornando a viável a operação do reator PFR. Dessa forma a avaliação do efeito do tempo de hidrólise no PMVE foi realizada variando-se o tempo espacial no reator PFR.

Anteriormente à determinação dos custos de investimento nos reatores de hidrólise para cada condição de processo avaliada foi realizado um estudo para identificar a melhor relação volume/número de reatores CSTR e PFR para a hidrólise enzimática do ponto de vista de custo de investimento. Os resultados para os reatores CSTR estão mostrados na Figura 5.8. Foi considerado como volume máximo o valor de 3500 m³ por tanque baseado no estudo de Aden et al. (2002). Observa-se que o aumento do volume e conseqüente diminuição do número de reatores favorecem somente a redução dos custos quando a concentração inicial de celulose é igual a 50 g/L. Quando a concentração de celulose utilizada é igual a 100 ou 150 g/L observa-se que é praticamente indiferente, em termos de investimento, projetar o sistema como mais ou menos reatores. Esse comportamento se deve aos custos somados dos tanques e agitadores, pois há uma tendência de redução dos custos dos tanques quando se trabalha com volumes maiores, no entanto no aumento no tamanho dos tanques acarreta um aumento na potência dos agitadores necessária para a agitação do tanque. Nesse caso é importante levar em consideração que o custo de agitadores de potência elevada, próximo de 400 hp, pode ser

maior que o custo do próprio tanque. Assim, foi adotada como critério de projeto a utilização do maior volume possível para o reator, pois como as diferenças no investimento não são decisivas prefere-se uma planta mais enxuta. Apesar disso, o número de reatores CSTR foi limitado à no mínimo dois, assim também para os reatores PFR por questão de eventuais manutenções e necessidade de parada da planta.

Figura 5.8 – Avaliação da influência do volume e do número de reatores CSTR no custo de investimento de aquisição e instalação para a hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. Foi fixado o tempo espacial em 24 h.

Figura 5.9 – Avaliação da influência do volume e do número de reatores PFR no custo de investimento de aquisição e instalação para a hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.

A Figura 5.9 mostra a influência da relação volume/número para os reatores PFR, observa-se neste caso que o aumento do volume e conseqüente redução do número de reatores é benéfico para a redução dos custos de investimento. Dessa forma, o critério para o dimensionamento destes reatores para cada condição de processo avaliada foi projetar o reator com o maior volume possível. Foi adotado o volume máximo de 2000 m³ por reator (NGUYEN, 1998). As Tabelas 5.12 e 5.13 mostram o procedimento de cálculo para a estimativa do investimento nos reatores CSTR e PFR, respectivamente.

Tabela 5.12 – Exemplo de estrutura do cálculo do custo de investimento nos reatores CSTR para a hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado. σ é o tempo espacial fixado em 24 h, Q é a vazão volumétrica total, V_{unit} é o volume unitário do reator, Pot é potência unitária dos agitadores, C_v é o custo unitário do vaso, C_{agit} é o custo unitário do agitador e C_t é o custo total de investimento no sistema instalado. Celulose inicial 100 g/L e explosão a vapor 200 °C por 4,95 min. Foi considerado o volume útil do reator igual a 95% do total.

$\sigma \cdot Q$ (m3)	Reatores	V unit. (m3)	Pot. (hp)	Agit.	milhões US\$		
					C_v	$C_{agit.}$	C_t
671	2	350	152,1	2	0,23	0,24	1,4
1341	2	700	304,3	2	0,33	0,53	2,8
3353	2	1700	369,5	4	0,51	0,67	6,4
6706	2	3300	358,6	8	0,72	0,65	11,8
13413	4	3300	358,6	8	0,72	0,65	23,7

Tabela 5.13 - Exemplo de estrutura do cálculo do custo de investimento nos reatores PFR para a hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado. σ é o tempo espacial (neste caso 48 h), Q é a vazão volumétrica total, V_{unit} é o volume unitário do reator, C_v é o custo unitário do vaso e C_t é o custo total de investimento no sistema instalado. Celulose inicial 100 g/L e explosão a vapor 200 °C por 4,95 min. Foi considerado o volume útil do reator igual a 95% do total.

$\sigma \cdot Q$ (m3)	Reatores	V unit. (m3)	milhões US\$	
			C_v	C_t
1341	2	750	2,7	5,3
2683	2	1250	3,9	7,8
6706	6	1250	3,9	23,5
13413	11	1250	3,9	43,1
26825	18	1500	4,2	75,5

5.3 Concentração do Hidrolisado Enzimático

Foi realizado o dimensionamento do sistema de evaporação do hidrolisado obtido pela hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado. Os cálculos foram realizados de forma aproximada utilizando-se a metodologia proposta por Hugot (1969) para a concentração de sacarose.

Figura 5.10 – Influência da concentração inicial de celulose (hidrólise enzimática de bagaço de cana pré-tratado) e da capacidade da planta na área total requerida para o sistema de evaporação em quatro estágios e no custo de investimento no sistema instalado. Tempo/temperatura do pré-tratamento 1,59 min/210 °C, tempo espacial no CSTR e PFR de 24 e 48 h, respectivamente, concentração de celulase e beta-glicosidase 15 FPU/g e 8 U/g, respectivamente.

5.4 Estimativa de Investimento nas Demais Etapas do Processo

A estimativa dos custos de investimento foi feita pela aplicação da Equação 5.13 os dados de referência obtidos por McAloon; Taylor e Yee (2000) para a unidade de fermentação do hidrolisado celulósico e por Aden et al. (2002) para as demais unidades. Para todos os cálculos foi considerado o ano base 2008 e CEPCI de 575,4 e fator de localização da planta igual a 1,1. O valor de x na Equação 5.13 foi fixado em 0,65. Nesta mesma equação Cap_1 significa a capacidade da planta da referência utilizada e Cap_2 a capacidade da nova planta.

$$Custo_2 = Custo_1 \left(\frac{Cap_2}{Cap_1} \right)^x \quad (5.13)$$

Tabela 5.14 – Estimativa do custo de investimento no sistema de lavagem e filtração do bagaço pré-tratado. A estimativa foi baseada no trabalho de Aden et al. (2002).

Cap. (t/d)	At (ft2)	Nºfiltros	Ct (\$)
100	54	2	67.745,3
200	108	2	97.143,7
500	270	2	156.438,4
1000	540	2	224.325,6
2000	1080	3	390.785,3

Tabela 5.15 – Estimativa do custo de investimento na unidade de fermentação alcoólica do hidrolisado enzimático celulósico. A estimativa de investimento foi baseada no trabalho de McAloon, A.; Taylor, F. e Yee, W. (2000). Resultados para a capacidade de 500 t/dia e concentração de celulose igual a 150 g/L. *MM* significa milhões de dólares. Para a estimativa da quantidade de etanol produzido foi considerado o valor do rendimento de glicose em etanol igual a 0,45 g/g. G: glicose, E: etanol, C: custo de investimento.

500 t/d		Cel. = 150 g/L											
		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
G (t/d)	7_4	41,8	55,0	65,7	43,2	56,9	68,0	44,3	58,4	69,7	44,5	58,6	69,9
	15_8	60,2	78,1	91,8	62,3	80,8	95,0	63,9	82,8	97,4	64,2	83,1	97,7
	40_15	84,4	106,8	122,7	87,3	110,5	126,9	89,5	113,3	130,1	89,9	113,7	130,6
E (m³/d)	7_4	23,2	30,6	36,5	24,0	31,6	37,7	24,6	32,4	38,7	24,7	32,5	38,8
	15_8	33,5	43,4	51,0	34,6	44,9	52,7	35,5	46,0	54,1	35,6	46,2	54,3
	40_15	46,9	59,3	68,1	48,5	61,4	70,5	49,7	62,9	72,3	49,9	63,2	72,6
C (MM\$)	7_4	1,5	1,7	2,0	1,5	1,8	2,0	1,5	1,8	2,0	1,5	1,8	2,0
	15_8	1,8	2,2	2,4	1,9	2,2	2,5	1,9	2,3	2,5	1,9	2,3	2,5
	40_15	2,3	2,7	2,9	2,3	2,7	3,0	2,4	2,8	3,0	2,4	2,8	3,1

Tabela 5.16 – Estimativa do custo de investimento nas etapas de destilação e recuperação da lignina. A estimativa foi baseada no trabalho de Aden et al. (2002). Valores em milhões de dólares.

