



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

GUILHERME CALDEIRA QUINTINO PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOPROCESSO FLEXÍVEL E INTENSIFICADO
PARA A PRODUÇÃO DE BUTANOL/ETANOL INTEGRADO A UMA USINA
KRAFT DE CELULOSE**

**DEVELOPMENT OF A FLEXIBLE AND INTENSIFIED BIOPROCESS FOR THE
PRODUCTION OF BUTANOL/ETHANOL INTEGRATED TO A KRAFT PULP
MILL**

CAMPINAS – SP

2018

GUILHERME CALDEIRA QUINTINO PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOPROCESSO FLEXÍVEL E INTENSIFICADO
PARA A PRODUÇÃO DE BUTANOL/ETANOL INTEGRADO A UMA USINA
KRAFT DE CELULOSE**

**DEVELOPMENT OF A FLEXIBLE AND INTENSIFIED BIOPROCESS FOR THE
PRODUCTION OF BUTANOL/ETHANOL INTEGRATED TO A KRAFT PULP
MILL**

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
Requisitos exigidos para a obtenção do
Título de mestre em Engenharia Química*

Orientador: Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano

Co-orientador: Dr. Marcelo Hamaguchi

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO
GUILHERME CALDEIRA QUINTINO
PEREIRA E ORIENTADO PELO PROF.
DR. ADRIANO PINTO MARIANO

CAMPINAS – SP

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 152609/2015-6

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P414d Pereira, Guilherme Caldeira Quintino, 1990-
Desenvolvimento de um bioprocesso flexível e intensificado para a produção de butanol/etanol integrado a uma usina Kraft de celulose / Guilherme Caldeira Quintino Pereira. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Adriano Pinto Mariano.
Coorientador: Marcelo Hamaguchi.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biorrefinaria. 2. Processos químicos. 3. Fermentação. I. Mariano, Adriano Pinto, 1978-. II. Hamaguchi, Marcelo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of a flexible and intensified bioprocess for the production of butanol/ethanol integrated to a Kraft pulp mill

Palavras-chave em inglês:

Biorefinery

Fermentation

Chemical processes

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Adriano Pinto Mariano [Orientador]

Edvaldo Rodrigo de Moraes

José Júnior Butzge

Data de defesa: 06-06-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Guilherme Caldeira Quintino Pereira e aprovada em 6 de Junho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano (Orientador)

Dr. Edvaldo Rodrigo de Moraes

Dr. José Júnior Butzge

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus e ao meu mentor por terem me dado a oportunidade de me aprimorar profissionalmente e que esta foi cumprida com êxito.

Aos meus pais Caio e Shirley, pela educação que me foi dada, por tudo que me proveram, pelo amor, pelos esforços e por acima de tudo me ajudarem a formar meu caráter. Têm minha eterna gratidão.

Ao meu irmão Leonardo pelo companheirismo e por hoje ser um dos meus melhores amigos e confidentes que posso ter.

Aos meus avós Lico, Alzira, Jassanan e Joaquim por sempre terem acreditado no meu potencial, me incentivarem ao estudo e por cada pingo de fé e esperança que depositaram em mim. Muito obrigado.

Por último, mas não menos importante, dedico este trabalho à minha amada Larissa por todo o amor, companheirismo, ensinamentos e carinho para comigo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente ao meu orientador Prof. Dr. Adriano Mariano Pinto, pela orientação, conselhos e pela oportunidade concedida.

Aos membros da banca pelas observações e correções, bem como ao meu co-orientador Marcelo Hamaguchi pelo enriquecimento deste trabalho.

Aos meus amigos de LOPCA, Larissa, Daniel, Ercília, Barbara, Bruna, Júnia, Ingrid, Jean, Filipe, John, Nayara, Andressa, Emília, William pelos bons momentos vividos e engraçados no laboratório.

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho e Profª. Dra. Aline Costa por me ajudarem a desenvolver a simulação deste trabalho.

À UNICAMP e a Faculdade de Engenharia Química por me darem a oportunidade de desenvolver minha formação acadêmica.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro através da bolsa de estudo concedida neste trabalho.

Aos meus amigos da República PB-2, Cassoli, Vinícius, Jota, Lucas, Faguinho, Facamp, João, Pedro, por sem dúvida alguma serem para mim uma família nessa vida.

Aos meus amigos do mestrado, Rafa Scatena, Lucas, Dani, Rafa Ferraz, Bianca, Thaty, Nati, Fernando, Karine, Kaci, Diane, Danilo, pelos momentos vividos nessa vida de pós-graduação.

Aos meus amigos de Lorena, Roberta, Polaco, Bruna, Murilo, Bat, Luana, Bisna, Mari, Júlia e também à Carol pelos grandes laços de amizade, apesar da distância.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa pela amizade e por nossas conversas.

À Prof. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha e ao Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto por me concederem uma bolsa de estudo no curso de extensão.

Aos meus amigos da República 4 de Paus, Lucas, Tebe, Caio, Thiago, João Sanches, João Atico, Abud, João Pedro, Aires pela grande amizade e pelos reencontros anuais.

À minha gerente Cristiane Rosa pela oportunidade de iniciar um grande trabalho na CP Kelco durante o desenvolvimento do meu mestrado.

E por fim a todos que puderam contribuir de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

*“E você aprende que realmente pode suportar, que realmente é forte,
e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.*

E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!

*Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar
se não fosse o medo de tentar.”*

(William Shakespeare)

RESUMO

Seguindo uma tendência mundial de reestruturação do setor de celulose, no Brasil empresas produtoras de celulose de eucalipto estão interessadas na expansão dos seus negócios com a produção integrada de novos produtos de origem renovável em substituição àqueles derivados do petróleo. Entre estes produtos destacam-se os biocombustíveis e químicos como o butanol. Apesar das fábricas modernas de celulose terem excedente de energia, o alto consumo de vapor e excessiva geração de vinhaça de bioprocessos como a fermentação podem reduzir consideravelmente a atratividade do projeto, seja pelo investimento necessário para a adequação energética ou pela limitação do novo processo a uma escala não competitiva. Além disso, atenção também deve ser dada à flexibilidade do processo e sua importância crucial para a criação de um negócio robusto frente a oscilações intrínsecas de mercado. Dessa maneira, integração de processos, eficiência energética e flexibilidade de processo são os problemas alvos desse projeto.

Nesse contexto, o objetivo do projeto foi o desenvolvimento de um bioprocessos para a produção flexível de butanol/etanol integrado a uma usina Kraft de celulose. O principal desafio científico consistiu no desenvolvimento de uma tecnologia de fermentação intensificada e flexível. E não menos importante foi a avaliação de estratégias de integração entre o bioprocessos e a usina de celulose bem como o método de obtenção dos açúcares, de modo que ambos os negócios fossem beneficiados economicamente e ambientalmente.

Assim, a partir de uma abordagem multidisciplinar, foram utilizadas ferramentas da engenharia de sistemas de processos (simulações computacionais em associação com análise técnico-econômica) para (i) o projeto do bioprocessos flexível e (ii) o desenvolvimento da tecnologia de fermentação avançada com recuperação integrada dos produtos e compatível com as fermentações do etanol e do butanol, denominada aqui “fermentação flash flexível”.

A depender da tecnologia de pré-tratamento adotada, a análise técnico-econômica demonstrou que o valor presente líquido de uma planta flexível aumenta em 20-28% em comparação a uma planta dedicada a produção de etanol. Apesar do cenário mais atrativo ser o de explosão a vapor (VPL = 184 MMUSD; TIR = 29%), a tecnologia organosolv provê maior flexibilidade para a planta.

Palavras-chave: Biorrefinaria, Processos flexíveis, Fermentação flash.

ABSTRACT

Following the current global evolution of the pulp industry, Brazilian eucalyptus pulp producers are interested in expanding their product portfolio and penetrate emerging markets of the bio-economy. Among an array of products, there is a special interest in biofuels and chemicals such butanol. Although modern pulp mills are energy exporters, high steam consumption and excessive stillage (vinasse) production can considerably decrease the attractiveness of projects with bioprocesses such as fermentation. The major issues are the investment needed to meet the new energy demands and limitation of the new process to a non-competitive production scale. Besides, attention must also be given to process flexibility and its key importance to business robustness in face of intrinsic market oscillations. In this manner, process integration, energy efficiency, and process flexibility are the issues to be tackled in this project.

In this context, the aim of this project was the development of a bioprocess for the flexible production of butanol/ethanol integrated to a Kraft pulp mill. The main scientific challenge consisted in developing a fermentation technology which is at the same time intensified and flexible. Not least important was the assessment of integration strategies between the bioprocess and a Kraft pulp mill so that both businesses benefit economically and environmentally.

Thus, based on a multidisciplinary approach, process systems engineering tools (computer simulation and techno-economic analysis) served the development of (i) a flexible bioprocess and (ii) the advanced fermentation technology - dubbed here as “flexible flash fermentation”- with integrated product recovery suitable for both ethanol and butanol fermentation.

Depending on the pre-treatment technology adopted, the technical-economic analysis showed that the net present value of a flexible plant increases by 20-28% compared to an ethanol dedicated plant. Although the most attractive scenario is the steam explosion (VPL = 184 MMUSD; IRR = 29%), organosolv technology provides greater flexibility for the plant.

Keywords: Biorefinery, Flexible process, Flash fermentation.

LISTA DE ABREVIACES

AAS: cido acetilsaliclico;

ABE: Acetona-Butanol-Etanol;

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis;

AP: Alta pressão;

ATR: Acres totais redutíveis;

BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econmico e Social;

BP: Baixa pressão;

C5: Pentose;

C6: Hexose;

CAPEX: Capital expenditure (Investimento em bens de capital);

CEPEA: Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada;

DQO: Demanda química de oxignio;

ELL: Extrao Líquido-Líquido;

ETE: Estaqo de tratamento de efluentes;

HMF: Hidroximetilfurfural;

MP: Média pressão;

NREL: National Renewable Energy Laboratory (Laboratório Nacional de Energia Renovável, EUA);

OECD: Organizao para Cooperao e Desenvolvimento Econmico;

OPEX: Operational expenditure (Gastos operacionais);

PCI: Poder calorífico inferior;

SIMBIOBUT: *Software* de simulao e projeto de processos com aplicao em universidades e indústrias de biocombustíveis;

TIR: Taxa interna de retorno;

TRIS: Tecnologia de recuperao *in situ*;

VPL: Valor presente líquido;

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Bdmt: Tonelada métrica seca;

Cp: Capacidade calorífica (kcal/(kg·°C));

Kdp: Constante de morte celular devido a concentração de etanol (m³/kg);

Kdt: Constante de morte celular devido a temperatura (h);

Keq: Constante de equilíbrio;

Ki: Constante de inibição do substrato (m³/kg);

Ks: Constante de Monod (kg/m³);

m: Expoente da equação de inibição pela biomassa;

mp: Coeficiente de produção de etanol associado a massa celular (kg/[kg·h]);

mx: Coeficiente de manutenção (kg/[kg·h]);

n: Expoente da equação de inibição pelo produto;

P: Pressão (kPa);

P: Pressão (Pa);

pH: Potencial hidrogeniônico;

Pisat: Pressão de vapor (Pa);

Pmax: Concentração de etanol quando o crescimento para (g/L);

Ro: Fator de severidade;

T: Temperatura (°C);

tr: Tempo de residência (min);

Vol: Volume de reação (m³);

Xd: Concentração de células mortas no fermentador (g/L);

XDd: Concentração de células mortas no vinho delevurado (g/L);

XDv: Concentração de células viáveis no vinho delevurado (g/L);

xi: Fração molar do componente i na fase líquida (%);

XLd: Concentração de células mortas na fase líquida (g/L);

XLv: Concentração de células viáveis na fase líquida (g/L);

Xmax: Concentração de células quando o crescimento para (g/L);

XRd: Concentração de células mortas no reciclo de células (g/L);

XRv: Concentração de células viáveis no reciclo de células (g/L);

Xt: Soma da concentração de células viáveis e mortas (g/L);

Xv: Concentração de células viáveis no fermentador (g/L);

yi: Fração molar do componente i na fase vapor (%);

Ypx: Coeficiente de produção de etanol associado ao crescimento celular (kg/kg);

Yx: Rendimento limite (kg/kg);

γ : Relação entre a concentração de etanol intracelular e extracelular (kg/m³);

γ_i : Coeficiente de atividade do componente i;

ΔH : Calor de reação (kcal/kg ATR);

μ_{max} : Taxa de crescimento máxima (h);

ρ : Relação de massa seca pelo volume de massa única (kg/m³);

ρ_m : Densidade (kg/m³);

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Fluxograma do processo Kraft.	28
Figura 2-2: Preço histórico do etanol (Abril/2015 até Abril/2017). Dados de CEPEA.	31
Figura 2-3: Fluxograma de pré-tratamento contínuo com ácido diluído. Adaptado de NREL (2011).	36
Figura 2-4: Fluxograma do pré-tratamento de explosão a vapor. Adaptado de EFE et al, (2015).	38
Figura 2-5: Fluxograma de um pré-tratamento organosolv. Adaptado de ALRIOLS et al., (2010).	39
Figura 2-6: Fluxograma do processo de arraste de gás. Adaptado de OUTRAM et al. (2016)..	44
Figura 2-7: Fluxograma do processo de pervaporação. Adaptado de OUTRAM et al. (2016)..	45
Figura 2-8: Fluxograma do processo de extração líquido-líquido. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).	46
Figura 2-9: Fluxograma do processo de perstração. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).	47
Figura 2-10: Fluxograma do processo de adsorção. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).....	48
Figura 2-11: Fluxograma do processo de fermentação a vácuo. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).	49
Figura 2-12: Fluxograma do processo de fermentação flash. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).	50
Figura 4-1: Balanço de massa e energia da planta Kraft.....	61
Figura 4-2: Fluxograma da integração da usina kraft com biorrefinaria flexível.	62
Figura 4-3: Fluxograma do esquema de fermentação utilizado no trabalho.	66
Figura 4-4: Diagramas de Pareto para a produtividade, concentração final de etanol e conversão – Fermentação etanol.....	70
Figura 4-5: Curvas de nível para produtividade – Fermentação etanol.	71
Figura 4-6: Curvas de nível para a conversão – Fermentação etanol.....	72

Figura 4-7: Curvas de nível para a concentração final de etanol - Fermentação Etanol.....	73
Figura 4-8: Diagramas de Pareto da produtividade, concentração final de butanol “[But]final” e conversão – Fermentação ABE.	76
Figura 4-9: Curvas de nível para a produtividade, concentração final de butanol “[But]final” e conversão. Fermentação ABE.	77
Figura 4-10: Esquema operacional das linhas de evaporadores.....	79
Figura 4-11: Opções de tecnologias de pré-tratamento conectadas a fermentadores com recuperação de produto in situ.....	83
Figura 4-12: Esquema de recuperação de produto in situ do processo.	84
Figura 4-13: Fluxograma do sistema de destilação.....	86
Figura 4-14: Variação do preço histórico dos insumos e produtos.	88
Figura 4-15: Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR) dos cenários de biorrefinaria obtidos em simulação Monte Carlo.	95
Figura 4-16: CAPEX de uma planta flexível variando tipo de fermentação e pré-tratamento. ...	97
Figura 4-17: OPEX de uma planta flexível variando tipo de fermentação e pré-tratamento. Valores negativos são créditos de eletricidade.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Características do tipo de polpação. Adaptado de BAJPAI (2016).	26
Tabela 2-2: Classificação dos biocombustíveis. Adaptado de RODIONOVA (2017).	32
Tabela 3-1: Parâmetros operacionais da hidrólise enzimática.....	52
Tabela 3-2: Parâmetros cinéticos e constantes em função da temperatura em °C.....	53
Tabela 3-3: Nomenclatura adicional para fermentação ABE.....	55
Tabela 3-4: Parâmetros cinéticos da fermentação ABE.	56
Tabela 4-1: Composição do cavaco de madeira utilizado para balanço de massa.	62
Tabela 4-2: Dados operacionais dos pré-tratamentos.....	62
Tabela 4-3: Composição da corrente C5.	63
Tabela 4-4: Parâmetros da biodigestão e energia gerada.	64
Tabela 4-5: Dados operacionais da hidrólise enzimática.	64
Tabela 4-6: Composição da corrente C6.	65
Tabela 4-7: Variáveis de processo da fermentação.	66
Tabela 4-8: Continuação das variáveis do processo de fermentação.	67
Tabela 4-9: Níveis utilizados no planejamento do etanol.	68
Tabela 4-10: Resultados do planejamento de experimentos para a fermentação do etanol.	69
Tabela 4-11: Parâmetros operacionais ideais de fermentação do etanol.	74
Tabela 4-12: Níveis utilizados no planejamento ABE.	75
Tabela 4-13: Resultado do planejamento de experimentos para a fermentação ABE.	76
Tabela 4-14: Parâmetros operacionais ideais da fermentação ABE.....	78
Tabela 4-15: Dados operacionais dos evaporadores de múltiplo efeito para as correntes C5 de explosão a vapor e ácido diluído, e para corrente C6 de explosão a vapor.	80
Tabela 4-16: Dados operacionais dos evaporadores de múltiplo efeito para as correntes C6 de ácido diluído e organosolv.....	81

Tabela 4-17: Parâmetros operacionais das campanhas "Butanol máximo" e "Etanol máximo"..	82
Tabela 4-18: Parâmetros operacionais da recuperação in situ dos produtos.....	84
Tabela 4-19: Consumo energético em megawatts (MW) da etapa de destilação.....	86
Tabela 4-20: Cenários propostos – Parte 1.....	89
Tabela 4-21: Cenários propostos – Parte 2.....	90
Tabela 4-22: Parâmetros da análise técnico-econômica – Parte 1.	90
Tabela 4-23: Parâmetros da análise técnico-econômica – Parte 2.	91
Tabela 4-24: Dados de produção e receita para os cenários.....	92
Tabela 4-25: Consumo de vapor e eletricidade e eficiência energética de uma planta flexível de acordo com o regime de operação, tecnologia de fermentação e tecnologia de pré-tratamento. ..	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Contextualização e justificativa	20
1.2	Objetivos.....	22
1.2.1	Objetivo Geral	22
1.2.2	Objetivos Específicos	22
2	REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1	Indústria de celulose e papel.....	24
2.2	Processo Kraft	25
2.3	Processos flexíveis.....	29
2.4	Biocombustíveis.....	32
2.5	Tecnologias de pré-tratamento	33
2.5.1	Ácido Diluído	35
2.5.2	Explosão à vapor	36
2.5.3	Organosolv	38
2.6	Hidrólise enzimática.....	40
2.7	Processos fermentativos do etanol	41
2.7.1	Processo Melle-Boinot	41
2.8	Produção de etanol a partir de eucalipto.....	42
2.9	Fermentação ABE	42
2.9.1	Produção de butanol a partir de eucalipto.....	43
2.10	Tecnologias de recuperação <i>in situ</i>	43
2.10.1	Arraste de gás	44
2.10.2	Pervaporação.....	45
2.10.3	Extração Líquido-líquido	45
2.10.4	Perstração.....	47

2.10.5	Adsorção	47
2.10.6	Fermentação a vácuo	48
2.10.7	Fermentação Flash	49
3	<i>METODOLOGIA</i>	51
3.1	Balanco de massa e energia da planta Kraft	51
3.2	Modelagem do sistema e balanço de massa e energia	51
3.2.1	Balanco de massa e energia do sistema de pré-tratamento	51
3.2.2	Balanco de massa e energia do sistema de hidrólise enzimática	51
3.2.3	Modelagem da fermentação.....	52
3.2.3.1	Fermentação do etanol	52
3.2.3.2	Fermentação ABE.....	54
3.2.3.3	Modelagem dos fermentadores	57
3.2.4	Cálculo dos evaporadores de múltiplo efeito.....	57
3.2.5	Modelagem do sistema de recuperação de produto <i>in situ</i>	57
3.2.6	Modelagem do sistema de destilação.....	58
3.3	Análise da oscilação do preço histórico dos produtos	59
3.4	Análise técnico-econômica	59
3.5	Análise do consumo energético	60
4	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	61
4.1	Balanco de massa e energia do processo kraft	61
4.2	Balanco de massa do pré-tratamento	62
4.3	Balanco de massa da hidrólise enzimática	64
4.4	Modelagem da fermentação	65
4.4.1	Fermentação do etanol.....	67
4.4.2	Fermentação ABE.....	74
4.5	Cálculo dos parâmetros operacionais dos evaporadores de múltiplo efeito	79
4.6	Modelagem dos fermentadores	81

4.7	Modelagem do Sistema de recuperação de produto <i>in situ</i>	83
4.8	Modelagem do sistema de destilação	85
4.9	Análise da oscilação do preço histórico dos produtos	87
4.10	Formulação dos cenários.....	88
4.11	Análise técnico-econômica	90
4.12	Efeito do pré-tratamento na rentabilidade.....	93
4.13	Efeito da tecnologia de fermentação na rentabilidade	95
5	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	99
5.1	Conclusão	99
5.2	Trabalhos futuros.....	100
6	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e justificativa

O avanço em pesquisas em diferentes rotas tecnológicas no contexto de biorrefinarias está sendo muito vantajoso para o surgimento de novos mercados para as grandes fabricantes de celulose nacionais e internacionais. Por exemplo, está em construção a primeira planta de extração de lignina na América do Sul da Suzano Papel e Celulose e uma planta para produção de bio-óleo da Fibria Celulose (O PAPEL, 2016). De acordo com dados da OECD, o mercado que engloba a bioeconomia já movimentava cerca de €2 trilhões e gera 22 milhões de empregos.

Além do óleo combustível renovável e do processo de extração da lignina, são diversas as opções produto-processo possíveis de serem integradas às usinas Kraft de celulose. Entre estas há aquelas baseadas na plataforma de extração de açúcares de material lignocelulósico, por tratamentos físico-químicos e enzimáticos e subsequente fermentação dos açúcares. Nessa plataforma destacam-se biocombustíveis avançados como o butanol que, atualmente com um mercado de aproximadamente 3 milhões de toneladas no segmento de químicos, e com projeção de US\$9,9 bilhões para 2020 (MARKETS AND MARKETS, 2017). Também se tem mais tradicionalmente o etanol, que por ser uma commodity, já apresenta um mercado bem consolidado e em expansão, apesar de oferecer menores margens de lucro em comparação ao butanol.

A combinação de processos de extração de açúcares com a fábrica Kraft tem um grande potencial em aumentar a receita com produtos de biorrefinaria, além da possibilidade de diminuir o custo de produção da celulose. Os componentes da biomassa utilizados para produção de energia, hemicelulose e lignina, poderiam trazer maior retorno econômico como subprodutos, já que uma integração na cadeia de suprimentos e na cadeia energética entre os processos poderiam trazer muitos benefícios. Dessa forma, poderia minimizar o custo com novos equipamentos de cogeração de energia compartilhando utilidades entre os processos do que realizar novos investimentos para suprir energia em um projeto *greenfield*.

As plantas Kraft possuem um forte potencial para a integração de processos de biorrefinarias em suas dependências. Em sua maioria elas são energeticamente autossuficientes com a queima de componentes do cavaco de madeira e resíduos, com pouco uso de combustíveis fósseis para suplemento da matriz energética. Entretanto, os bioprocessos fermentativos convencionais de açúcares são caracterizados por um consumo intensivo de vapor. O vinho

fermentado oriundo dos fermentadores é muito diluído em água, o que leva a um grande consumo de utilidades na etapa de destilação. Produtos oriundos da fermentação, como o etanol e o butanol são tóxicos aos microorganismos produtores (leveduras, bactérias) restringindo a concentração de produtos a valores baixos como cerca de 15 g/L para a fermentação do butanol e cerca de 100 g/L para o caso do etanol. Essa concentração pode ser ainda reduzida caso haja geração de inibidores na etapa de pré-tratamento e condicionamento da biomassa (VANE, 2008).

A alta geração de resíduos líquidos, denominados de vinhaça, podem chegar em valores muito altos, por conta da baixa concentração de produtos, chegando a cerca de 80 litros de vinhaça por litro de butanol produzido (MARIANO; MACIEL 2012). Portanto, mesmo uma fábrica moderna de celulose pode ter problemas ao se implementar um processo de biorrefinaria pelo alto consumo de vapor e pela geração excessiva de vinhaça, tendo como consequência um investimento para adequar as demandas energéticas ou por limitar o novo processo a uma escala não competitiva. Uma solução tecnológica é a intensificação do processo, integrando a recuperação dos produtos ao fermentador e com isso eliminando o efeito inibitório do produto e permitindo a fermentação de caldos mais concentrados em açúcares (VANE, 2008). Portanto, o desenvolvimento de bioprocessos intensificados com alta eficiência energética pode ser considerado um dos pontos chaves para a viabilização técnico-econômica da produção de químicos como o butanol e o biocombustível etanol em usinas anexas às fábricas de celulose.

Da mesma maneira que aspectos energéticos com consequências econômicas e ambientais atuam como justificativas e impulsionam o desenvolvimento de novas tecnologias para bioprocessos, a flexibilidade de processo tem suma importância para a elaboração de um negócio robusto frente as oscilações intrínsecas de mercado (MANSOORNEJAD; CHAMBOST; STUART, 2010). Flexibilidade aqui diz respeito à capacidade de produzir mais de um produto em regime de operação alternada ou em paralelo. No caso das biorrefinarias florestais, é de suma importância que o modelo de negócio de uma única commodity não interfira no negócio da biorrefinaria para que dessa forma os riscos de mercado sejam minimizados. Tomando como exemplo, tendo como cenário o mercado nacional, a biorrefinaria florestal poderia intensificar a produção de etanol durante o período de entressafra da cana-de-açúcar de quatro meses no ano quando a oferta de etanol diminui, e aumentar a produção de outro produto, como o butanol, durante o período de safra da cana. Segundo dados fornecidos pelo MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

(2017), em 2016 o Brasil importou 835 milhões de litros de etanol, cerca de 85% a mais do que em 2014. Desse total, 367 milhões ocorreram na entressafra entre dezembro e abril.

De modo geral, seguindo o modelo tradicional de refinarias de petróleo, a ideia principal é associar a produção de químicos (n-butanol e o coproduto da fermentação acetona) com um combustível (etanol). Nesse modelo, enquanto os químicos aumentariam as margens de rentabilidade econômica, a produção de etanol em maiores volumes asseguraria uma escala de produção maior com efeitos econômicos positivos em ganho de escala da planta (principalmente a área de pré-tratamento que usualmente é mais intensiva em capital). A incorporação da tecnologia flash flexível pode contribuir fornecendo um consumo menor de energia, possibilitando o projeto de uma planta em escala maior, aliado à possibilidade de integração energética com a fábrica de celulose. Além disso, a flexibilidade do processo possibilitaria planejar a produção de acordo com oscilações de mercado, considerando especialmente a entressafra da cana.

Dentro do contexto apresentado anteriormente e com uma abordagem sistêmica, o objetivo desse projeto foi o desenvolvimento de um bioprocessos para a produção flexível de butanol/etanol integrado a uma usina Kraft de celulose. E não menos importante foi a determinação/avaliação de estratégias de integração entre o novo processo e a usina de celulose bem como a fonte e o método de obtenção dos açúcares, de modo que ambos os negócios fossem beneficiados economicamente e ambientalmente.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e avaliar técnico-economicamente um processo flexível e intensificado para produção de butanol/etanol.

1.2.2 Objetivos Específicos

a) Validação de balanços de massa e energia da fábrica Kraft de celulose caso de estudo (planta de parceiro industrial).

b) Proposição de diferentes cenários de integração (fontes de açúcares, tecnologias de pré-tratamento, tecnologias tradicional e intensificada de fermentação, valorização de coprodutos, unidade de separação/purificação) e simulação dos cenários em Aspen Plus® V.8.7.

c) Inclusão de novas sub-rotinas de cálculos (linguagem Fortran) que possibilitem o programa simular tanto a fermentação do butanol como a do etanol no sistema flash.

d) Determinação via simulação (SIMBIOBUT) de condições ótimas de projeto e operação que possibilitem a flexibilização da tecnologia flash com máxima eficiência econômica e ambiental.

e) Cálculo da taxa de retorno do investimento (TIR) para os diferentes cenários.

f) Através das simulações (Aspen) e análise técnico-econômica estabelecer metas de consumo de energia que serão utilizadas como guia no desenvolvimento da tecnologia flash.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Indústria de celulose e papel

A indústria de celulose e papel é composta pelas fábricas de polpa de celulose, de papel e de cartões. As fábricas de celulose produzem a polpa a partir de madeira e outros materiais como resíduos de papel, enquanto as indústrias de papel e cartões operam utilizando a polpa de celulose e outras fibras como matéria-prima. Elas podem existir de forma separada ou integrada. As fábricas integradas são geralmente maiores e tem maior lucro do que as não integradas (BAJPAI, 2016).