		Cel. = 50 g/L; EV_200 °C		
		24h	48h	72h
100 t/d	7_4	1,6	1,9	2,2
	15_8	2,0	2,4	2,6
	40_15	2,5	2,8	3,1
200 t/d	7_4	2,6	3,0	3,4
	15_8	3,2	3,7	4,1
	40_15	3,9	4,5	4,8
500 t/d	7_4	4,6	5,5	6,1
	15_8	5,8	6,8	7,4
	40_15	7,1	8,1	8,7
1000 t/d	7_4	7,3	8,6	9,6
	15_8	9,1	10,7	11,7
	40_15	11,1	12,7	13,7
2000 t/d	7_4	11,4	13,6	15,1
	15_8	14,3	16,7	18,3
	40_15	17,5	19,9	21,4

Tabela 5.17 – Estimativa de investimento nas áreas de tratamento de efluentes, caldeira e turbo-gerador, estocagem, equipamentos para utilidades e utilidades. A estimativa foi baseada no trabalho de Aden et al. (2002). *M* representa 10^6 .

Cap. (t/d)	Tratamento Efluentes (M\$)	Caldeira e Turbo-Gerador (M\$)	Estocagem (M\$)	Equipamentos Utilidades (M\$)	Utilidades (M\$/a)
100	0,8	8,8	0,5	1,1	0,4
200	1,2	13,8	0,7	1,7	0,8
500	2,2	25,0	1,3	3,1	2,1
1000	3,4	39,2	2,0	4,8	4,1
2000	5,3	61,5	3,2	7,5	8,2

5.4 Preço Mínimo de Venda do Etanol (PMVE)

O preço mínimo de venda do etanol foi estimado fazendo-se o lucro do empreendimento (LE) igual a zero, esta é a situação limite para que o investimento no empreendimento seja atraente economicamente. Se LE é igual a zero, então é possível calcular o PMVE com base na equação do lucro do empreendimento e nas estimativas da produção de etanol, custo anual com utilidades e custo de investimento. Foi considerado o custo com celulases igual a \$ 2,4/milhões de FPU (ZHENG et al. 2009).

Figura 5.11 – Avaliação da influência de variáveis dos processos de pré-tratamento e hidrólise enzimática no Preço Mínimo de Venda do Etanol (PMVE) de bagaço de cana em função da capacidade (base seca) de processamento da planta.

As Tabelas 5.18 a 5.22 mostram o resultado completo da estimativa dos parâmetros da equação do lucro do empreendimento para todas as condições de processo estudadas. A Figura 5.11 mostra, em poucas palavras que, em termos de redução do PMVE é preferível fixar as variáveis de processo nos seguintes valores: tempo espacial no PFR igual a 48 h (a redução no PMVE para o tempo de 72 h é pequena); concentração de celulose na reação de hidrólise igual a 100 g/L, ou aproximadamente 17 % de bagaço na suspensão (a diferença dessa condição para a que emprega 50 g/L de celulose é muito pequena); concentração enzimática a maior possível, neste caso 40 FPU/g e 15 U/g. A melhor condição de pré-tratamento é difícil de ser indicada, mas se for considerado que as pentoses do hidrolisado hemicelulósico gerado no pré-tratamento sejam fermentadas sem custos adicionais ao processo, então é possível perceber (Figura 5.12) que as condições de 190 °C e 200 °C são as que favorecem a redução do PMVE o qual pode ser reduzido se for considerada a utilização das pentoses para a produção de etanol. O câmbio considerado para a conversão real/dólar foi igual a 1,8.

Figura 5.12 – Avaliação da influência das condições de pré-tratamento por explosão a vapor no Preço Mínimo de Venda do Etanol (PMVE) em função da capacidade (base seca) da e processamento da planta. Foi considerada neste cálculo a fermentação das pentoses liberadas pelo pré-tratamento.

Tabela 5.18 – Estimativa da produção de etanol (P_E), do custo de investimento (ISBL), do custo com utilidades, insumos e matérias primas ($C_{mp+util}$) e do preço mínimo de venda do etanol (anidro) (PMVE) frente aos parâmetros: condição de pré-tratamento; concentração de celulose (50, 100 e 150 g/L); tempo de hidrólise em PFR (24, 48 e 72 h) e concentração de enzima (7 FPU/g_4 U/g a 40 FPU/g_15 U/g). A capacidade da planta é de 100 t/dia de bagaço (base seca). M significa 10^3 .

Cel. = 50 g/L													Cel. = 100 g/L												
100 t/d		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min			190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P _E (Mm ³ / ano)	7_4	2,2	2,8	3,3	2,2	2,9	3,4	2,3	3,0	3,5	2,3	3,0	3,5	1,7	2,3	2,7	1,8	2,4	2,8	1,9	2,4	2,9	1,9	2,4	2,9
	15_8	3,1	3,9	4,5	3,2	4,0	4,6	3,2	4,1	4,7	3,3	4,1	4,8	2,5	3,2	3,8	2,6	3,3	3,9	2,7	3,4	4,0	2,7	3,4	4,0
	40_15	4,1	5,1	5,7	4,3	5,2	5,9	4,4	5,4	6,0	4,4	5,4	6,0	3,5	4,4	5,0	3,6	4,5	5,1	3,7	4,6	5,3	3,7	4,6	5,3
ISBL (MM\$)	7_4	23,6	26,7	28,5	23,5	26,5	28,4	23,5	27,1	28,7	23,5	27,0	28,7	20,7	23,2	25,0	20,7	23,2	24,9	21,0	23,5	25,8	22,1	23,6	25,9
	15_8	24,2	27,3	29,1	24,1	27,2	29,0	24,1	27,7	29,4	24,0	27,7	29,3	21,3	23,8	25,5	21,2	23,7	25,5	21,5	24,1	26,4	22,6	24,2	26,5
	40_15	24,8	27,9	29,7	24,7	27,8	29,6	24,7	28,3	30,0	24,7	28,3	29,9	21,8	24,3	26,1	21,8	24,3	26,1	22,1	24,7	26,9	23,2	24,8	27,1
C _{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
	15_8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	40_15	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
PMVE (R\$/L)	7_4	23,49	20,29	18,35	22,60	19,54	17,69	22,06	19,42	17,44	21,94	19,32	17,36	25,69	21,74	19,57	24,78	20,98	18,89	24,50	20,72	19,02	25,59	20,78	19,06
	15_8	17,19	15,16	14,00	16,56	14,61	13,51	16,17	14,52	13,33	16,09	14,45	13,26	18,53	15,96	14,62	17,89	15,42	14,13	17,70	15,23	14,22	18,46	15,27	14,25
	40_15	13,45	12,22	11,58	12,98	11,80	11,18	12,69	11,73	11,04	12,63	11,68	10,99	14,25	12,56	11,74	13,79	12,15	11,36	13,64	12,02	11,44	14,19	12,05	11,46

Tabela 5.18 – Continuação.