Os maiores produtores de celulose são os Estados Unidos, China, Canadá, Brasil, Suécia, Finlândia, Japão, Rússia, Indonésia e Chile. Estes, são responsáveis por aproximadamente 81% de toda a produção mundial de celulose (Global Paper & Pulp Mills Market Research Report, 2015). O Brasil foi o quarto maior produtor de celulose em 2013, produzindo mais de 15 milhões de toneladas, e nono maior na produção mundial de papel com 10,5 milhões de toneladas. As produções de papel e celulose aumentaram 5,4 e 7,1%, respectivamente, no ano de 2013. (The Brazil Business, 2014).

Algumas fábricas integradas realizam diferentes operações como polpação química, branqueamento da polpa e produção de papel. Geralmente as fábricas de celulose manufaturam a polpa sem produção de papel ou cartão. A polpa é preparada através da separação das fibras de celulose dos outros componentes da madeira usando processos químicos, semi-químicos ou físicos. As fábricas de celulose produzem "celulose de mercado", que é a celulose que é vendida no mercado para a produção de papel em instalações separadas. As fábricas de papel e cartão geralmente são, em sua maioria, integradas a uma fábrica de celulose e poucas adquirem celulose para produção. Algumas fábricas ainda utilizam o papel para a confecção de outros produtos finais como caixas e sacolas (BAJPAI, 2016).

Segundo MARIANO (2015), as fábricas brasileiras de celulose tem grande potencial para o estabelecimento de biorrefinarias no futuro. Seguindo essa tendência, algumas empresas, além de investirem em maior capacidade e produtividade florestal e maior eficiência energética nas fábricas, também estão investindo na expansão de seus portfólios com novas tecnologias e também para agregar valor em subprodutos ou resíduos. Para tal, um bom planejamento é necessário tanto para novos projetos como *retrofit*, para que o *design* da planta consiga atender as demandas e

proporcionar lucro. Além disso, o novo produto precisa competir com a cogeração de energia – prática consolidada na indústria de celulose. Além do lucro de um produto de biorrefinaria ser maior do que venda de energia elétrica, fatores como incertezas do mercado e desenvolvimento de tecnologias devem ser levados em consideração no projeto. Integrar os dois pode ser uma alternativa para se tornar o processo viável, utilizando energia e utilidades da planta Kraft para suprir o processo integrado. Outra estratégia pode ser utilizar subprodutos ou resíduos da fábrica de celulose e gerar produtos de maior valor agregado. Já existem empresas como a Stora Enso que desenvolveram um negócio bem estruturado com a lignina Kraft sem que houvesse interferência econômica. Portanto, baseado nas diretrizes abordadas, as fábricas de celulose no futuro podem aumentar o portfólio e se desenvolver de maneira lucrativa e sustentável.

2.2 Processo Kraft

Madeira é a matéria-prima mais comum utilizada para a produção da polpa de celulose. Ela entra na fábrica usualmente já na forma de cavaco ou se vier em toras, é processada a cavaco no pátio. Os troncos são descascados, depois cortados no tamanho apropriado e picados, reduzindo o seu tamanho ao cavaco.

A próxima etapa é a da polpação onde são retiradas a celulose e a hemicelulose que são os produtos desejados. O restante da composição é formado por lignina, alguns extrativos e cinzas, portanto, o objetivo final dessa etapa é a de separar as fibras de celulose e hemicelulose da lignina que as entrelaça na estrutura da madeira. As polpas com longas fibras e menor quantidade de lignina são consideradas as melhores para a produção de papéis mais resistentes mecanicamente e também resistentes ao envelhecimento. Existem quatro diferentes processos para a extração da celulose. Suas características são apresentadas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Características do tipo de polpação. Adaptado de BAJPAI (2016).

Processo de polpação	Conversão (Massa de polpa/Massa de fibra original)	Propriedades da polpa	Produtos típicos
Mecânico	Alta (85-95%) e lignina não é removida	Pequena, fraca, instável, fibras opacas, boa qualidade de impressão	Revistas, livros, jornais
Químico	Baixa (45-50% para a polpa, 70% para papéis marrons)	Longa, forte, estável	Kraft: sacolas, embalagens, cartão kraft, jornais. Sulfite: papel fino, <i>tissue</i> , papel <i>glassine</i> , jornais, revistas
Semi-químico	Intermediário (55-85%)	Propriedades intermediárias	Cartão ondulado, embalagem de alimentos, jornais, revistas
Reciclado	Depende da fonte de resíduo. Até 95% para resíduos de embalagens e menos de 60% para resíduos de papel higiênico	Mistura das características das fibras; propriedades dependem do tipo de resíduo	Jornais, papel sulfite, <i>tissue</i> , embalagens

As indústrias brasileiras como as demais do mundo, em sua maioria, operam com o processo químico por conta da maior qualidade das fibras resultantes. Consiste no cozimento da matéria-prima usando soluções aquosas químicas com altas condições de temperatura e pressão para extração da fibra. A conversão de extração é baixa, variando entre 40 a 55%, mas a qualidade é superior em relação a polpa de outros processos. O processo Kraft é o processo mais utilizado industrialmente no mundo para a produção de fibras virgens (BAJPAI, 2016). Nesse processo os cavacos de madeira são primeiramente pré-tratados com vapor para “amolecer” a estrutura e retirar o ar preso dela. Posteriormente, o material é misturado no digestor com uma solução alcalina, chamada de licor branco, que contém geralmente hidróxido de sódio e sulfite de sódio. Nesse equipamento a mistura é aquecida a uma temperatura de 160 a 170°C por cerca de 2 horas para que dissolva a maioria dos componentes que não sejam fibras dos cavacos. Depois do tempo de

operação, a mistura é descarregada sob pressão em tanques, onde os cavacos amolecidos são desintegrados em fibras.

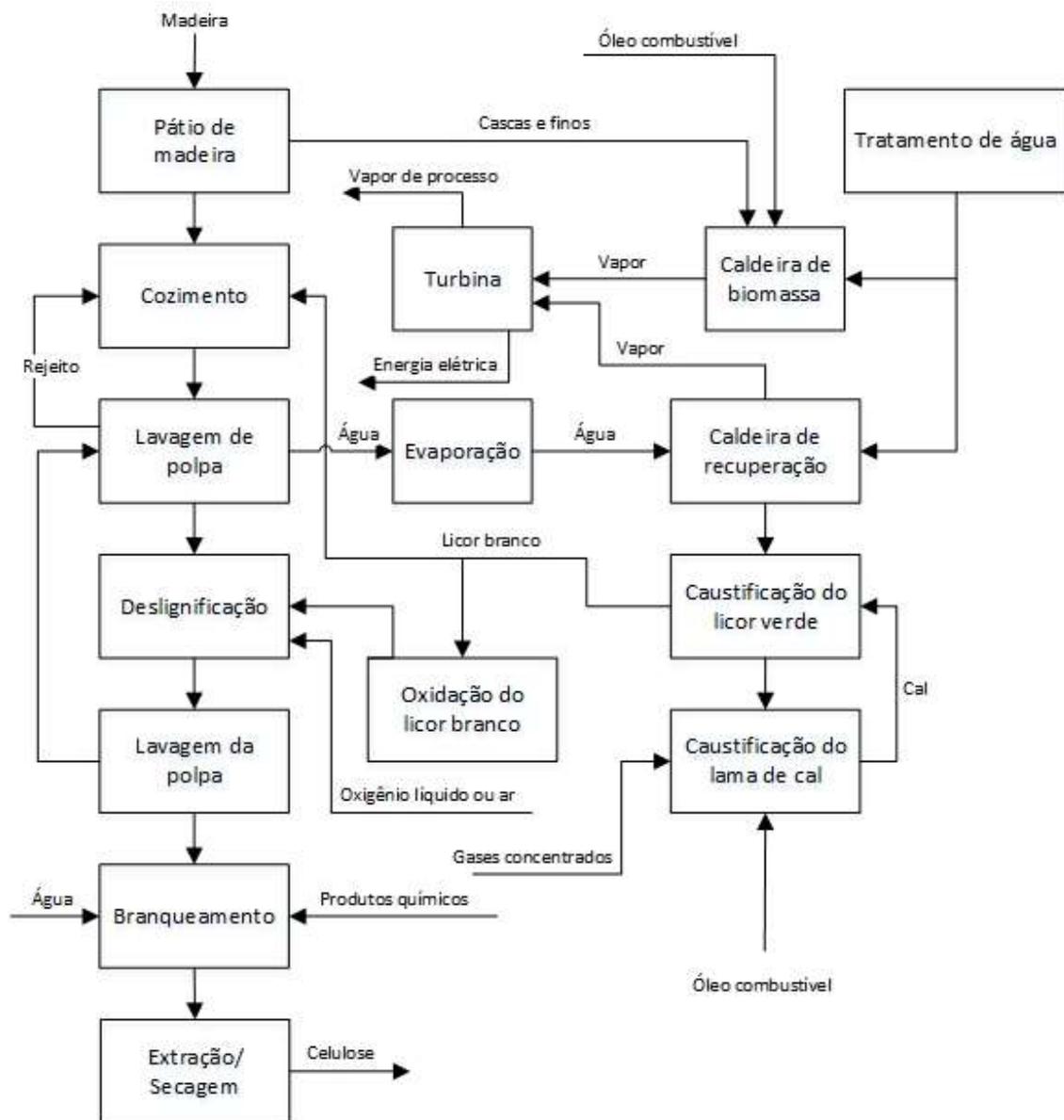
A etapa seguinte é para remoção de impurezas da polpa e para reciclo dos resíduos do licor por processos de lavagem. A polpa é submetida à várias etapas de processamento nas indústrias como filtração, secagem, desfibramento, podendo variar de acordo com o processo químico utilizado. A polpa também é lavada em lavadores para separar as fibras do licor negro (mistura da solução alcalina com compostos não-fibrosos). Essa lavagem é crucial para tornar o processo economicamente viável, por conta da recuperação da solução alcalina da etapa anterior e minimizar o gasto com químicos em uma possível etapa adicional de branqueamento.

A etapa de recuperação do licor branco é de suma importância no processo Kraft, devido ao alto custo dos produtos químicos. A taxa de recuperação chega a atingir 98%, o que resulta significativamente na redução de gastos. Outra vantagem é a produção de vapor e eletricidade oriundos da combustão dos resíduos da madeira contidos no licor negro. Essa etapa se divide em quatro sub-etapas: concentração do licor negro; combustão do licor negro concentrado; caustificação do licor verde (resíduo inorgânico da combustão do licor negro, solubilizado em água) e caustificação da lama de cal.

A concentração do licor negro consiste na evaporação da água contida no licor, deixando o teor de sólidos em cerca de 50%. A maioria das plantas industriais utilizam evaporadores de múltiplo efeito, sendo o vapor utilizado nas etapas subsequentes. No primeiro efeito é utilizado vapor de processo proveniente de etapa de cogeração. Usualmente são utilizados evaporadores com sete efeitos, os quais são adequados para esse segmento de indústria. O vapor ainda pode ser utilizado como condensado ou água quente em outras etapas do processo Kraft.

O licor negro concentrado nos evaporadores é então levado a uma caldeira de recuperação para produzir vapor para o processo e também eletricidade através de um conjunto de turbina e gerador. Os compostos orgânicos presentes no licor são queimados enquanto os compostos inorgânicos são fundidos e retirados no fundo para posterior etapa de caustificação. A Figura 2-1 ilustra através de um diagrama de blocos o fluxograma do processo Kraft.

Figura 2-1: Fluxograma do processo Kraft.



O fundido é então misturado com licor branco fraco para formar um intermediário denominado de licor verde, que é formado basicamente por carbonato de sódio e sulfito de sódio. Em paralelo, hidróxido de cálcio é produzido em um forno de cal a partir da reação de óxido de cálcio com água. Esse hidróxido de cálcio é misturado com o licor verde em uma sequência de tanques sob agitação constante e temperatura controlada para completar a recuperação dos compostos presentes no licor branco. O produto caustificado é passado em um clarificador para remover a lama de cal (compostos precipitados de cálcio), que é lavada para remover traços de

sódio. A lama oriunda do clarificador é então secada e levada ao forno de cal para produzir cal novamente. O filtrado é usado para dissolver o fundido da caldeira de recuperação. O licor branco do clarificador é então reciclado para os digestores para a área de polpação novamente.

2.3 Processos flexíveis

A flexibilidade de processo pode ser interpretada como a característica de um processo em operar em regime paralelo ou alternado, para a produção de diferentes produtos com uma mesma matéria-prima. No contexto de químicos de origem renovável, Gunukula et al. (2016), utiliza o termo de tecnologia de plataforma para definir processos flexíveis. Para ser flexível, o processo deve: 1) ter possibilidade de síntese de múltiplos químicos, 2) os investimentos tecnológicos feitos na síntese de cada produto químico são pelo menos parcialmente utilizados em pesquisa e desenvolvimento de outros ou mais químicos, 3) a produção de cada químico no processo use ao menos 60% dos mesmos equipamentos da planta assim como os outros produtos, ou seja, a planta tem possibilidade de produzir vários produtos com pequenas modificações nos equipamentos existentes, 4) os produtos dessa tecnologia de plataforma podem ser vendidos em diferentes segmentos de mercado.

Mansoornejad et al. (2010) afirmam em seu estudo que o portfólio de produtos e as etapas de processamento de uma empresa devem ser definidos para que ela seja flexível o suficiente para estabilizar as margens de lucro, considerando a volatilidade no mercado. Outro aspecto importante é a variação das taxas de produção que deve ser determinada para cada processo, de forma que a operação suporte a flexibilidade designada. Além disso, a cadeia de suprimentos deve ser estabelecida para que os requisitos de mercado sejam atendidos dentro do alcance das taxas de produção.

Pesquisas acadêmicas utilizando *softwares* de simulação de processos com posterior validação em escala de bancada ou piloto se tornam essenciais para *designs* de processos em escalas industriais. Por exemplo, Chen et al. (2018) desenvolveram um processo integrando destilação a vácuo com cloração atmosférica para a produção flexível de tetracloroetano e pentacloroetano a partir do 1,2-dicloroetano reagindo com cloro. Foi constatado que é possível alterar a razão de produção destes produtos entre os extremos variando dois parâmetros de operação: quantidade de cloro nos reatores e carga térmica no refeedor da coluna de destilação. O modelo de processo foi

validado posteriormente em um experimento piloto o que tornou o estudo de modelagem benéfico para escalonamento industrial.

Gunukula et al. (2016) afirmam em seu estudo que investimentos em tecnologias que almejam um único produto de origem renovável estão sujeitos a riscos significantes de tecnologia e mercado. Tecnologias que podem converter uma biomassa em uma gama de químicos renováveis podem reduzir significativamente esses riscos. Foi analisado técnico-economicamente um caso de produção de álcoois graxos alternando a produção de um único produto para dois. O resultado foi que houve uma redução do risco de investimento de 23% e aumento na rentabilidade de 55% do caso com dois produtos em relação ao de produção de um único produto. Portanto, investimentos em tecnologias flexíveis que podem produzir uma variedade de produtos geram menos riscos e maior retorno.

A utilização de matéria-prima renovável para a produção de químicos é uma boa alternativa para se lidar com a futura escassez de produtos oriundos de fonte fóssil. Para se tornar isso possível muitos estudos vêm sendo feitos, como por exemplo o butanol, que atualmente é produzido pela indústria petroquímica, vem sendo estudado há anos para ser viabilizado por rotas bioquímicas, como proposto por (MARIANO et al., 2008). Entretanto existem vários riscos associados a essas novas tecnologias como volatilidade no preço da matéria-prima, demanda dos químicos e competição com produtos de origem não-renovável.

Em se tratando de biocombustíveis, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol do mundo. As fábricas mais modernas da indústria sucroalcooleira são de certa forma flexíveis – podem produzir açúcar ou álcool a partir da cana-de-açúcar. Entretanto, possui um período de entressafra dessa matéria-prima entre novembro e março. Nessa época, as usinas de etanol nas maiores regiões produtoras ficam paradas e é quando o preço do biocombustível atinge seu pico. Por exemplo em 2015, houve uma diferença de cerca de 60% entre os preço mais alto e o mais baixo de etanol, como pode ser visto na Figura 2-2.

Figura 2-2: Preço histórico do etanol (Abril/2015 até Abril/2017). Dados de CEPEA.

Yun et al. (2009) propõem um modelo de biorrefinaria flexível para a produção de etanol e bioquímicos (ácido lático, ácido itacônico e ácido cítrico). O processo elaborado no trabalho possui uma linha única de pré-tratamento da biomassa com posterior hidrólise para sacarificação, sendo que os açúcares produzidos são alimentados em fermentadores. Nessa etapa ocorre a flexibilidade do processo, em que pode ocorrer a produção de etanol ou dos bioquímicos, a depender do tipo de levedura ou enzimas utilizadas no processo. A escolha do cenário foi realizada de acordo com a simulação computacional de cenários baseados nos preços da série histórica das *commodities* para maximizar o lucro. Entretanto nesse caso, as unidades de separação e purificação são separadas e operam em paralelo devido a diferença de característica dos produtos, uma vez que etanol é vendido como líquidos e os bioquímicos como sólidos de alta pureza.

Particularmente em usinas de etanol flexíveis, produtos de fermentação não recuperáveis por destilação requerem unidades de separação em paralelo. Por exemplo, a produção flexível de etanol e ácidos orgânicos (ácido lático, itacônico e ácido cítrico) proposta por Yun et al. (2009) precisa de uma unidade de destilação e uma de cristalização em paralelo. Curiosamente, uma planta de etanol flexível com uma unidade de separação única ainda não foi relatada. Para tal caso, a produção de butanol certamente seria uma escolha promissora. Este álcool de quatro carbonos é recuperável por destilação e atende aos critérios importantes de redução do risco de vender para

mercados que não são de biocombustíveis. O mercado global de butanol de aproximadamente 4 milhões de toneladas por ano supre a produção de acrilato de butila, acetato de butila e éteres de glicol.

2.4 Biocombustíveis

Segundo a Agência Nacional de Petróleo - ANP (2017), biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa renovável e podem substituir, parcialmente ou totalmente, os combustíveis de fonte fóssil em motores de combustão interna ou em outro tipo de geração de energia. O Brasil foi pioneiro mundial nesse segmento com o etanol da indústria sucroalcooleira e hoje cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são de origem renovável.

Os biocombustíveis possuem classificação, sendo eles primários ou secundários. Os primários são caracterizados por serem produzidos diretamente de lenha, plantas, resíduos florestais ou de plantação e biogás. Os biocombustíveis secundários são diretamente gerados por plantas ou microrganismos e podem ser subdivididos em três gerações (RODIONOVA et al., 2017). A Tabela 2-2 ilustra a classificação dos biocombustíveis..

Tabela 2-2: Classificação dos biocombustíveis. Adaptado de RODIONOVA (2017).

Biocombustíveis			
Primários	Secundários		
	Primeira Geração	Segunda Geração	Terceira Geração
Lenha, cavaco de madeira, pellets, resíduo florestal, resíduo de plantação, biogás, resíduo de origem animal.	Etanol ou butanol pela fermentação de palha ou açúcar. Biodiesel pela transesterificação de óleo.	Etanol ou butanol produzido por tecnologias convencionais, mas baseado em óleo e plantas com alto teor de açúcar como <i>Jatropha</i> e <i>Miscanthus</i> . Etanol, butanol, e syndiesel produzidos a partir de material lignocelulósico.	Biodiesel, etanol e hidrogênio de microalgas e microrganismos.

Existem diversas matérias-primas para a produção de biocombustíveis. No Brasil, a cana-de-açúcar é utilizada em sua maior parte para a produção de etanol e o seu resíduo, o bagaço, contribui para a geração de energia elétrica das usinas. A produção de etanol é geralmente feita em três etapas: obtenção de açúcares fermentáveis, fermentação dos açúcares em etanol e posterior separação e purificação do etanol. A diferença entre o bioetanol de primeira, segunda e terceira

geração está nas etapas anteriores a fermentação. Cana-de-açúcar e beterraba precisam somente de moagem para a extração dos açúcares. No caso da palha de grãos, é necessária uma etapa adicional de cozimento e hidrólise enzimática para a produção de monossacarídeos fermentáveis. Já para o material lignocelulósico é preciso utilizar tecnologias mais complexas de pré-tratamento, em adição à hidrólise enzimática, para poder separar os polissacarídeos presentes. Os materiais lignocelulósicos são subprodutos de atividades de agricultura e resíduos industriais e demonstram grande potencial para produção de biocombustíveis, sendo considerada a principal matéria-prima para a produção de etanol no futuro (MUSSATTO et al., 2010).

O eucalipto também vem sendo estudado como uma nova alternativa para produção de biocombustíveis. Em 2012, a Airbus se juntou com a Virgin Australia para pesquisar o uso de eucalipto para produção de combustível de aviação. Em 2011, a Hawaii BioEnergy LLC firmou um contrato para suprir a Companhia Elétrica Hawaiana com 10 milhões de galões de biodiesel anuais feitos a partir de eucalipto (Biofuels Digest, 2017). Em 2014, mais de 80 pesquisadores de 30 instituições de pesquisas conseguiram identificar e sequenciar o genoma do *Eucalyptus grandis*. Isso pode no futuro ajudar a adaptar as árvores de eucalipto para produção de energia sustentável em regiões em que atualmente ela não consegue crescer (MYBURG et al., 2014).

As etapas para a produção de etanol a partir de material lignocelulósico são: pré-tratamento para separar a lignina da celulose e hemicelulose, para deixá-las acessíveis às etapas posteriores. Geralmente envolvem trabalhos mecânicos para reduzir o tamanho das partículas e um tratamento químico (ácido diluído, explosão a vapor, Organosolv, entre outros); hidrólise enzimática ou ácida para transformar polissacarídeos em monossacarídeos; fermentação de pentoses e hexoses em biocombustível através de microrganismos; separação e purificação do etanol (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008).

2.5 Tecnologias de pré-tratamento

O pré-tratamento é uma das etapas importantes para a elaboração de um projeto bem-sucedido em escala comercial para a produção de biocombustíveis através de material lignocelulósico. A escolha do pré-tratamento adequado à biomassa tem influência nas etapas seguintes e também nas anteriores para condicionamento da matéria-prima. A intensificação de processos pode diminuir o número de operações e custo operacional de cada unidade de operação,

levando ao desenvolvimento de processos sustentáveis para produção de biocombustíveis (BHUTTO et al., 2017).

Essa etapa tem grande influência nas etapas seguintes por conta da geração de inibidores da fermentação, rendimento de hidrólise enzimática, carga de enzimas, entre outros (WYMAN et al., 2005). Os objetivos do pré-tratamento para redução de custos operacionais são de: reduzir a recalcitrância dos materiais lignocelulósicos para a etapa seguinte de hidrólise enzimática; evitar a degradação da celulose e hemicelulose; minimizar a formação de inibidores para a hidrólise enzimática e fermentação; e recuperar a lignina (BRODEUR et al., 2011).

Existem diversas tecnologias de pré-tratamento com mecanismos de atuação diferentes. Os tratamentos biológicos são usados para despolimerizar lignina e hemicelulose em material lignocelulósico através de microrganismos como, por exemplo, fungos marrons e brancos. Aspectos como o tipo de microrganismo, temperatura de incubação, pH, tempo de incubação, concentração de inóculo, umidade e taxa de aeração têm influência no desempenho. Essa tecnologia requer um longo período de incubação para uma deslignificação efetiva o que acarreta em equipamentos maiores o que pode limitar a produção em escala industrial. Além disso a taxa de hidrólise obtida é inferior a encontrada em outras tecnologias (SINDHU; BINOD; PANDEY, 2016).

Outro tipo de pré-tratamento é o físico, que inclui operações mecânicas, pré-tratamento ultrassônico e diferentes tipos de irradiação. Esse tipo de tecnologia aumenta a distribuição de partículas e sua densidade, facilita a atividade enzimática, melhora as propriedades fluidodinâmicas, aumenta a porosidade e gera área de superfície ideal sem a produção de toxinas (BARAKAT et al., 2014). A fragmentação mecânica quebra a estrutura do material lignocelulósico em partículas menores e reduz a cristalinidade do material. Existem diversos tipos de moinhos industriais como o de facas, de martelo, de pinos, de bolas, coloidal, vibratório, centrífugo, de atrito. Geralmente os moinhos de martelo são mais utilizados na indústria por conta da praticidade e do preço, mas a depender das características da biomassa outros moinhos devem ser utilizados (BITRA et al., 2009).

As tecnologias com irradiação se baseiam em radiação gama, irradiação por feixe de elétrons e radiação por micro-ondas. A radiação gama gera radicais que iniciam uma degradação secundária do material através de reações químicas como cisão da cadeia e *cross-linking* (KHAN;

AHMAD; KRONFLI, 2006). A irradiação por feixe de elétrons reduz a cristalinidade e consequentemente o peso molecular e aumenta a área de superfície do material lignocelulósico (SUNDAR et al., 2014). A radiação por microondas gera calor e consequentemente colisões por causa da vibração das moléculas polares e o do movimento dos íons acelerando a degradação do material (SRIDAR, 1998). O pré-tratamento com energia ultrassônica causa um efeito mecânico-acústico que altera a estrutura da superfície da biomassa e um efeito sonoquímico que produz radicais químicos que atacam a estrutura lignocelulósica (LUO; FANG; SMITH, 2014).

Os pré-tratamentos mais utilizados atualmente, por apresentarem menores custos e maiores eficiências, são os de explosão à vapor, tratamento hidrotérmico e tratamentos ácidos concentrados e diluídos (HARMSEN et al., 2010). Estas tecnologias são do tipo físico-químico (explosão a vapor), onde há uma combinação entre etapas químicas e físicas e do tipo químico (tratamento hidrotérmico e tratamentos ácidos). Outro processo interessante para biomassas florestais é o Organosolv, pois há uma alta recuperação da lignina da biomassa. A desvantagem desses tipos de pré-tratamentos é a produção de substâncias que podem prejudicar as etapas sucessoras do processo e também a necessidade de recuperação de solventes, como etanol.

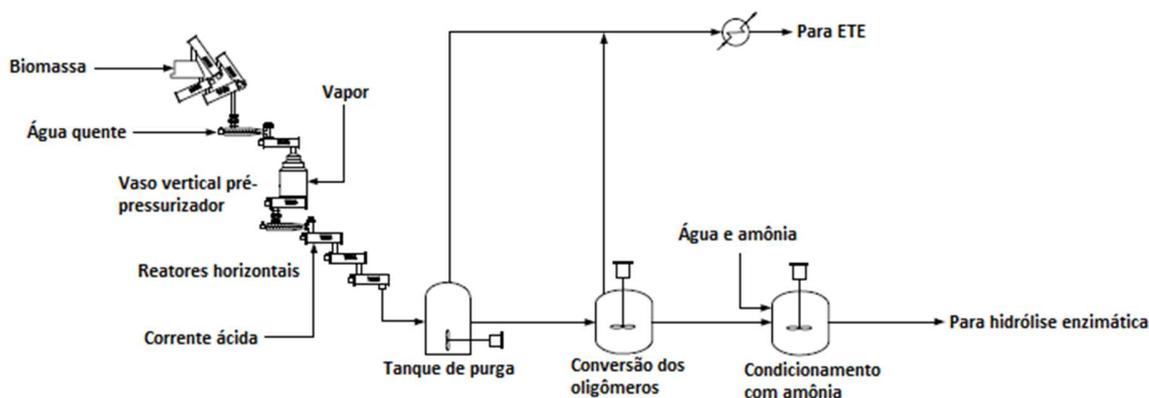
Existem estudos de pré-tratamento utilizando o eucalipto como biomassa. Martín-Sampedro et al. (2012) aponta que é possível atingir a conversão de 27,1% da celulose em glicose, antes da hidrólise enzimática utilizando uma combinação de pré-tratamento de explosão à vapor com uma enzima laccase para detoxificar o meio. Yu et al., (2010), conseguiu alcançar conversão de 100% da xilana em produtos, com cerca de 87,5% de recuperação em xilose, utilizando tratamento hidrotérmico com dois ciclos. Romani et al. (2016) em seu estudo utilizando Organosolv como pré-tratamento, alcançou valores de 99% de celulose retida na fração sólida, solubilização de 65% da lignina, com características similares com a lignina comercial, o que o torna interessante devido à alta composição de lignina no eucalipto.