Cel. = 150 g/L													
100 t/d	190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min			
	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	
P_E (Mm ³ / ano)	7_4	1,5	2,0	2,4	1,6	2,1	2,5	1,6	2,2	2,6	1,6	2,2	2,6
	15_8	2,2	2,9	3,4	2,3	3,0	3,5	2,4	3,1	3,6	2,4	3,1	3,6
	40_15	3,1	4,0	4,5	3,2	4,1	4,7	3,3	4,2	4,8	3,3	4,2	4,8
ISBL (MM\$)	7_4	21,7	22,7	24,1	22,0	23,5	26,1	22,1	23,6	26,2	22,0	23,5	26,2
	15_8	22,2	23,2	24,6	22,5	24,1	26,7	22,6	24,2	26,8	22,6	24,1	26,7
	40_15	22,7	23,7	25,1	23,1	24,6	27,2	23,2	24,7	27,3	23,1	24,7	27,3
C_{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
	15_8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	40_15	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
PMVE (R\$/L)	7_4	30,32	23,94	21,24	29,73	23,99	22,20	29,09	23,48	21,72	28,88	23,32	21,58
	15_8	21,74	17,46	15,71	21,32	17,49	16,39	20,88	17,13	16,05	20,74	17,02	15,95
	40_15	16,50	13,54	12,42	16,20	13,56	12,93	15,89	13,30	12,68	15,79	13,22	12,60

Tabela 5.19 – Estimativa da produção de etanol (P_E), do custo de investimento (ISBL), do custo com utilidades, insumos e matérias primas ($C_{mp+util}$) e do preço mínimo de venda do etanol (anidro) (PMVE) frente aos parâmetros: condição de pré-tratamento; concentração de celulose (50, 100 e 150 g/L); tempo de hidrólise em PFR (24, 48 e 72 h) e concentração de enzima (7 FPU/g_4 U/g a 40 FPU/g_15 U/g). A capacidade da planta é de 200 t/dia de bagaço (base seca). M significa 10^3 .

Cel. = 50 g/L													Cel. = 100 g/L												
200 t/d		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min			190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h			
P _E (Mm³ / ano)	7_4	4,3	5,6	6,6	4,5	5,8	6,8	4,6	5,9	7,0	4,6	6,0	7,0	3,5	4,6	5,5	3,6	4,7	5,6	3,7	4,9	5,8	3,7	4,9	5,8
	15_8	6,1	7,7	8,9	6,3	8,0	9,2	6,5	8,2	9,5	6,5	8,3	9,5	5,0	6,5	7,6	5,2	6,7	7,8	5,3	6,9	8,0	5,4	6,9	8,0
	40_15	8,3	10,1	11,3	8,6	10,5	11,7	8,8	10,7	12,0	8,8	10,8	12,1	7,0	8,7	9,9	7,2	9,0	10,3	7,4	9,3	10,5	7,4	9,3	10,6
ISBL (MM\$)	7_4	36,7	44,7	48,3	36,2	44,2	47,8	36,7	45,2	48,4	36,7	45,2	48,4	33,0	36,1	42,3	32,8	36,0	42,1	33,4	37,1	43,8	33,8	37,4	44,2
	15_8	37,6	45,7	49,2	37,1	45,2	48,8	37,6	46,2	49,4	37,6	46,2	49,4	33,8	37,0	43,2	33,7	36,9	43,1	34,2	38,0	44,7	34,6	38,4	45,1
	40_15	38,5	46,6	50,1	38,0	46,1	49,7	38,6	47,1	50,3	38,6	47,2	50,3	34,7	37,9	44,1	34,6	37,8	44,0	35,2	38,9	45,7	35,5	39,3	46,0
C _{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	15_8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
	40_15	4,3	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,3	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
PMVE (R\$/L)	7_4	18,57	17,18	15,68	17,72	16,43	15,01	17,49	16,37	14,82	17,43	16,31	14,77	20,79	17,20	16,75	20,00	16,56	16,14	19,82	16,62	16,32	19,94	16,71	16,39
	15_8	13,63	12,84	11,96	13,02	12,30	11,47	12,86	12,25	11,32	12,82	12,21	11,29	15,04	12,66	12,52	14,48	12,21	12,07	14,36	12,25	12,21	14,44	12,31	12,25
	40_15	10,76	10,40	9,93	10,31	9,98	9,53	10,19	9,94	9,42	10,16	9,91	9,39	11,66	10,06	10,10	11,26	9,72	9,75	11,17	9,75	9,86	11,23	9,80	9,89

Tabela 5.19 – Continuação.

Cel. = 150 g/L													
200 t/d		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P_E (Mm ³ / ano)	7_4	3,1	4,1	4,9	3,2	4,2	5,0	3,3	4,3	5,2	3,3	4,3	5,2
	15_8	4,5	5,8	6,8	4,6	6,0	7,0	4,7	6,1	7,2	4,8	6,2	7,2
	40_15	6,2	7,9	9,1	6,5	8,2	9,4	6,6	8,4	9,6	6,7	8,4	9,7
ISBL (MM\$)	7_4	33,6	37,4	41,4	34,7	35,3	42,0	34,6	37,9	42,7	34,5	38,3	42,6
	15_8	34,4	38,2	42,3	35,5	36,1	42,8	35,4	38,7	43,6	35,3	39,1	43,5
	40_15	35,2	39,1	43,1	36,3	37,0	43,7	36,3	39,6	44,4	36,2	40,0	44,4
C_{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	15_8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
	40_15	4,3	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
PMVE (R\$/L)	7_4	23,90	19,99	18,44	23,77	18,32	18,05	23,16	19,08	17,89	23,01	19,20	17,78
	15_8	17,19	14,60	13,64	17,10	13,41	13,35	16,68	13,96	13,24	16,57	14,04	13,16
	40_15	13,18	11,39	10,82	13,12	10,53	10,61	12,81	10,92	10,53	12,74	10,98	10,47

Tabela 5.20 – Estimativa da produção de etanol (P_E), do custo de investimento (ISBL), do custo com utilidades, insumos e matérias primas ($C_{mp+util}$) e do preço mínimo de venda do etanol (anidro) (PMVE) frente aos parâmetros: condição de pré-tratamento; concentração de celulose (50, 100 e 150 g/L); tempo de hidrólise em PFR (24, 48 e 72 h) e concentração de enzima (7 FPU/g_4 U/g a 40 FPU/g_15 U/g). A capacidade da planta é de 500 t/dia de bagaço (base seca). M significa 10^3 .

Cel. = 50 g/L													Cel. = 100 g/L												
500 t/d		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min			190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P _E (Mm³ / ano)	7_4	10,8	14,0	16,5	11,2	14,5	17,1	11,4	14,9	17,5	11,5	14,9	17,6	8,7	11,5	13,7	9,0	11,9	14,1	9,3	12,2	14,5	9,3	12,2	14,5
	15_8	15,3	19,4	22,3	15,8	20,0	23,1	16,2	20,5	23,7	16,3	20,6	23,8	12,6	16,2	18,9	13,0	16,7	19,5	13,3	17,2	20,0	13,4	17,2	20,1
	40_15	20,7	25,3	28,3	21,4	26,2	29,3	22,0	26,9	30,1	22,0	27,0	30,2	17,4	21,8	24,8	18,0	22,6	25,7	18,5	23,2	26,4	18,6	23,2	26,5
ISBL (MM\$)	7_4	71,6	91,1	99,7	69,9	89,4	99,6	71,0	91,8	99,5	71,0	91,9	103,0	63,0	76,6	85,2	61,8	75,4	84,0	64,2	74,5	89,6	65,0	75,4	90,5
	15_8	73,2	92,8	101,5	71,5	91,2	101,4	72,7	93,6	101,3	72,7	93,7	104,8	64,5	78,2	86,8	63,3	77,0	85,7	65,7	76,2	91,3	66,5	77,0	92,2
	40_15	74,9	94,5	103,1	73,3	92,9	103,1	74,4	95,4	103,0	74,5	95,4	106,5	66,1	79,8	88,4	64,9	78,7	87,4	67,4	77,9	93,0	68,2	78,8	93,9
C _{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
	15_8	6,9	6,9	6,9	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1	6,9	6,9	6,9	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1	7,1
	40_15	10,8	10,8	10,8	11,0	11,0	11,0	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	10,8	10,8	10,8	11,0	11,0	11,0	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
PMVE (R\$/L)	7_4	14,77	14,20	13,11	13,98	13,50	12,66	13,84	13,49	12,34	13,79	13,44	12,69	16,25	14,77	13,69	15,45	14,08	13,08	15,60	13,60	13,54	15,72	13,68	13,61
	15_8	10,87	10,61	10,00	10,31	10,11	9,67	10,20	10,10	9,43	10,17	10,07	9,69	11,79	10,87	10,24	11,23	10,38	9,80	11,33	10,03	10,13	11,42	10,09	10,18
	40_15	8,66	8,65	8,34	8,24	8,26	8,08	8,17	8,25	7,89	8,14	8,23	8,09	9,25	8,67	8,32	8,85	8,31	7,98	8,92	8,05	8,23	8,98	8,09	8,27

Tabela 5.20 – Continuação.

Cel. = 150 g/L													
500 t/d		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P_E (Mm ³ / ano)	7_4	7,7	10,2	12,2	8,0	10,5	12,6	8,2	10,8	12,9	8,2	10,8	12,9
	15_8	11,2	14,5	17,0	11,5	15,0	17,6	11,8	15,3	18,0	11,9	15,4	18,1
	40_15	15,6	19,8	22,7	16,2	20,5	23,5	16,6	21,0	24,1	16,6	21,1	24,2
ISBL (MM\$)	7_4	65,4	74,2	85,0	68,6	71,2	87,6	68,4	78,9	87,5	68,2	78,7	87,3
	15_8	66,8	75,7	86,5	70,0	72,7	89,2	69,9	80,5	89,1	69,7	80,3	88,9
	40_15	68,3	77,3	88,0	71,5	74,3	90,7	71,5	82,1	90,7	71,3	81,9	90,5
C_{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
	15_8	6,9	6,9	6,9	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1
	40_15	10,8	10,8	10,8	11,0	11,0	11,0	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
PMVE (R\$/L)	7_4	18,99	16,17	15,33	19,18	15,05	15,26	18,68	16,13	14,87	18,55	16,03	14,78
	15_8	13,70	11,83	11,35	13,83	11,04	11,29	13,48	11,80	11,01	13,39	11,73	10,95
	40_15	10,62	9,31	9,06	10,71	8,73	9,02	10,46	9,29	8,81	10,39	9,24	8,76

Tabela 5.21 – Estimativa da produção de etanol (P_E), do custo de investimento (ISBL), do custo com utilidades, insumos e matérias primas ($C_{mp+util}$) e do preço mínimo de venda do etanol (anidro) (PMVE) frente aos parâmetros: condição de pré-tratamento; concentração de celulose (50, 100 e 150 g/L); tempo de hidrólise em PFR (24, 48 e 72 h) e concentração de enzima (7 FPU/g_4 U/g a 40 FPU/g_15 U/g). A capacidade da planta é de 1000 t/dia de bagaço (base seca). M significa 10^3 .

1000 t/d		Cel. = 50 g/L												Cel. = 100 g/L											
		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min			190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P_E (Mm ³ / ano)	7_4	21,6	28,0	33,0	22,3	29,0	34,2	22,9	29,7	35,0	23,0	29,8	35,2	17,5	23,0	27,3	18,1	23,7	28,2	18,5	24,3	29,0	18,6	24,4	29,1
	15_8	30,5	38,7	44,6	31,6	40,1	46,2	32,4	41,1	47,3	32,5	41,3	47,5	25,1	32,4	37,8	26,0	33,5	39,1	26,7	34,3	40,1	26,8	34,5	40,2
	40_15	41,4	50,7	56,7	42,8	52,4	58,7	43,9	53,7	60,1	44,1	53,9	60,4	34,9	43,7	49,7	36,1	45,2	51,4	37,0	46,3	52,7	37,1	46,5	52,9
ISBL (MM\$)	7_4	120,8	152,6	171,4	117,8	153,5	173,3	119,9	157,1	177,9	120,1	157,3	178,2	106,0	128,8	141,4	103,0	125,8	142,6	107,9	128,1	146,8	109,4	129,6	148,3
	15_8	123,3	155,3	174,1	120,3	156,3	176,1	122,5	159,9	180,8	122,7	160,1	181,0	108,3	131,3	144,0	105,3	128,3	145,3	110,3	130,7	149,5	111,8	132,2	151,0
	40_15	126,0	158,0	176,7	123,0	159,0	178,8	125,2	162,6	183,5	125,5	162,9	183,7	110,8	133,9	146,5	107,9	131,0	147,9	112,9	133,5	152,1	114,5	135,0	153,7
$C_{mp+util}$ (MM\$ / ano)	7_4	11,3	11,3	11,3	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,5	11,5	11,5	11,3	11,3	11,3	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,5	11,5	11,5	11,5
	15_8	13,8	13,8	13,8	14,0	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	13,8	13,8	13,8	14,0	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1
	40_15	21,6	21,6	21,6	22,1	22,1	22,1	22,4	22,4	22,4	22,5	22,5	22,5	21,6	21,6	21,6	22,1	22,1	22,1	22,4	22,4	22,4	22,5	22,5	22,5
PMVE (R\$/L)	7_4	12,67	12,06	11,38	11,98	11,72	11,13	11,88	11,68	11,12	11,85	11,65	11,09	13,93	12,62	11,54	13,14	11,95	11,25	13,36	11,85	11,27	13,48	11,93	11,33
	15_8	9,34	9,03	8,69	8,84	8,79	8,50	8,77	8,75	8,49	8,75	8,73	8,47	10,13	9,30	8,65	9,57	8,82	8,44	9,73	8,76	8,45	9,81	8,81	8,50
	40_15	7,50	7,40	7,28	7,13	7,22	7,13	7,08	7,19	7,13	7,06	7,18	7,11	8,02	7,48	7,08	7,61	7,12	6,92	7,73	7,07	6,93	7,78	7,11	6,96

Tabela 5.21 – Continuação.

1000 t/d		Cel. = 150 g/L											
		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P_E (Mm ³ / ano)	7_4	15,5	20,4	24,3	16,0	21,1	25,2	16,4	21,6	25,8	16,5	21,7	25,9
	15_8	22,3	28,9	34,0	23,1	29,9	35,2	23,7	30,7	36,1	23,8	30,8	36,2
	40_15	31,2	39,5	45,4	32,3	40,9	47,0	33,1	41,9	48,2	33,3	42,1	48,4
ISBL (MM\$)	7_4	111,4	128,7	139,9	114,6	119,0	143,5	115,4	134,0	145,9	116,4	137,7	145,7
	15_8	113,6	131,1	142,3	116,8	121,4	146,0	117,7	136,5	148,5	118,7	140,2	148,3
	40_15	116,0	133,5	144,7	119,2	123,9	148,5	120,2	139,1	151,0	121,2	142,8	150,8
$C_{mp+util}$ (MM\$ / ano)	7_4	11,3	11,3	11,3	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,5	11,5	11,5
	15_8	13,8	13,8	13,8	14,0	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1
	40_15	21,6	21,6	21,6	22,1	22,1	22,1	22,4	22,4	22,4	22,5	22,5	22,5
PMVE (R\$/L)	7_4	16,46	14,20	12,83	16,32	12,81	12,71	16,03	13,90	12,59	16,09	14,19	12,52
	15_8	11,89	10,40	9,52	11,79	9,41	9,42	11,59	10,18	9,34	11,63	10,39	9,29
	40_15	9,28	8,23	7,67	9,21	7,51	7,60	9,06	8,08	7,53	9,10	8,22	7,50

Tabela 5.22 – Estimativa da produção de etanol (P_E), do custo de investimento (ISBL), do custo com utilidades, insumos e matérias primas ($C_{mp+util}$) e do preço mínimo de venda do etanol (anidro) (PMVE) frente aos parâmetros: condição de pré-tratamento; concentração de celulose (50, 100 e 150 g/L); tempo de hidrólise em PFR (24, 48 e 72 h) e concentração de enzima (7 FPU/g_4 U/g a 40 FPU/g_15 U/g). A capacidade da planta é de 2000 t/dia de bagaço (base seca). M significa 10^3 .