2.5.1 Ácido Diluído

É uma tecnologia muito eficiente para materiais lignocelulósicos. Geralmente são utilizados ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. Pode ser operado a temperaturas altas, acima de 160°C com um teor de sólidos baixo (5-10%) em processos descontínuos, e com processo contínuo ou a temperaturas mais baixas, abaixo de 160°C com um teor de sólidos relativamente mais alto (10-40%) e em batelada, com concentrações de ácido variando entre 0,5 a 2% (EFE; STRAATHOF;

VAN DER WIELEN, 2005). A Figura 2-3 apresenta uma variação do processo de pré-tratamento com ácido diluído.

Figura 2-3: Fluxograma de pré-tratamento contínuo com ácido diluído. Adaptado de NREL (2011).



Entretanto a desvantagem desse pré-tratamento é a formação de furfural e HMF que são inibidores de microrganismos fermentativos. HMF é formado a partir da desidratação das moléculas de hexoses e o furfural a partir da desidratação das moléculas de pentoses. Ácido acético também é formado a partir da degradação dos grupamentos acetil encontrados na hemicelulose. A formação desses inibidores é proporcional ao aumento de temperatura e concentração ácida (ROMERO et al., 2007). Também podem ser gerados produtos inibidores da degradação da lignina como por exemplo compostos aromáticos, poliaromáticos, fenólicos e aldeídicos (MUSSATTO; ROBERTO, 2004).

2.5.2 Explosão à vapor

É considerado o melhor pré-tratamento com custo-eficiência devido ao baixo consumo de energia e baixo tempo de residência. Tem baixo impacto ambiental e necessita de um investimento relativamente menor em comparação às outras tecnologias para recuperação de açúcares (BHUTTO et al., 2017).

Consiste na exposição da biomassa, em um reator, a uma alta pressão seguida descompressão explosiva súbita. Primeiramente a biomassa é rapidamente aquecida por um vapor saturado de alta pressão no intervalo de temperatura de 160-260°C, a pressões de 5-50 atm, durante intervalos de tempo curtos chegando até cerca de 10 minutos. Em seguida ocorre uma depressurização súbita que leva a expansão do vapor causando uma explosão. Nessa etapa, a

estrutura da biomassa é quebrada, separando as fibras e fragmentando as partículas em pedaços ainda menores (AGBOR et al., 2011). Pode ser catalisado ou não. A adição em pequena quantidade de ácido sulfúrico, gás carbônico ou óxido de enxofre aumenta a conversão na etapa de hidrólise enzimática, diminui a formação de produtos inibitórios e leva a uma maior remoção de hemicelulose (EFE; STRAATHOF; VAN DER WIELEN, 2005). A Figura 2-4 demonstra uma variação do processo deste pré-tratamento para biomassa florestal.

As variáveis de processo que influenciam essa tecnologia são o tempo de residência, umidade, tamanho das partículas, temperatura e o fator de severidade. Este último foi definido por Overend e Chornet (1987), e consiste na temperatura, tempo de residência e pH, se baseando em uma equação cinética de primeira ordem que obedece a Lei de Arrhenius. O intervalo de trabalho do fator de severidade oscila entre 3,6 e 3,9 onde não há degradação da celulose. A equação 1 demonstra o cálculo do fator de severidade.

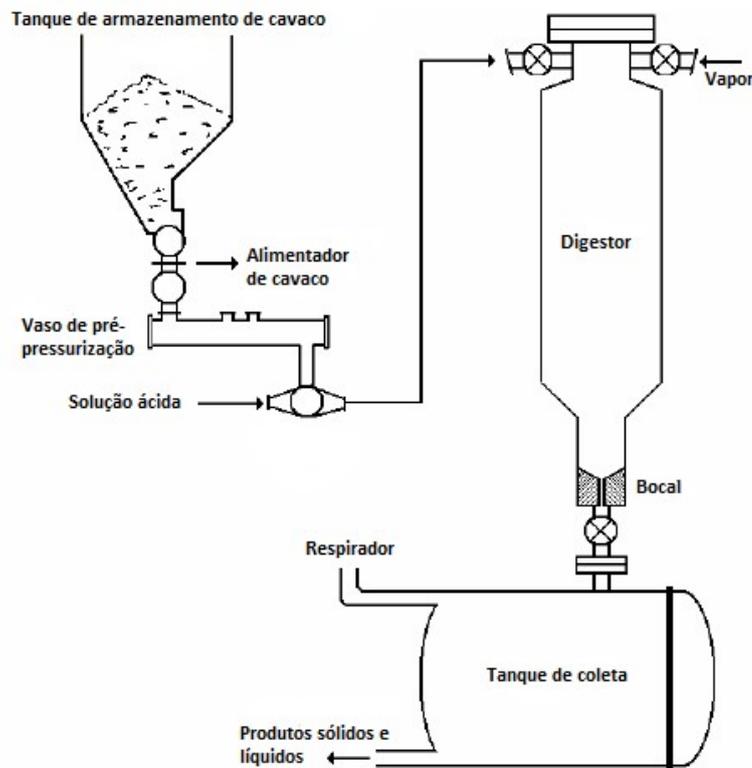
$$R_0 = tr^{\frac{(T-Tr)}{14,75}} \quad (1)$$

Em que:

tr : tempo de residência, min

T : temperatura, °C

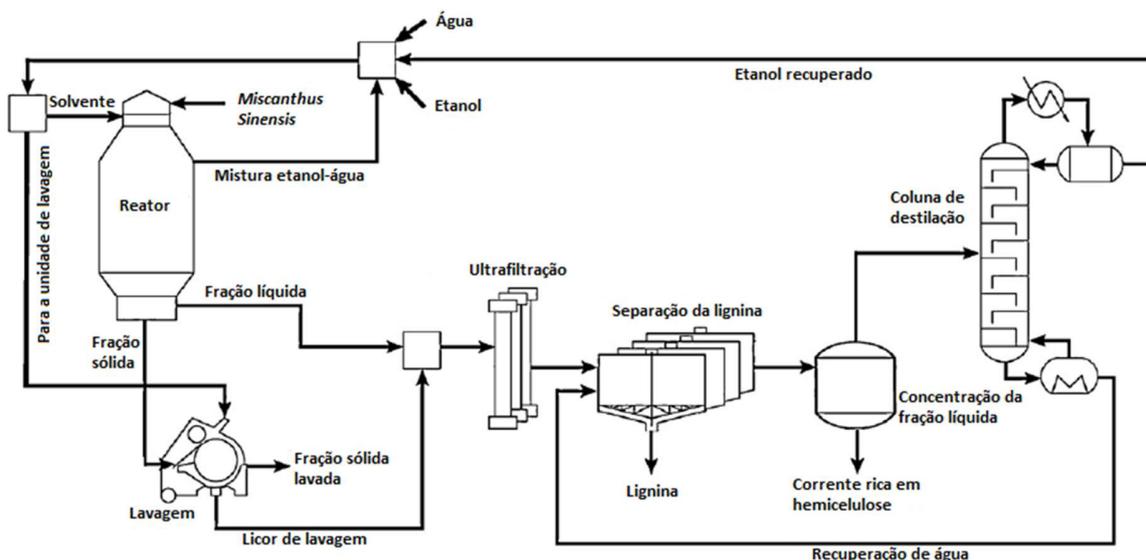
Tr : temperatura de referência onde não ocorre solubilização (100°C), °C

Figura 2-4: Fluxograma do pré-tratamento de explosão a vapor. Adaptado de EFE et al, (2015).

2.5.3 Organosolv

Esse tipo de pré-tratamento consiste na mistura de água com um solvente orgânico em proporções variadas, adicionados ao material lignocelulósico. Geralmente os solventes utilizados são uma mistura de água com metanol, etanol, acetona ou glicóis, na razão de 1:1. Também podem ser utilizados ácido fórmico e acético na concentração de 30% (v/v) como mistura. A mistura é aquecida para dissolver a lignina e uma parte da hemicelulose, deixando a celulose intacta, sendo depois recuperada numa etapa de destilação e reutilizada. A vazão de saída é dividida em três partes: lignina seca com alta pureza, uma solução aquosa diluída de hemicelulose e uma fração de celulose com impurezas (PAN et al., 2006). A Figura 2-5 representa uma das variações do processo organosolv.

Figura 2-5: Fluxograma de um pré-tratamento organosolv. Adaptado de ALRIOLS et al., (2010).



Pode se utilizar ácidos orgânicos como catalisadores, como por exemplo ácido oxálico, AAS e ácido salicílico, mas a temperaturas acima de 185°C não se torna necessário. A adição de catalisadores aumenta a conversão de xilose, aumentando também a deslignificação do material lignocelulósico (EFE; STRAATHOF; VAN DER WIELEN, 2005).

Usualmente são escolhidos solventes com menor ponto de ebulição para serem recuperados em uma etapa posterior de destilação para tornar o processo viável economicamente. Mas por conta disso, a pressão dentro do reator deve ser alta devido ao baixo ponto de ebulição. Apesar de não serem os mais eficientes, são empregados geralmente etanol e metanol devido aos seus baixos custos (ZHAO et al., 2012). Além disso o solvente é um inibidor para etapas posteriores, como a fermentação, e deve ser removido. Álcoois com maior ponto de ebulição permitem operação a pressão atmosférica, mas a etapa de destilação requer um gasto energético muito alto. O processo com ácido fórmico e acético pode ser conduzido a pressões baixas com adição de ácidos minerais, entretanto pode causar corrosão e acetilação da celulose (BHUTTO et al., 2017).

Os fatores que influenciam o pré-tratamento são principalmente a escolha do solvente, que acarreta na escolha dos parâmetros operacionais do reator e da coluna de destilação, e no teor de sólidos. Este último está ligado principalmente a dimensão dos equipamentos utilizados, pois pode reduzir a quantidade de solvente utilizado, diminuindo o custo envolvido (BHUTTO et al., 2017).

2.6 Hidrólise enzimática

Essa etapa também conhecida por sacarificação enzimática, consiste na conversão da celulose em glicose através de enzimas celulase. A preparação das enzimas é através da mistura de um coquetel enzimático que têm como função solubilizar as fibras de celulose em celobiose, oligômeros de glicose e por fim em monômeros de glicose (NREL, 2011).

A celulase é um coquetel de enzimas, sendo geralmente composta por endoglucanase, exoglucanase e β -glucosidase (celobiose), necessárias para reduzir a estrutura da celulose em seus constituintes oligoméricos e monoméricos (WHEALS et al., 1999) Existem estudos que utilizam enzimas suplementares para despolimerizar a hemicelulose que não foi solubilizada no pré-tratamento, como proposto por Lau et al. (2010).

Modenbach e Nokes (2013) sugerem que esse procedimento conduzido a um teor de sólidos alto pode deixar os processos economicamente viáveis. Para ser considerado teor de sólidos alto, é necessário que a razão sólidos/líquido seja pequena ao ponto de que pouca ou nenhuma água esteja presente no *slurry* ou, de que o teor de sólidos seja maior ou igual 15%. Esta variável também pode impactar aumentando a concentração de açúcares finais, se ela estiver com teor de sólidos mais alto. Dessa forma, o volume dos equipamentos fica menor e o gasto energético em uma possível separação de produtos fica menor, por conta de a concentração estar mais alta.

Um parâmetro operacional que tem muita influência nesta etapa é a viscosidade. Ela está atrelada a distribuição e tamanho de partículas, flexibilidade das fibras e propriedades físico-químicas do substrato (KNUTSEN; LIBERATORE, 2009). O valor de retenção de água afeta diretamente a viscosidade aparente e também a reologia da mistura, ainda mais por ser um material fibroso. Stickel et al. (2009), relataram em seus estudos que palha de milho na etapa de hidrólise enzimática com teor de sólidos em torno de 10% tem aspecto fluido. Agora quando é tratado com ácido diluído com um teor de sólidos de 20% já tem um aspecto pastoso e espesso, de forma que pode ser modelado e sua forma fica constante mesmo após a cessão da força. Quando o teor de sólidos passa de 30%, as partículas não são lubrificadas suficientemente, causando um atrito maior entre as partículas e entre partículas e água. Dessa forma a mistura tem aspecto granular e inviabilizaria o processo.

Existem estudos de hidrólise enzimática com eucalipto, variando geralmente o pré-tratamento que antecede esta etapa. Sun et al. (2013) conseguiram recuperar no máximo cerca de

80% dos açúcares redutores totais de eucalipto utilizando pré-tratamento com líquido iônico. Martín-Sampedro et al. (2014) analisaram a hidrólise enzimática de eucalipto após pré-tratamento de explosão a vapor. Apesar da explosão à vapor contribuir de maneira mais significativa na remoção da hemicelulose, ela produz mais inibidores que atrapalharam a hidrólise enzimática. Eles alcançaram valores máximos de 55% de recuperação de xilose para explosão à vapor e 73,4% usando pré-tratamento à vapor, atestando que é necessária uma etapa intermediária de detoxificação. Em outro estudo, Martín-Sampedro et al. (2012), avaliaram que a hidrólise enzimática do eucalipto é mais eficiente para conversão da fração líquida proveniente do pré-tratamento a explosão a vapor do que hidrólise ácida, chegando a recuperação máxima de 82,7%. Romani et al. (2011) avaliaram um sistema integrado de auto hidrólise acompanhado da tecnologia Organosolv para o *Eucalyptus globulus* e alcançou valores de recuperação de 82,8% de glucanas e recuperação de lignina Klason de 65,6%.

2.7 Processos fermentativos do etanol

Existem diversas formas de fermentação para a produção do etanol, que podem ser classificadas basicamente como contínuas e descontínuas. Também existem processos nos quais há reuso do inóculo. Todavia, o processo mais comum é o de Melle-Boinot.

2.7.1 Processo Melle-Boinot

É o processo mais utilizado nas usinas brasileiras. Após o término da fermentação em batelada alimentada, o vinho, produto de fermentação do mosto, é enviado a um tanque chamado de tanque-pulmão. Este alimenta a unidade de separação (geralmente uma centrífuga) onde ocorre a separação de duas fases. A primeira fase chamada de vinho delevurado é armazenado em um tanque que depois é enviada para a destilaria. A segunda fração, conhecida por leite de levedura, é uma suspensão altamente concentrada de células. Essa fração é enviada para um tanque de tratamento denominado cuba, onde são adicionados água e solução de ácido sulfúrico para que o pH alcance um intervalo entre 2,2 e 3 sob agitação constante. Depois de um período de 1 a 3 horas em descanso, as células podem ser reutilizadas em uma nova fermentação.