Cel. = 50 g/L													Cel. = 100 g/L												
2000 t/d		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min			190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P _E (Mm³ / ano)	7_4	43,2	56,1	66,0	44,7	58,0	68,3	45,8	59,5	70,1	46,0	59,7	70,3	35,0	45,9	54,6	36,2	47,5	56,5	37,1	48,7	57,9	37,2	48,9	58,1
	15_8	61,0	77,5	89,2	63,2	80,1	92,3	64,8	82,2	94,7	65,0	82,5	95,0	50,3	64,8	75,5	52,0	67,0	78,1	53,3	68,7	80,1	53,5	69,0	80,4
	40_15	82,8	101,3	113,4	85,6	104,8	117,3	87,8	107,5	120,3	88,2	107,9	120,8	69,7	87,3	99,4	72,1	90,3	102,8	74,0	92,6	105,4	74,3	93,0	105,8
ISBL (MM\$)	7_4	201,5	255,3	307,3	199,5	257,8	306,7	202,5	261,1	316,3	202,5	261,1	316,3	182,0	216,2	247,2	175,4	210,5	241,5	186,1	221,5	253,6	188,8	228,4	261,6
	15_8	205,5	259,5	311,6	203,5	262,1	311,1	206,6	265,5	320,8	206,6	265,5	320,9	185,6	220,1	251,3	179,0	214,5	245,7	189,8	225,6	257,9	192,5	232,5	265,9
	40_15	209,6	263,7	315,6	207,8	266,4	315,2	210,9	269,9	325,0	211,0	269,9	325,1	189,6	224,2	255,3	183,1	218,7	249,8	193,9	229,9	262,1	196,7	236,8	270,1
C _{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	22,6	22,6	22,6	22,8	22,8	22,8	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,6	22,6	22,6	22,8	22,8	22,8	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9
	15_8	27,6	27,6	27,6	28,0	28,0	28,0	28,2	28,2	28,2	28,2	28,2	28,2	27,6	27,6	27,6	28,0	28,0	28,0	28,2	28,2	28,2	28,2	28,2	28,2
	40_15	43,3	43,3	43,3	44,2	44,2	44,2	44,8	44,8	44,8	44,9	44,9	44,9	43,3	43,3	43,3	44,2	44,2	44,2	44,8	44,8	44,8	44,9	44,9	44,9
PMVE (R\$/L)	7_4	10,79	10,25	10,30	10,35	10,00	9,94	10,23	9,87	9,98	10,19	9,84	9,94	12,20	10,79	10,22	11,43	10,20	9,69	11,74	10,41	9,87	11,84	10,66	10,12
	15_8	7,97	7,69	7,86	7,65	7,51	7,60	7,57	7,42	7,62	7,54	7,39	7,60	8,88	7,97	7,67	8,34	7,55	7,28	8,56	7,70	7,41	8,63	7,87	7,59
	40_15	6,46	6,36	6,61	6,23	6,22	6,40	6,16	6,15	6,42	6,15	6,13	6,40	7,09	6,46	6,31	6,70	6,15	6,02	6,85	6,26	6,12	6,90	6,39	6,25

Tabela 5.22 – Continuação.

Cel. = 150 g/L													
2000 t/d		190°C/13,89min			200°C/4,95min			210°C/1,59min			220°C/0,84min		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
P_E (Mm ³ / ano)	7_4	30,9	40,8	48,6	32,0	42,2	50,3	32,8	43,2	51,6	32,9	43,4	51,8
	15_8	44,6	57,8	68,0	46,2	59,8	70,3	47,3	61,3	72,1	47,5	61,6	72,4
	40_15	62,5	79,1	90,8	64,7	81,8	94,0	66,3	83,9	96,4	66,6	84,2	96,7
ISBL (MM\$)	7_4	193,7	223,6	250,3	198,9	199,1	251,8	202,4	232,7	260,6	200,0	236,1	265,1
	15_8	197,1	227,3	254,2	202,4	202,9	255,7	205,9	236,6	264,6	203,5	240,0	269,2
	40_15	200,8	231,2	258,0	206,2	206,9	259,6	209,9	240,6	268,6	207,5	244,1	273,1
C_{mp+util} (MM\$ / ano)	7_4	22,6	22,6	22,6	22,8	22,8	22,8	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9
	15_8	27,6	27,6	27,6	28,0	28,0	28,0	28,2	28,2	28,2	28,2	28,2	28,2
	40_15	43,3	43,3	43,3	44,2	44,2	44,2	44,8	44,8	44,8	44,9	44,9	44,9
PMVE (R\$/L)	7_4	14,55	12,52	11,61	14,41	10,94	11,28	14,27	12,25	11,36	14,07	12,36	11,49
	15_8	10,52	9,18	8,61	10,42	8,06	8,38	10,33	8,98	8,43	10,19	9,06	8,52
	40_15	8,27	7,31	6,97	8,20	6,50	6,79	8,13	7,17	6,83	8,03	7,23	6,90

6 CONCLUSÕES

- Os modelos cinéticos propostos para descrever a cinética dos processos de explosão a vapor, hidrólise enzimática e fermentação de xilose ajustaram adequadamente os dados experimentais de tal forma que os parâmetros cinéticos calculados foram significativos frente ao teste F.
- O sistema CSTR-PFR para a hidrólise enzimática é um sistema promissor para a realização desta reação, pois permite obter elevadas conversões da celulose em glicose em tempo de reação menores que aqueles utilizados para os reatores CSTR sozinhos.
- A avaliação econômica do processo mostrou que as condições que minimizam o Preço Mínimo de Venda do Etanol podem ser:
 - Pré-tratamento por explosão a vapor: 200 °C por 5 min;
 - Hidrólise Enzimática
 - Concentração de celulose: 100 g/L;
 - Tempo no PFR: 48 h;
 - Enzimas: celulase 40 FPU/g e β -glicosidase 15 U/g;
 - Capacidade da Planta: maior que 500 t/dia;
 - Utilização da fração hemicelulósica para a produção de etanol.
- O preço do etanol obtido pelo processo proposto não é competitivo frente o preço de venda do etanol anidro estimado atualmente em R\$ 1,30.

REFERÊNCIAS

- ADEN, A.; RUTH, M.; IBSEN, K.; JECHURA, J.; NEEVES, K.; SHEEHAN, J.; WALLACE, B.; MONTAGUE, L.; SLAYTON, A.; LUKAS, J. **Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover**. NREL/TP-510-32438 Contract No DE-AC36-99-GO10337, 2002.
- AGUIRRE, L. A. **Introdução à identificação de sistemas: técnicas lineares e não lineares a sistemas reais**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2004. 659p.
- AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v.10, p.845-864, 1968.
- AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 309-318, 2002.
- AVELLAR, B. K.; GLASSER, W. G. Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 3, p. 205-218, 1998.
- BABCOCK, L.W.; Method of producing fermentable sugars and alcohol from wood. Patente **USA nº 1.825.464**, 26 de abril, 1932.
- BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. 2nd Ed. **Biochemical Engineering Fundamentals**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1986. 984p.
- BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; OLIVA, J. M.; CABAÑAS, A., MANZANARES, P.; BALLESTEROS M. Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129-132, p. 496-508, 2006.
- BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M.J.; LEE, J. H. Bommarius AS, Modeling cellulase kinetics on lignocellulosic substrates. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 3, p. 833-848, 2009.
- BELDMAN G.; VORAGEN A. G. J.; ROMBOUTS F. M.; PILNIK W. Synergism in cellulose hydrolysis by endoglicanases and exoglicanases purified from *Trichoderma viride*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, p. 173–178, 1988.
- BOISSET, C.; FRASCHINI, C.; LEIN, M.; HENRISSAT, B.; CHANZY, H. Imaging the enzymatic digestion of bacterial cellulose ribbons reveals the endo character of the cellobiohydrolase Cel6A from *Humicola insolens* and its mode of synergy with cellobiohydrolase Cel7A. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, p. 1444-1452, 2000.
- BOUSSAID, A.; SADDLER, J. N. Adsorption and activity profiles of cellulases during the hydrolysis of two Douglas fir pulps. **Enzyme Microbial Technology**, v. 24, p. 138-143, 1999.
- BÜRGI, R. **Produção de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum sp. L.*) auto-hidrolisado e avaliação do seu teor nutritivo para ruminantes**. Dissertação de Mestrado em Agronomia, ESALQ-USP, Piracicaba, 61p., 1985.
- CAMPBELL, C. J.; LAHERRÉRE, J. H. The End of Cheap Oil. **Sci. Am.**, v. 60, 1998.
- CARA, C.; RUIZ, E.; BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J. Castro E Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 423-429, 2006.

CARRARD, G.; KOIVULA, A.; SODERLUND, H. Y.; BEGUIN, P. Cellulosebinding domains promote hydrolysis of different sites on crystalline cellulose. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 97, p. 10342-10347, 2000.