As vantagens desse tipo de fermentação são menor perda de células, menor tempo de fermentação, menor consumo de nutrientes, menor volume de vinhaça e gastos com ácido sulfúrico. O vinho produzido apresenta maiores concentrações de etanol e não há necessidade de renovar o

meio de células no fermentador, exceto em casos de contaminações. Apresenta níveis maiores de eficiência e produtividade em etanol, podendo se utilizar mostos mais concentrados.

2.8 Produção de etanol a partir de eucalipto

Durante as últimas décadas, estudos para a produção de etanol utilizando o eucalipto como matéria prima foram realizados, tanto experimentais como avaliações técnico-econômicas de processos.

Romaní et al. (2016) em seu estudo conseguiram alcançar concentração máxima de 94 g/L de etanol com 77% de conversão celulose em glicose utilizando pré-tratamento de Organosolv a partir de *Eucalyptus globulus*, com etapa de sacarificação e fermentação intensificada. Foi utilizada cepa industrial de *Saccharomyces cerevisiae* no estudo alcançando o maior valor de concentração de etanol oriundo de material lignocelulósico até o presente estudo.

Em um estudo de avaliação técnico-econômica, GNANSOUNOU; DAURIAT (2011), o eucalipto apresentou resultados relativamente melhores em comparação a palha e gramínea (*Panicum virgatum*). Além de ser a biomassa mais barata no estudo acarretando em custos operacionais mais baixos, teve uma conversão alta de biomassa em combustível. Entretanto apresentou baixa produção elétrica, tendo que adquirir eletricidade de fonte externa.

2.9 Fermentação ABE

A produção de butanol em escala industrial se dá em sua grande maioria nas indústrias petroquímicas, desde a década de 1950. Entretanto há estudos utilizando bioprocessos, como por exemplo a fermentação ABE que pode ser conduzida por regime de operação batelada ou contínuo. O modo batelada foi muito utilizado no passado por ser fácil de operar e ter menor risco de contaminação, apesar da baixa produtividade. É utilizado a rota metabólica dos microrganismos Clostridia, como por exemplo *Clostridia beijerinckii*, onde há muitos estudos que apresentam toxicidade reduzida do butanol para o microrganismo, maior consumo de substrato e melhoria na performance (EZEJI; QURESHI; BLASCHEK, 2007).

As fermentações em batelada geralmente produzem butanol com concentração variando entre 12 a 20 g/L de produtos (butanol, etanol e acetona), com tempo de fermentação variando entre 2 a 6 dias com baixa conversão de açúcares (LEE et al., 2008). Entretanto há estudos em processos contínuos com retirada de produtos *in situ* onde constatou-se concentrações de butanol

variando entre 30 a 37 g/L com consumo de energia consideravelmente inferior a um processo batelada para separação de produtos (MARIANO et al., 2011a).

As maiores preocupações a respeito da fermentação ABE são a disponibilidade de substrato mais barato, alcançar maiores densidades celulares, toxicidade dos produtos de fermentação e recuperação deles (SUKUMARAN et al., 2011).

2.9.1 Produção de butanol a partir de eucalipto

Assim como para o etanol, estudos vêm sendo realizados para produção de outros combustíveis, como o butanol, utilizando-se eucalipto como biomassa. Zheng et al. (2015) afirmam que o eucalipto possui muitas vantagens como matéria-prima para a fermentação ABE em relação a outras. Encontrou valores de 13,1 g/L de ABE, tendo o hidrolisado 25% de teor de sólidos e com concentração inicial de glicose de 45 g/L, sem a adição de nutrientes no fermentador. Chegaram à conclusão que o eucalipto é uma fonte renovável e eficiente de matéria-prima para a fermentação ABE.

Apesar de não ter utilizado eucalipto como matéria-prima, Abdi et al. (2016) realizaram uma avaliação econômica da fermentação ABE comparando um processo com tecnologia a vácuo de recuperação *in situ* e outro sem. Para uma mesma produção de butanol de 227,5 toneladas por dia, avaliando a partir do fermentador em diante, com uma taxa de desconto de 10%, a fermentação com tecnologia de recuperação de produto *in situ* alcançou VPL de cerca de US\$MM 100 enquanto a fermentação sem esse tipo de tecnologia ficou com cerca de -US\$MM 50. Dessa forma concluiu-se que a fermentação ABE pode vir a ser viável, em escala industrial, utilizando-se concentrações mais altas de açúcar no fermentador e com tecnologias de intensificação do processo.

2.10 Tecnologias de recuperação *in situ*

O objetivo dessa tecnologia é a remoção de determinado produto do meio assim que é formado. Tem aplicação eficiente em meios fermentativos, pois usualmente o produto é tóxico para o microrganismo. Isso pode levar consequências positivas como maior produtividade e redução de gastos com tratamento de água (ROFFLER; BLANCH; WILKE, 1984).

Muitos estudos nessa área vem sendo desenvolvidos desde a década passada e, particularmente desde 2012, houve um aumento considerável no número de *reviews* na área de recuperação de produtos *in situ* para a fermentação ABE (OUTRAM et al., 2017). A produtividade

dessa fermentação pode ser aumentada significativamente com aplicação de técnicas de recuperação *in situ*. Existem poucas informações sobre o requerimento de energia e avaliações econômicas dessas tecnologias para a fermentação ABE (OUTRAM et al., 2016).

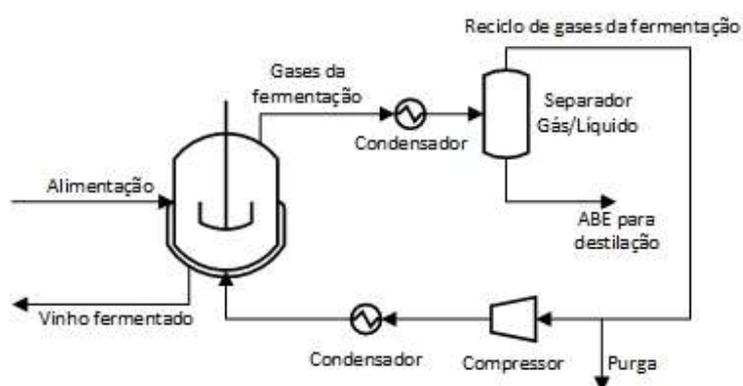
2.10.1 Arraste de gás

É uma técnica de separação que consiste na remoção dos solventes através da dissolução em um gás que passa pelo meio fermentativo. Para o caso ABE, há o reciclo de gases oriundos da fermentação, hidrogênio e dióxido de carbono, ou com atmosfera inerte de nitrogênio passando pelo fermentador e levando até um condensador onde há remoção dos produtos (QURESHI; MADDOX; FRIEDL, 1992). A Figura 2-6 demonstra o fluxograma do processo.

Segundo Ezeji et al. (2003), a concentração de produtos na corrente de gás é muito diluída chegando a valores de cerca de 1,7 mg/L. Dessa forma é necessário um gasto energético alto para condensar os produtos da corrente gasosa. Além disso é necessário um compressor para suprir o fluxo gasoso e esse tipo de operação possui custo operacional elevado em escala industrial.

De acordo com Ezeji et al. (2004), é difícil recuperar os produtos em sua totalidade em temperaturas de 1 a 2°C devido às baixas pressões de vapor dos componentes. Esse fator associado às baixas concentrações de produto na corrente gasosa, gera um gasto energético alto para essa tecnologia. Além disso, o gasto energético na etapa de destilação se demonstra mais alto do que a encontrada em um processo em batelada para a fermentação ABE (OUTRAM et al., 2016).

Figura 2-6: Fluxograma do processo de arraste de gás. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).



2.10.2 Pervaporação

Essa técnica consiste na utilização de uma membrana porosa entre o vinho fermentado e uma fase gasosa. Existem muitos estudos focados em aumentar a performance de retirada e seleção dos produtos com tecnologia de remoção de produto *in situ* do que na integração de um processo fermentativo ABE para maior rendimento (LIU; WEI; JIN, 2014). O maior desafio é encontrar qual a membrana ideal para selecionar os produtos oriundos da fermentação, enquanto ficam retidos o ácido butírico e acético, a água e os nutrientes. Também se faz necessário que a membrana não seja muito incrustante para que, eventualmente, as células não bloqueiem os poros. Essa escolha afeta a seletividade e as taxas de difusão que, conseqüentemente, contribuirá para concentração final do permeado (OUTRAM et al., 2017). A Figura 2-7 apresenta o processo de integração da pervaporação com a fermentação ABE. Dessa forma, melhorias no fluxo poderiam ocasionar em melhorias na aplicação de vácuo, o que vêm sendo relatado em pesquisas como a de Wu et al. (2012). Por se tratar de uma tecnologia recente em comparação com as demais, mais estudos são necessários.

Figura 2-7: Fluxograma do processo de pervaporação. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).



Das técnicas evaporativas, a pervaporação é a que apresenta menor gasto energético na etapa de destilação. Isso se dá pela seletividade das membranas que reduzem a quantidade de água que vai para a etapa de separação. Menos energia vai ser utilizada para evaporação e condensação e menos água vai ser retirada do vinho fermentado (OUTRAM et al., 2016).

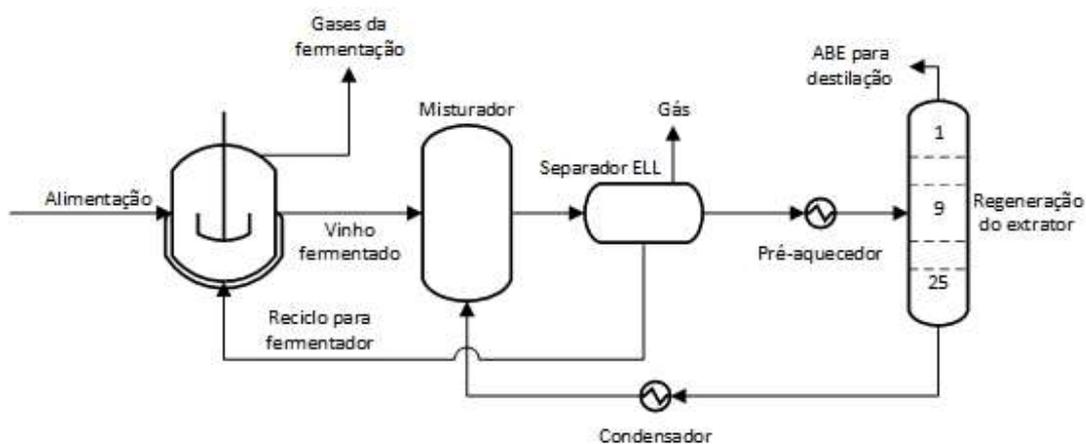
2.10.3 Extração Líquido-líquido

A extração líquido-líquido consiste na separação de um componente através da diferença de solubilidade deste em dois solventes imiscíveis. Geralmente, em casos industriais, o solvente é

um líquido orgânico e o outro componente é a água. Aplicado ao caso da fermentação, os produtos da fermentação vão se transferir preferencialmente da fase aquosa para a fase orgânica (OUTRAM et al., 2017). A Figura 2-8 mostra um fluxograma de extração líquido-líquido integrado a uma fermentação ABE.

Existem muitos estudos com solventes utilizados para a extração, mas o mais utilizado é o álcool oleílico. Roffler et al. (1984) estudaram a performance em bateladas e batelada alimentada e concluíram que o álcool oleílico aumenta tanto a produtividade como a conversão de substrato comparado a uma fermentação não integrada. A separação do álcool oleílico é menos intensiva do que a separação da água, apesar da baixa concentração, por conta da não formação de azeótropos com a água.

Figura 2-8: Fluxograma do processo de extração líquido-líquido. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).



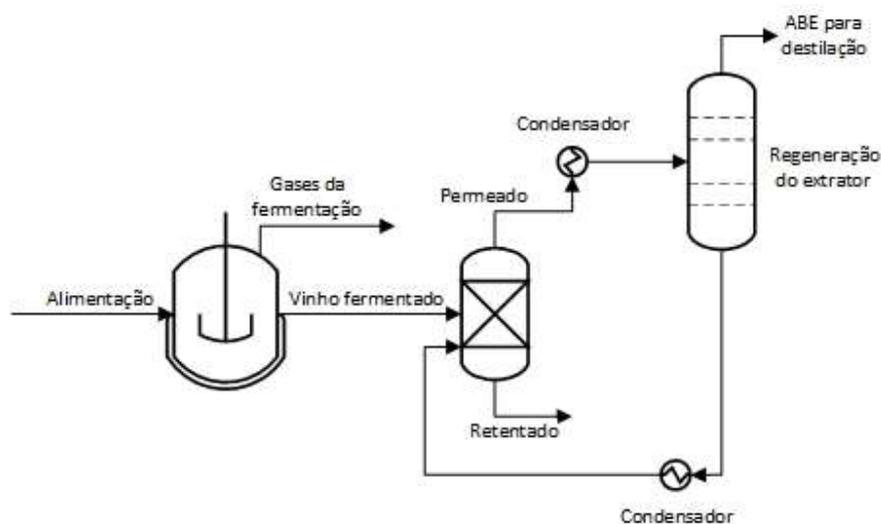
Outram et al. (2017) afirmam em seu estudo que de todas as técnicas de recuperação *in situ* de produtos, a extração líquido-líquido é a que tem maior gasto energético por conta do grande volume de extrator usado para remover os componentes ABE do vinho fermentado. Por conta de entrar em contato com o vinho fermentado, o extrator precisa ser esterilizado e isso também é contabilizado na demanda energética, assim como a separação dos componentes. Todavia, o gasto na destilação é o menor de todas as técnicas por conta do solvente ser não polar, tendo pouca afinidade com a água. Portanto as concentrações do ABE na entrada da destilação são mais altas, o que acarreta em menor consumo energético.

2.10.4 Perstração

É baseado na mesma técnica da pervaporação, entretanto o vinho fermentado e o solvente orgânico são separados por uma membrana, onde o ABE é transferido através da membrana para a fase orgânica. O líquido no permeado provê a força motriz ao invés do gás ou vácuo (OUTRAM et al., 2016). A técnica principal que vem sendo estudada é extração dos produtos com álcool oleílico através de uma membrana de silicone. Estudos como o de Qureshi e Maddox (2005), demonstraram que em uma fermentação em batelada a perstração pode aumentar o consumo de substrato em 694%, a produtividade em 163% e a conversão em 33%. A Figura 2-9 exemplifica um processo de perstração integrado a uma fermentação ABE.