CARVALHO, M. E. A.; KLING, S. H. **Influência da relação enzima/substrato no rendimento de sacarificação do bagaço de cana tratado por steam-explosion**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial – FTI, 1983, Projeto 198, NT – BIEF 83/2.

CARVALHO, M. E. A.; SCHWAN, R. F. **Sacarificação e fermentação de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial – FTI, 1984, Projeto 198, NT BIEF 84/06 (7).

CARVALHO NETO, C.C. **Estudos de parâmetros relativos ao processo de sacarificação e fermentação simultâneas de bagaço de cana-de-açúcar**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial – FTI, 1987, Projeto 228, NT BTSE-87/12.

CARVALHO NETO, C. C. **Estudo da sacarificação enzimática e fermentação alcoólica associadas de bagaço de cana-de-açúcar**, 1988. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988, 218p.

CAPEK-MÉNARD, E.; JOLLEZ, P.; CHONET, E.; WAYMAN, M.; DOAN, K. Pretreatment of waste paper for increased ethanol yields. **Biotechnology Letters**, v. 14, p. 985-988, 1992.

CAULFIELD, D. E.; MOORE, W. E.; Effect of varying crystallinity of cellulose on enzymatic hydrolysis. **Wood Science**. v. 6, p. 375-379, 1974.

CHAMY, R.; NÚÑEZ, M. J.; LEMA, J. M. Product inhibition of fermentation of xylose to ethanol by free and immobilized *Pichia stipitis*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 16, p. 622-626, 1994.

CHANG, V. S.; HOLTZAPPLE, M. T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 86, p. 5-37, 2000.

CONSTANTINIDES, A.; MOSTOUFI, N., **Numerical methods for chemical engineers with Matlab applications**. New York: Prentice Hall, 1999.

CONVERSE, A. O.; OPTEJAR, J. D. A synergistic kinetics model for enzymatic cellulose hydrolysis compared to degree-of-synergism experimental results. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 42, p. 145–148, 1993.

COSTA, A. C.; ATALA, D. I. P; MAUGERI, F.; MACIEL, R. Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structures for an extractive alcoholic fermentation. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 125-137, 2001.

DRAUDE, K. M.; DRAUDE, C. B.; KURNIAWAN, A. Effect of oxygen delignification on the rate and extent of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic material. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 113–120. 2001.

DUMSDAY, G. J.; JONES, K.; STANLEY, G. A.; PAMMENT, N. B. Recombinant organisms for ethanol production from hemicellulosic hydrolyzates – A review of recent progress. **Australasian Biotechnology**, v. 7, n. 4, p. 285 – 295, 1997.

DU PREEZ, J. C. Process parameters and environmental factors affecting D-xylose fermentation by yeasts. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 16, p. 944-952, 1994.

DU PREEZ, J. C.; VAN DRIESSEL, B.; PRIOR, B. A. Ethanol tolerance of *Pichia stipitis* and *Candida shehatae* strains in fed-batch cultures at controlled low dissolved oxygen levels. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 30, p. 53-58, 1989.

DWIVEDI, C. P.; GHOSE, T. K. A model of hydrolysis of bagasse cellulose by enzyme from *Trichoderma reesei* QM 9414. **J. Fermentation Technology**, v. 57, p. 15-24, 1979.

ERWIN, D., **Industrial Chemical Process Design**, New York: McGraw-Hill, Inc. 2001.

ESTEGHLALIAN, A. R.; BILODEAU, M.; MANSFIELD, S. D. Y.; SADDLER, J. N. Do enzymatic hydrolyzability and Simons' stain reflect the changes in the accessibility of lignocellulosic substrates to cellulase enzymes? **Biotechnology Progress**, v. 17, p. 1049-1054, 2001.

FAIX, O.; GRUNWALD, C.; BEINHOFF, O. Determination of phenolic hydroxyl group content of milled wood lignin (MWLs) from different botanical origins using selective aminolysis, FTIR, ¹H-NMR, and UV spectroscopy. **Holzforschung**, v. 46, p. 425-432, 1992.

JEFFRIES, T. W. Utilization of xylose by bacteria, yeasts and fungi. **Advances Biochemical Engineering**, v. 27, p. 1-32, 1983.

FENGEL, D.; WEGENER, G.; **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERRARA, M. F.; KLING, S. H. **Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar por steam explosion: consolidação dos conhecimentos adquiridos nos estudos de bancada**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial - FTI, 1984, Projeto 197, NT-BIPR-84/07.

FOGLER, H. S.; **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FREUDENBERG, K. The constitution and biosynthesis of lignin. In: FREUDENBERG, K., NEISH, A. C. eds. **Constitution and biosynthesis of lignin**. Berlin: Springer-Verlag, p. 12-47, 1968.

GAN, Q., ALLEN, S. J.; TAYLOR, G., Design and operation of an integrated membrane reactor for enzymatic cellulose hydrolysis. **Biochemical Engineering Journal**, v. 12, p. 223-229, 2002.

GAN, Q., ALLEN, S. J.; TAYLOR, G. Kinetic dynamics in heterogeneous enzymatic hydrolysis of cellulose: an overview, an experimental study and mathematical modelling. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 1003-1018, 2003.

GARROTE, G., DOMÍNGUEZ, H., PARAJO, J. C., Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 571-578, 2001.

GHOSE, T. K. Measurement of cellulose activities. **Pure and Applied Chemistry**, v. 59, p. 257- 268, 1987.

GHOSE, T. K.; DAS, K. **A simplified kinetic approach to cellulose-cellulase system**. In: ADVANCES IN BIOCHEMICAL ENGINEERING/BIO TECHNOLOGY. Berlin / Heidelberg: Springer, 1971, Cap. 3, v. 1, p. 55-76.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L.P.B.M.; HEERES, H. J. Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 46, p. 1696-1708, 2007.

GONG, C.S.; CHEN, C.S.; CHEN L.F. Pretreatment of sugar cane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by yeast. **Applied Biochemistry and Biochnology**, v. 39-40, p. 83-88, 1993.

GREGG, D. J.; BOUSSAID, A.; SADDLER, J. N. Techno-economic evaluations of a generic wood-to-ethanol process: effect of increased cellulose yields and enzyme recycle, **Bioresource Technology**, v. 63, p. 7-12, 1998.

GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. (Eds.), **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1984.

GUSAKOV, A. V.; SINITSYN, A. P. A theoretical analysis of cellulase product inhibition: effect of cellulase binding constant, enzyme/substrate ratio, and β -glucosidase activity on the inhibition pattern. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, p. 663 - 671, 1992.

GUTHRIE, K. M. Capital Cost Estimating. **Chemical Engineering**, v. 76, n. 6, p. 114-142, 1969.

HAHN-HAGERDAL, B.; JEPPSSON, H.; SKOOG, K.; PRIOR, B.A. Biochemistry and physiology of xylose fermentation by yeasts. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 16, p. 933-942, 1994.

HALL, S.R. Process Equipment Costs, **Chemical Engineering**, April 5, 1982.

HAMELINCK, C.N.; VAN HOOIJDONK G.; FAAIJ, A.P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384-410, 2005.

HUMPHREYS, K. K., **Sources of international cost data**. Disponível em www.icost.org, acessado em Jan/2009.

HEITZ, M.; CAPEK-MÉNARD, E.; KOEBERLE, P.G.; GAGNÉ J.; CHORNET, E.; OVEREND, R.P.; TAYLOR, J.D.; YU, E. Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: Optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE II Technology. **Bioresource Technology**, v. 35, p. 23-32, 1991.

HENRISSAT, B.; TEERI, T. T.; WARREN, R. A. J. A scheme for designating enzymes that hydrolyze the polysaccharides in the cell walls of plants. **FEBS Letters**, v. 425, p. 352-354, 1998.

HENRISSAT, B.; DRIGUEZ, H.; VIET, C.; SCHÜLEIN, M.; Synergism of cellulases from *Trichoderma reesei* in the degradation of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 3, p. 722-726, 1985.

HINMAN, N. D.; SCHELL, D. J.; RILEY, C. J.; BERGERON, P. W.; WALTER, P. J.; Preliminary estimate of the cost of ethanol production for SSF technology. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 34/35, p. 639-649, 1992.