Por ser um processo muito parecido com a pervaporação, a demanda energética tanto na parte da tecnologia em si, quanto na destilação é parecida. Entretanto, por ter uma membrana separando o vinho fermentado da fase do extrator, é necessário menor volume na etapa de extração. Além disso, menos energia é necessária para recuperar o extratante e nenhuma energia é necessária para dispersão e coalescência das duas fases (OUTRAM et al., 2017).

Figura 2-9: Fluxograma do processo de perstração. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

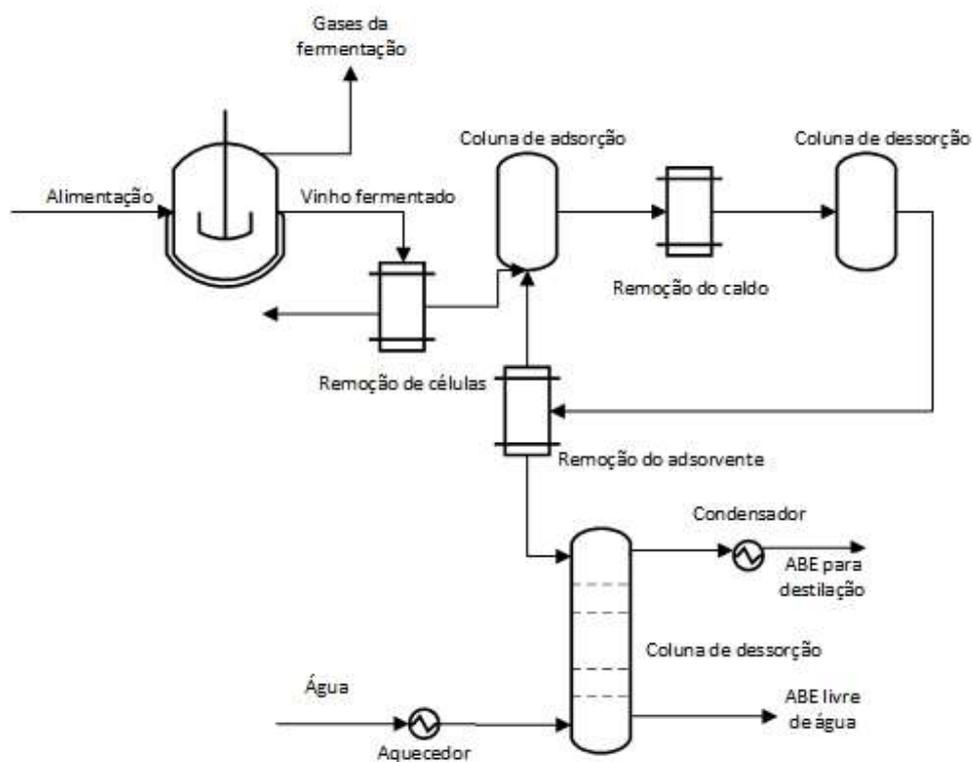


2.10.5 Adsorção

Foi a primeira técnica estudada para recuperação *in situ* de produtos para a fermentação ABE. Consiste na separação de componentes através da superfície ou na retenção nos poros de um adsorvente. Vários adsorventes já foram testados para recuperação do butanol, como por exemplo

carvão ativo, silicatos, zeólitas e resinas poliméricas. Contudo, foram poucos os estudos que pesquisaram a adsorção integrada a uma fermentação (OUTRAM et al., 2017). Apesar de promover uma melhora na produtividade e na conversão do substrato, essa tecnologia funciona como batelada, pois é necessário que o adsorvente alcance a sua capacidade máxima, para assim, dar início ao processo de dessorção como demonstrado por Yang et al. (1994). A Figura 2-10 demonstra um esquema de adsorção integrado a uma fermentação ABE.

Figura 2-10: Fluxograma do processo de adsorção. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).



Essa técnica possui gastos energéticos intermediários dentre os processos descritos, mas tem potencial para estudos futuros por conta da seletividade dos componentes ABE. A grande desvantagem é que tanto a regeneração do adsorvente como a recuperação do produto precisam de vapor. Por conta disso, sempre uma parcela de vapor de água é arrastado para a corrente que alimenta a destilação, aumentando o gasto energético (OUTRAM et al., 2016).

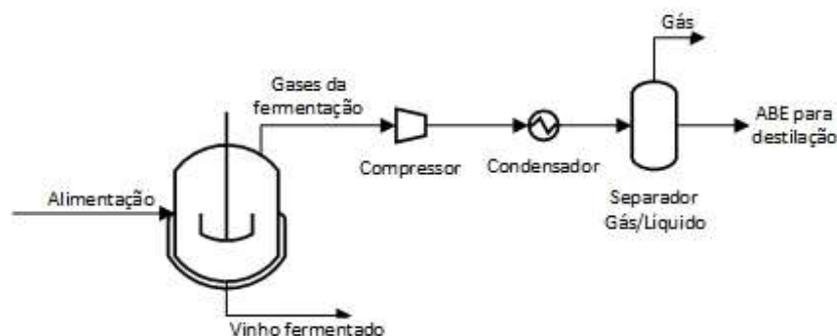
2.10.6 Fermentação a vácuo

Consiste na aplicação de vácuo dentro do fermentador para que os produtos da fermentação evaporem na temperatura de fermentação. Foi desenvolvida a princípio para a fermentação de

etanol, mas se mostrou mais promissora para a fermentação ABE. Existem dois tipos de fermentação a vácuo: a cíclica e a constante, sendo que a primeira vem sendo investigada em trabalhos mais recentes (OUTRAM et al., 2017). Após o fermentador há um compressor onde há pressurização até a pressão ambiente e um condensador para retirar o calor proveniente do aumento de pressão. A Figura 2-11 mostra um fluxograma de fermentação à vácuo.

Mariano et al. (2011b), demonstraram em seus estudos que é possível recuperar ABE do vinho fermentado sem causar efeitos prejudiciais ao microrganismo. Aplicando vácuo foi possível chegar em concentrações de 1 g/L no fermentador, conseguindo aumentar a produtividade. Em aplicações de vácuo constante, é possível alcançar taxas de remoção de butanol 10 vezes maior do que o encontrado em estudos com arraste de gás (MARIANO et al., 2012). Também foi estudado a energia requerida para um processo integrado de fermentação a vácuo com etapa de destilação, alternando o tipo de fermentação entre cíclica e constante. Foi observada uma redução de 11,2 MJ/kg butanol para vácuo constante e 15 MJ/kg butanol para vácuo intermitente (MARIANO et al., 2011a). Apesar disso, não há uma captura eficiente do ABE do fermentador, havendo perda de produto e, além disso, há evaporação dos ácidos intermediários do processo fermentativo, diminuindo a conversão de substrato em produto.

Figura 2-11: Fluxograma do processo de fermentação a vácuo. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

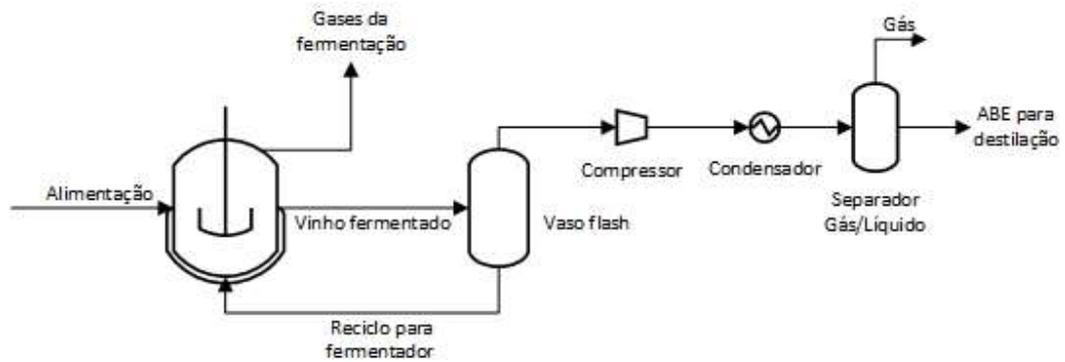


2.10.7 Fermentação Flash

Técnica muito parecida com a fermentação a vácuo, porém o fermentador opera a pressão ambiente e há a adição de um vaso flash operando a pressão a vácuo logo após o fermentador. Dessa forma é possível recircular o vinho fermentado de volta ao fermentador para aumentar a produtividade e trabalhar com concentração de açúcar inicial mais alta. Com essa tecnologia, foi

possível obter valores de 11,7 g/L.h de produtividade, 33,5% de conversão de açúcar em butanol e 95,6% de consumo de substrato. (MARIANO et al., 2008). As desvantagens do processo são as mesmas encontradas na fermentação a vácuo. A Figura 2-12 demonstra o fluxograma de processo da fermentação flash.

Figura 2-12: Fluxograma do processo de fermentação flash. Adaptado de OUTRAM et al. (2016).



3 METODOLOGIA

3.1 Balanço de massa e energia da planta Kraft

Nessa dissertação de mestrado, foi possível estabelecer a disponibilidade de utilidades que uma planta Kraft poderia fornecer para a implementação de uma biorrefinaria em anexo, baseado em dados de uma planta já existente. Para isso, foi fornecido o balanço de massa e de energia de uma de suas fábricas com capacidade de produção de 1,2 milhões de toneladas de celulose seca. Foram identificadas as correntes de vapor de média e baixa pressão e corrente elétrica em excesso. Foi estabelecido que não haverá desvio de cavaco de madeira do processo Kraft, mas na verdade fornecimento de cavaco de madeira adicional para o processo. Não haverá necessidade de compra de equipamentos para descascamento e picagem adicionais.

Adicionalmente foi definido também as condições operacionais do processo de biorrefinaria. Foram estabelecidos valores de tempo de operação anual da planta, eficiência industrial, umidade e composição do cavaco de madeira e vazão de biomassa que alimentará o processo.

3.2 Modelagem do sistema e balanço de massa e energia

3.2.1 Balanço de massa e energia do sistema de pré-tratamento

Para este trabalho foram estabelecidos três cenários de pré-tratamento, sendo eles: ácido diluído, explosão a vapor e Organosolv. O intuito dessa análise é encontrar a tecnologia que apresenta maior custo-benefício em conjunto com as etapas seguintes do processo da biorrefinaria. O balanço de massa e energia do pré-tratamento do ácido diluído foi baseado no relatório de NREL, (2011), a de explosão de vapor foi baseada no trabalho de EFE et al. (2005) e a do Organosolv na pesquisa de Nietzsche et al. (2016). Nenhuma etapa de condicionamento da biomassa foi utilizada, levando em consideração a pré-disponibilidade do cavaco de madeira pronto para uso. Todo o balanço de massa e energia foi feito utilizando-se o Microsoft Excel® 2010.

3.2.2 Balanço de massa e energia do sistema de hidrólise enzimática

Essa etapa foi padronizada para os três tipos de pré-tratamento. Foram utilizados os mesmos equipamentos e parâmetros operacionais descritos em NREL (2011), com exceção da conversão de celulose em glicose. A conversão foi reduzida a 75% nas simulações por conta da presença de

inibidores da hidrólise enzimática como o HMF e o furfural e a grande quantidade de lignina presente na composição. Todos os balanços foram executados utilizando-se o Microsoft Excel® 2010. A Tabela 3-1 apresenta os parâmetros operacionais da hidrólise enzimática adotados nas simulações.

Tabela 3-1: Parâmetros operacionais da hidrólise enzimática.

	Ácido Diluído	Explosão à vapor	Organosolv
Conversão de celulose em C6 (%)	75	75	75
Conversão de hemicelulose em C5 (%)	0	0	26,4
Teor de sólidos (%)	20	20	20
Temperatura (°C)	50	50	50
Conversão de hemicelulose em furfural (%)	0	0	0
Conversão de celulose em HMF (%)	0	0	0
Conversão de celulose em celubiose (%)	1,2	1,2	1,2
Conversão de celulose para oligôm. de glicose (%)	4	4	4

3.2.3 Modelagem da fermentação

3.2.3.1 Fermentação do etanol

A modelagem utilizada para a fermentação do etanol é a mesma descrita por COSTA et al. (2001), onde é utilizado um processo contínuo de fermentação flash. A nomenclatura utilizada nas equações encontra-se na lista de símbolos e siglas.

Para o balanço de massa e energia utilizou-se equações com base no volume de controle do fermentador, centrífuga e vaso flash. As seguintes equações representam as taxas cinéticas de crescimento celular (2), morte celular (3), produção de etanol (4) e consumo de substrato (5).

$$r_x = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot e^{(-K_i \cdot S_s)} \cdot \left(1 - \frac{X_t}{X_{max}}\right)^m \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)^n \quad (2)$$

$$r_d = (K_{dt} \cdot e^{(K_{dp} \cdot P)}) \cdot X_v \quad (3)$$

$$r_p = Y_{px} \cdot r_x + m_p \cdot X_v \quad (4)$$

$$r_s = \frac{r_x}{Y_x} + m_x \cdot X_v \quad (5)$$

Os parâmetros cinéticos e constantes utilizados foram os mesmos encontrados na dissertação de ATALA (2000). Eles são apresentados na Tabela 3-2 em função da temperatura.

Tabela 3-2: Parâmetros cinéticos e constantes em função da temperatura em °C.