HOLTZAPPLE, M. T.; CARAM, H. S.; HUMPHREY, A. E. Determining the inhibition constants of the HCH-1 model of cellulose hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, p. 753-7, 1984.

HOLTZAPPLE, M. T.; COGNATA, M.; SHU, Y.; HENDRICKSON, C. Inhibition of *Trichoderma reesei* cellulase by sugars and solvents. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 36, p. 275-287, 1990.

HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1969, v. 2.

LARSSON, S.; REIMANN, A.; NILVEBRANT, N. O.; JÖNSSON, L. J. Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates of spruce. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 77-79, p. 91-103, 1999.

LAVARACK, B. P.; GRIFFIN, G. J.; RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 367-380, 2002.

LEE, J. Biological Conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v.56, p.1, 1997.

LEE, Y. H.; FAN, L.T. Kinetic studies of the enzymatic hydrolysis of cellulose: analysis of extended hydrolysis time. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, p. 775-780, 1983.

LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLRSTEDT, G. Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3061-3068, 2007.

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. **Álcool Carburante: Uma Estratégia Brasileira**. Curitiba: Editora UFPR, 2002. 248p.

LUONG, J. H. T. Kinetics of Ethanol Inhibition in Alcohol Fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v.27, p.280-285, 1985.

LYND, L. R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. **Annu. Rev. Energy Environ.**, v. 21, p. 403-465, 1996.

LYND, L. R; WEIMER, P. J; ZYLWH, V.; PRETORIUS, I. S. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiol. Molec. Biol. Rev.**, v. 66, p. 506-577, 2002.

KAAR, W. E.; GUTIERREZ, C. V.; KINOSHITA, C. M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 3, p. 277-287, 1998.

KASTEL'YANOS, O.; SINITSYN, A. P.; VLASENKO, E. Y. Effects of various factors on the kinetics of cellulose hydrolysis by an enzyme preparation from *Penicillium verruculosum*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 31, p.425-430, 1995.

KLING, S. H.; CARVALHO NETO, C. C.; FERRARA, M. A.; TORRES, J. C. R.; MAGALHÃES D. B.; RYU D. D. Y. Enhancement of enzymatic hydrolysis of sugar cane bagasse by steam explosion pretreatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 24, p. 1035-1039, 1987.

KLYOSOV, A. A.; SINITSYN, A. P.; RABINOWITCH, M. L. The comparative role of exoglucosidase and cellobiase in glucose formation from cellulose, In: WEETALL HW, ROYER GP, editors. **Enzyme Engineering**, New York: Plenum Press, p. 153-165, 1980, v. 5.

KRAULIS, P. J.; CLORE, G. M.; NILGES, M.; JONES, T. A.; PETTERSSON, G.; KNOWLES, J.; GRONEBORN, A. M. Determination of the threedimensional solution structure of the C-terminal domain of cellobiohydrolase I from *Trichoderma reesei*. A study using nuclear magnetic resonance and hybrid distance geometry-dynamical simulated annealing. **Biochemistry**, v. 28, p. 7241 - 7257, 1989.

MAGALHÃES, D. B.; CARVALHO, M. E. A. **Influência da adição complementar de beta-glicosidase no rendimento de sacarificação do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial – FTI, 1984a, Projeto 198, NT – BIEF 84/4.

MAGALHÃES, D. B.; CARVALHO, M. E. A. **Estudos de sacarificação enzimática de bagaço de cana pré-tratado por descompressão rápida utilizando celulasas com atividades distintas**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial – FTI, 1984b, Projeto 198, NT BIEF 84/08 (8).

MANDELS, M.; ANDREOTT, R.; ROCHE, C. Measurement of saccharifying cellulose. **Biotechnology and Bioengineering Symposium**, v. 6, p. 2-34, 1976.

MASON, W. H. Process and apparatus for disintegration of wood and the like. **US Patent 1.578.609**, 1926.

MATSUMO, R.; TANIGUCHI, M.; TANAKA, M.; KAMIKUBO, T. A model for hydrolysis of microcrystalline cellulose by cellulase. **Enzyme Engineering**, v. 7, p. 158-160, 1984.

McALOON, A.; TAYLOR, F.; YEE, W. **Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks**. NREL/TP-580-28893 Contract No. DE-AC36-99-GO10337, 2000.

McDOUGALL, G. J.; MORRISON, I. M.; STEWART, F.; WEYERS, J. D. B. R.; HILLMAN, J. R. Plant fibres: botany, chemistry and processing for industrial use. **J. Sci. Food Agric.**, v. 62, p. 1-20, 1993.

McMILLAN, J. D. **Pretreatment of lignocellulosic biomass**. In: ENZYMATIC CONVERSION OF BIOMASS FOR FUELS PRODUCTION. HIMMEL, M. E.; BAKER, J. O.; OVEREND, R. P. (Editors), v. 566, ACS, Washington (EUA), 1994, p. 294-324, ACS Symposium Series.

MILLATI, R.; EDEBO, L.; TAHERZADEH, M. J. Performance of *Rhizomucor* and *Mucor* in ethanol production from glucose, xilose and wood hydrolyzates. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 11, p. 145, 2004.

MONIQUE, H.; FAAIJ, A.; VAN DEN BROCK, R.; BERND, G.; GIELEN, D.; TURKENBURG, W. Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 119– 133, 2003.

MOONEY, C. A.; MANSFIELD, S. D.; BEATSON, R. P.; SADDLER, J. N. Effect of fiber characteristics on hydrolysis and cellulase accessibility to softwood substrates. **Enzyme Microbial Technol.**, v. 25, p. 644-650, 1999.

MORIYAMA, S.; MIYAKAWA, H.; ISHIBASHI, H.; SHIRASAKA, Y.; MICHIKI, H. Pilot Plant of **Alcohol from lignocellulosics**. In: SYMPOSIUM ON ENZYMATIC HYDROLYSIS OF BIOMASS – SHEB, 1987, Maringá-PR, Brazil.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ERLAND, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Biotechnology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

NABARLATZ, D.; FARRIOL, X.; MONTANÉ, D.; Autohydrolysis of almonds shells for the production of xylo-oligosaccharides: product characteristics and reaction kinetics. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 7746-7755, 2005.

NGUYEN, Q. A. Tower reactors for bioconversion of lignocellulosic material. **United States Patent, n. 5.733.758**, 1998.

NIDETZKY, B.; STEINER, W.; HAYN, M.; CLAEYSSSENS, M. Cellulose hydrolysis by the cellulases from *Trichoderma reesei*: a new model for synergistic interaction. **Biochem. J.**, v. 298, p. 705-710, 1994.

NIGAM, J. N. Ethanol production from wheat straw hemicellulose hydrolysate by *Pichia stipitis*. **Journal of Biotechnology**, v. 87, p. 17-27, 2001.

OLIVEIRA, L. R. M. **Estudo de alternativas viáveis de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose**. Relatório de Doutorado para a FAPESP Proc. 06/07183-0, 2008.

OLIVEIRA, M.; VASCONCELOS, Y. Revolução no Canavial – Novas usinas, variedades mais produtivas e pesquisas genética são as soluções para aumentar a oferta de álcool. **Pesquisa FAPESP**, v. 122, p. 63-70, Abril de 2006.

OVEREND, R. P.; CHORNET, E. Fractionation of Lignocellulosics by Steam-Aqueous Pretreatments (and Discussion). **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 321, n. 1561, p. 523-536, 1987.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2005.

PROUGH, J. R.; STROMBERG; C. B.; LAAKSO, R. O.; MARCOCCIA, B. S. Completely countercurrent cook continuous digester. **United States Patent, nº 5.401.361**, 1995.

PURI, V. P. Effect of cristallinity and degree of polymerization of cellulose on enzymatic saccharification. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, p. 1219-1222, 1984.

RAMOS, L. P., **Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agro-industriais**, 2000, disponível em www.cca.ufscar.br/lamam/disciplinas.../artigo_pretratamento.pdf, acesso em Jul/2009.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the pretreatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003.

RAMYA, K.; GOEL, P.; SARKAR, M. K.; PANDEY, B.; AGRAWAL, D.; SASMAL, S. Process and reactor for saccharification of cellulose. International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, **WO 2008/155636 A1**, 2008.

ROBERTO, I. C.; BARBOSA, M. F. S.; MANCILHA, I. M. **Efeito da concentração inicial de xilose na produção de etanol por leveduras**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial – FTI, 1987, Projeto 428, NT – BTFH 87/5.

ROBERTO, I. C.; LACIS, L. S.; BARBOSA, M.; De MANCILHA I. M. Utilization of sugar cane bagasse hemicellulosic hydrolysate by *Pichia stipitis* for production of ethanol. **Process Biochemistry**, v. 26, p. 15-21, 1991.

ROBERTO, I. C.; MANCILHA, I. M.; SOUZA, C. M. A.; FELIPE, M. G. A.; SATO, S.; CASTRO, H. F. Evaluation of Rice straw hemicellulose hydrolysate in the production of xylitol by *Candida guilliermondii*. **Biotechnology Letters**, v. 16, n. 11, p. 1211-1216, 1994.

ROUVINEN, J.; BERGFORS, T.; TEERI, T.; KNOWLES, C. K. J.; JONES, T. A. Three dimensional structure of cellobiohydrolase II from *Trichoderma reesei*. **Science**, v. 249, p. 380-386, 1990.

SAAD, M. B. W.; OLIVEIRA, L. R. M.; CÂNDIDO, R. G.; QUINTANA, G.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R. Preliminary studies on fungal treatment of sugarcane straw for organosolv pulping. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 43, p. 220-225, 2008.

SADDLER, J. N.; RAMOS; L. P.; BREUIL, C. Steam pretreatment of lignocellulosic residues. **Biotech. Agric. Ser.**, v. 9, p. 73-91, 1993.

SAEMAN, J. F. Kinetics of wood saccharification hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 43-52, 1945.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, v. 30, 279-291, 2003.

SATTLER, W.; ESTERBAUER, H.; GLATTER, O.; STEINER, W. The effect of enzyme concentration on the rate of hydrolysis of cellulose, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 33, p. 1221-1234, 1989.

SCHWALD, W.; BROWNELL, H. H.; SADDLER, J.N. Enzymatic hydrolysis of steam treated aspen wood: Influence of partial hemicellulose and lignin removal prior to pretreatment. **J. Wood Chem. Tech.** v. 8, n. 4, p. 543-560, 1988.

SCHELL, D. J. Vendor test studies supporting the design of a biomass-to-ethanol pilot plant. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 51/52, p. 549-557, 1995.

SCHIMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (Eds.) **Biotecnologia Industrial** - Engenharia Bioquímica. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher Ltda, 2001, v. 2.

SCHLITTLER, L. A. F. S. **Engenharia de um bioprocesso para a produção de etanol de cana-de-açúcar**, 2006. Tese (Mestrado), Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A Indústria Petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SCHWAN, R. F.; CARVALHO, M. E. A.; **Otimização de parâmetros do processo fermentativo de hidrolisado enzimático de bagaço de cana-de-açúcar**. Lorena: Fundação de Tecnologia Industrial – FTI, 1984, Projeto 198, NT-BIEF-84/09 (9).

SEIDER, W.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. **Product and process design principles**, New York: J. Wiley, 2004.

SEWALT, V.; GLASSER, W.; BEAUCHEMIN, K. Lignin impact on fiber degradation III: reversal of inhibition of enzymatic hydrolysis by chemical modification of lignin and by additives. **J Agri. Food Chem.**, v. 45, p. 1823–1828, 1997.

SILVA, F.T. **Obtenção de Insumos Químicos a partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana**, 1995. Tese (Doutorado) – Unicamp / Instituto de Química, Campinas, 1995.

SILVA, J. P. A. **Estudo da produção de etanol por *Pichia stipitis* empregando hidrolisado de palha de arroz**, 2007. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena - USP, 2007, 144p.

SLININGER, P. J.; BOLEM, P. L.; KURTZMAN, C. P. *Pachysolen tannophilus*: properties and consideration for ethanol production from D-xylose. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 9, p. 5-15, 1987.

STERNBERG, D.; VIJAYAKUMAR, P., REESE, E. T. Beta-glucosidase: microbial production and effect on enzymatic hydrolysis of cellulose. **Can. J. Microbiol.**, v. 23, p. 139-147, 1977.

STREMEL, D. P. **Desenvolvimento de Modelos Estruturados Alternativos para o Processo de Produção de Etanol**, 2001. 283p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SUN, Y.; CHENG, J.; Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1-11, 2002.

TANAHASHI, M.; TAKADA, S.; AOKI.; GOTO, T.; HIGUCHI, T.; HANAI, S. Characterization of explosion wood.1. Structure and physical properties. **Wood Research**, v. 9, p. 36-31. 1983.

TAYLOR, J. D.; ESDALLE, W. J. **Increased utilization of crop residues as animal feed through**

autohydrolysis. Ottawa-Canada: Stake Technology Report, 1980.

THATIPALAMA, R.; ROHANI, S.; HILL, G.A. Effects of High Product and Substrate Inhibitions on the Kinetics and Biomass and Product Yields During Ethanol Batch Fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, p. 289-297, 1992.

TEERI, T. Crystalline cellulose degradation: new insight into the function of cellobiohydrolases. **Tibtec**, v. 15, p. 160-167, 1997.

TOLAN, J.; WHITE, T.; TOMASHEK, J. Enzyme compositions and methods for the improved enzymatic hydrolysis of cellulose. IOGEN Energy Corporation. International application published under the patent cooperation treaty (PCT), **WO 2007/147263 A1**, 12/27/2007.

TSAO, G.T. Cellulosic material as a renewable resource. **Process Biochemistry**, v. 10, p. 12-14, 1978.

UNICA - União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Safra de cana-de-açúcar 2008/09. Projeções apontam para crescimento de 16% no volume de cana colhida, com 32 novas usinas entrando em operação na região centro-sul ao longo da safra. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=21696>>. Acesso em: 10-02-2009.

VÄLJAMÄE, P.; SILD, V.; PETTERSSON, G.; JOHANSSON, G. The initial kinetics of hydrolysis by cellobiohydrolases I and II is consistent with a cellulose surface-erosion model. **Eur. J. Biochem.**, v. 253, p. 469-475, 1998.

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLES, J.; FREIRE, S.; LÓPEZ, S. Acetosolv pulping of pine wood, kinetic modelling of lignin solubilization and condensation. **Bioresource Technology**, v. 59, p. 121-127, 1997.

VON SIVERS, M.; ZACCHI, G. Ethanol from ligniocellulosics: a review of the economy. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 131-140, 1996.

ZALDIVAR, J.; NIELSEN, J.; OLSSON, L.; Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 17-34, 2001.

ZHANG, S.; WOLFGANG, D. E.; WILSON, D. B. Substrate heterogeneity causes the nonlinear kinetics of insoluble cellulose hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 66, p. 35-41, 1999.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R.; LABAVITCH, J.; WANG, D. Adsorption characteristics of cellulose and β -glucosidase to lignin, cellulose and pretreated creeping wild ryegrass. In: **ANNUAL INTERNATIONAL MEETING SPONSORED ASABE**, 2007.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R.; JENKINS, B. M. Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated creeping wild ryegrass. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 6, p. 1558-1569, 2009.

WALKER, L. P.; WILSON, D. B. Enzymatic hydrolysis of cellulose: an overview. **Bioresource Technology**, v. 36, p. 3-14, 1991.

WEBB, S. R.; LEE, H. Regulation of D-xylose utilization by hexoses in pentose-fermenting yeasts. **Biotechnology Advances**, v. 8, p. 685-697, 1990.

WALSUM, A. **Final technical report on CO₂ pretreatment of biomass**. DOE - USA, contract DE-FC36-01GO11070 A000, 2003.

WYMAN, C. E. Ethanol from lignocellulosic biomass: technology, economics and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 50, p. 3-16, 1994.

WYMAN, C. E. Biomass ethanol: technical progress, opportunities and commercial challenges. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 24, p. 189-226, 1999.