Parâmetro	Expressão matemática ou valor
μ_{max}	$1,57 \cdot \exp(-41,47/T) - 1,29 \cdot 10^4 \cdot \exp(-431,4/T)$
X_{max}	$-0,328 \cdot T^2 + 18,48 \cdot T - 191,06$
P_{max}	$-0,442 \cdot T^2 + 26,41 \cdot T - 279,75$
Y_x	$2,704 \cdot \exp(-0,1225 \cdot T)$
Y_{px}	$0,256 \cdot \exp(0,1086 \cdot T)$
K_s	4,1
K_i	$1,39 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(0,1004 \cdot T)$
m_p	0,1
m_x	0,2
m	1
n	1,5
K_{dp}	$7,42 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,465 \cdot T + 7,69$
K_{dt}	$4 \cdot 10^{13} \cdot \exp(41497/(1,987 \cdot (T+273,15)))$
ρ	390
ΔH	51,76
C_p	1
ρ_m	1000
γ	0,78

As equações abaixo descrevem as equações diferenciais ordinárias em relação à concentração de células viáveis (6), concentração de células mortas (7), concentração de substrato (8), concentração de etanol (9) e variação da temperatura (10).

$$\frac{dX_V}{dt} = r_x - r_d + \frac{F_R \cdot X_{rV}}{Vol} - \frac{F_C \cdot X_V}{Vol} + \frac{F_D \cdot X_{bV}}{Vol} - \frac{F_{LS} \cdot X_{lV}}{Vol} \quad (6)$$

$$\frac{dX_D}{dt} = r_d + \frac{F_R \cdot X_{rD}}{Vol} - \frac{F_C \cdot X_D}{Vol} + \frac{F_D \cdot X_{bD}}{Vol} - \frac{F_{LS} \cdot X_{lD}}{Vol} \quad (7)$$

$$\frac{dS_S}{dt} = \frac{\left(\frac{F_R \cdot S_R}{Vol} - \frac{F_C \cdot S}{Vol} + \frac{F_D \cdot S}{Vol} - \frac{F_{LS} \cdot S}{Vol} + \frac{F_0 \cdot S_0}{Vol} - r_s + \frac{rx \cdot S}{\rho}\right)}{\left(1 - \frac{X_t}{\rho}\right)} \quad (8)$$

$$\frac{dP_S}{dt} = \frac{\left(\frac{F_R \cdot P_R}{Vol} - \frac{F_C \cdot P}{Vol} + \frac{F_D \cdot P}{Vol} - \frac{F_{LS} \cdot P_L}{Vol} - \frac{F_V \cdot P_V}{Vol} + r_p + \frac{rx \cdot P}{\rho} \cdot (1 - \gamma)\right)}{\left(1 - \frac{X_t}{\rho} \cdot (\gamma - 1)\right)} \quad (9)$$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{F_R + F_0 + F_{LR}}{Vol}\right) \cdot (T_F - T_0) + \frac{\Delta H \cdot r_s}{\rho_m \cdot Cp} \quad (10)$$

Para a separação no vaso flash, utilizou-se a Equação (11) para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor presente na mistura etanol-água. Adotou-se o modelo termodinâmico NRTL (Non-random two-liquid) para encontrar o valor de γ_i e a equação de Antoine para encontrar as respectivas pressões de vapor.

$$K_{eq} = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i \cdot \frac{p_i^{sat}}{p} \quad (11)$$

Todas as equações da fermentação foram resolvidas utilizando sub-rotinas de cálculo de integração Runge-Kutta de quarta ordem, em linguagem Fortran pelo Microsoft Visual Studio 2015®. Para encontrar as condições operacionais ótimas do processo foi elaborado um planejamento experimental composto central rotacional utilizando-se o *software* Statistica 7®. As variáveis independentes selecionadas foram a vazão de alimentação (F0), a concentração de açúcar inicial (S0) e o percentual da vazão de saída do fermentador que alimenta a centrífuga. As variáveis dependentes selecionadas foram produtividade, concentração final de etanol, conversão do substrato, concentração de biomassa e concentração de etanol no vapor. Foram elaborados gráficos de curva de nível para as variáveis independentes e diagramas de Pareto para estabelecer os níveis de operação da fermentação.

3.2.3.2 Fermentação ABE

A modelagem para a fermentação ABE foi baseada no trabalho de Mariano et al., (2008). O fluxograma do processo é idêntico ao do etanol por se tratar de um processo flexível para a produção alternada dos dois produtos. Entretanto, não há necessidade de tratamento de células para o caso ABE, portanto, há o *by-pass* direto para o vaso flash.

Os parâmetros cinéticos utilizados no trabalho foram retirados do trabalho de Mariano et al. (2008). A Tabela 3-3 apresenta a nomenclatura adicional utilizada para o modelo fermentativo ABE enquanto a Tabela 3-4 mostra os valores dos parâmetros cinéticos utilizados no modelo. A identificação das correntes utilizada é a mesma do fluxograma da fermentação do etanol. A temperatura foi considerada constante ao longo da operação.

Tabela 3-3: Nomenclatura adicional para fermentação ABE.

k_n	Parâmetros cinéticos do modelo
KAA	Parâmetro cinético referente ao Ácido acético
KBA	Parâmetro cinético referente ao Ácido butírico
μ	Taxa de crescimento celular (h^{-1})
BBA	Concentração total de butanol e ácido butírico no fermentador (g/L)
BA	Concentração de ácido butírico no fermentador (g/L)
AA	Concentração de ácido acético no fermentador (g/L)
rp_i	Taxa de produção (h^{-1})
P_i	Concentração de produto no fermentador (g/L)
P_{i-L}	Concentração de produto no reciclo para o fermentador (g/L)
$f(I)$	Função inibitória

As equações utilizadas para o balanço de massa e energia foram baseadas utilizando-se como volume de controle somente o fermentador. As seguintes equações representam as taxas cinéticas de crescimento celular (12), função inibitória (13), consumo de substrato (14), produção de ácido butírico (15), produção de ácido acético (16), produção de butanol (17), produção de acetona (18) e produção de etanol (19).

$$rx = \mu_{max} \cdot \frac{S_s}{S_s + K_S} \cdot f(I) \cdot X \quad (12)$$

$$f(I) = \exp(-0,01 \cdot BBA), \text{ se } BBA \leq 8,0 \text{ g/L}$$

$$f(I) = -0,153 \cdot BBA + 2,16, \text{ se } 8,0 \leq BBA \leq 13,9 \text{ g/L} \quad (13)$$

$$rs = -k_3 \cdot rx \cdot X - k_4 \cdot X - k_1 \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{BA}{BA + K_{BA}} \cdot X - k_2 \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{AA}{AA + K_{AA}} \cdot X \quad (14)$$

$$rba = k_5 \cdot (k_3 \cdot rx \cdot X + k_4 \cdot X) - k_6 \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{BA}{BA + K_{BA}} \cdot X \quad (15)$$

$$raa = k_8 \cdot (k_3 \cdot rx \cdot X + k_4 \cdot X) - k_9 \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{AA}{AA + K_{AA}} \cdot X \quad (16)$$

$$rb = k_7 \cdot (k_3 \cdot rx \cdot X + k_4 \cdot X) + k_{14} \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{BA}{BA + K_{BA}} \cdot X \quad (17)$$

$$ra = k_{10} \cdot (k_3 \cdot rx \cdot X + k_4 \cdot X) + k_{15} \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{AA}{AA + K_{AA}} \cdot X \quad (18)$$

$$re = k_{11} \cdot (k_3 \cdot rx \cdot X + k_4 \cdot X) \quad (19)$$

As equações abaixo descrevem as equações diferenciais ordinárias em relação à concentração de células (20), concentração de substrato (21), concentração de produto (22).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F_{LR} \cdot X}{Vol} - \frac{F_A \cdot X}{Vol} + rx \quad (20)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F_0 \cdot S_0}{Vol} + \frac{F_{LR} \cdot S_L}{Vol} - \frac{F_A \cdot S}{Vol} + r_S \quad (21)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{F_{LR} \cdot P_{i-L}}{Vol} - \frac{F_A \cdot P_i}{Vol} + r_{P_i} \quad (22)$$

Tabela 3-4: Parâmetros cinéticos da fermentação ABE.

Parâmetro	Valor	Unidade
μ_{max}	0,35	h^{-1}
k1	0,35	mmol/(g·h)
k2	0,59	mmol/(g·h)
k3	89	mmol/g
k4	0,45	mmol/(g·h)
k5	0,11	-
k6	0,5	mmol/(g·h)
k7	0,39	-
k8	0,19	-
k9	0,9	mmol/(g·h)
k10	0,22	-
k11	0,059	-
k14	2	mmol/(g·h)
k15	2,2	mmol/(g·h)
Ks	21,14	mmol/L
KAA	10,1	mmol/L
KBA	15,9	mmol/L

Para a separação no vaso flash, utilizou-se a equação (11) para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor presente na mistura água, butanol, acetona, etanol, ácido acético e ácido butírico. Adotou-se o modelo termodinâmico UNIQUAC para encontrar o valor de γ_i e a equação de Antoine para encontrar as respectivas pressões de vapor.

Assim como na fermentação do etanol, todas as equações da fermentação foram resolvidas utilizando sub-rotinas de cálculo de integração Runge-Kutta de quarta ordem, em linguagem

Fortran pelo Microsoft Visual Studio® 2015. Para encontrar as condições operacionais ótimas do processo foi elaborado um planejamento experimental composto central rotacional utilizando-se o *software* Statistica® 7. As variáveis independentes selecionadas foram a vazão de alimentação (F0) e a concentração de açúcar inicial (S0). As variáveis dependentes selecionadas foram produtividade, concentração final de butanol, conversão do substrato, concentração de biomassa e concentração de butanol no vapor. Foram elaborados gráficos de curva de nível para as variáveis independentes e diagramas de Pareto para estabelecer os níveis de operação da fermentação.

3.2.3.3 Modelagem dos fermentadores

Baseado na vazão de açúcares oriundos da etapa de hidrólise enzimática, foram modelados fermentadores que atendessem a fermentação flexível de etanol/butanol. A fermentação de etanol suporta apenas açúcares C5, enquanto a fermentação ABE consegue trabalhar tanto com pentoses como hexoses. Dessa forma os fermentadores para a produção flexível devem suportar a produção máxima que é a do caso do butanol. Foram elaborados três modelos de fermentadores para suportar as correntes de pré-tratamento dos cenários de explosão a vapor, ácido diluído e organosolv.

Duas tecnologias foram consideradas para as unidades de fermentação: fermentadores em batelada convencional e fermentadores contínuos com recuperação de produto *in-situ*. O objetivo foi criar cenários com regimes de operação flexíveis e dedicados para posterior avaliação técnico-econômica.

3.2.4 Cálculo dos evaporadores de múltiplo efeito

Após determinada a concentração de açúcares na vazão de alimentação dos fermentadores em cada caso, foi modelado os evaporadores de múltiplos efeitos, equipamento que sucede a hidrólise enzimática e antecede a fermentação. Os cálculos foram feitos utilizando um simulador online de evaporadores de múltiplos efeito específico para concentrar açúcares, elaborado pelo Sugar Engineers (www.sugartech.co.za), visando obter um melhor design técnico-econômico para o processo da biorrefinaria.

3.2.5 Modelagem do sistema de recuperação de produto *in situ*

A tecnologia escolhida para recuperação de produto *in situ* foi a fermentação flash. Nesse caso há a implementação de dois compressores e dois condensadores na vazão de topo do vaso

flash. Este modelo foi baseado no trabalho apresentado por MARIANO et al. (2011a), onde há uma integração energética entre essa etapa e a etapa seguinte de destilação.

Neste caso foi feita simulação utilizando-se o simulador Aspen Plus 8.7[®] com os valores de concentração de produto encontrados nas simulações em Fortran. Foi calculado o consumo de energia elétrica e água de resfriamento para os equipamentos envolvidos.

3.2.6 Modelagem do sistema de destilação

O sistema de destilação também é baseado no trabalho de MARIANO et al. (2011a), onde há quatro etapas. A primeira etapa consiste na coluna de vinho, onde a corrente ABE/etanol condensada em conjunto com o vinho, passam por uma coluna de destilação para a retirada da água até o limiar de concentração entre o azeótropo formado pela mistura. A água sai na corrente de fundo, enquanto a mistura mais concentrada sai pelo topo.

A segunda etapa é a coluna de acetona, onde a corrente de topo proveniente da primeira etapa passa por uma coluna de destilação, onde o produto de topo é acetona concentrada. Esta corrente passa por uma coluna de absorção onde há retirada dos gases da fermentação restantes e a acetona é retirada com concentração em cerca de 99,5%, em massa. A corrente de fundo é formada pelo restante dos componentes com traço de acetona.

A terceira etapa é a coluna de etanol, onde a corrente proveniente do fundo da coluna de acetona passa primeiramente por uma coluna de destilação. Quase todo o etanol é recuperado na corrente de topo, mas com concentração variando entre 84-90%, em massa. A corrente de topo é então enviada a um conjunto de peneiras moleculares onde é obtido o etanol anidro. Se não houver fermentação ABE, a corrente proveniente da coluna de vinho, passa diretamente para essa etapa, onde é concluído o processo de destilação.

A quarta etapa é a coluna de butanol, que consiste em um arranjo de duas colunas de destilação e um decantador. A corrente de fundo da coluna de etanol adentra um decantador, junto com as correntes de topo das duas colunas, onde é separada em uma fase orgânica e uma fase aquosa. A fase aquosa passa para uma coluna de destilação onde o produto de topo é recirculado para o decantador e o produto de fundo é água. A fase orgânica passa por outra coluna onde o produto de topo também é recirculado para o decantador, enquanto que o produto de fundo é o butanol com concentração variando entre 99 e 99,5%, em massa. Foi realizado cálculos de

integração energética entre o condensador após a coluna de vinho e o refulvador da coluna de destilação.

3.3 Análise da oscilação do preço histórico dos produtos

Foi analisado o preço histórico do etanol (anidro), acetona (99,5% de pureza em massa) e butanol (como químico), em um período de 10 anos, mensalmente, entre 2007 e 2017, para realização da análise técnico-econômica. A fonte de dados para o etanol anidro foi a CEPEA e para o butanol e a acetona foram a base de dados Alice Web do Ministério do Comércio. O objetivo dessa análise é verificar se há correlação de preços dos produtos, para que desta forma, estes possam variar segundo uma mesma proporção.

3.4 Análise técnico-econômica

Foi feita uma análise técnico-econômica dos cenários propostos variando o tipo de pré-tratamento utilizado. O objetivo dessa análise é encontrar qual o melhor cenário para viabilizar a implantação do bioprocessamento proposto. O modelo utilizado foi desenvolvido em Microsoft Excel[®] conectado com a planilha do balanço de massa e energia. Para a produção flexível, o período mínimo considerado em cada regime de operação para a produção flexível de butanol ou etanol é de um quartil. Dessa forma, em um ano de operação, a planta flexível pode alternar a campanha até quatro vezes, ou até 100 vezes para um período de produção de 25 anos. A regra para escolha do regime de operação compara o excedente operacional bruto (vendas menos custos operacionais) em cada quartil durante o tempo de projeto da planta.

Especificamente, em uma análise de fluxo de caixa trimestral, a simulação de Monte Carlo aleatoriamente extrai, em cada trimestre, os prováveis preços de venda de acetona, butanol e etanol. As curvas de probabilidade de preços são consideradas normais e os valores mais prováveis são as médias dos preços; os preços são extraídos dentro de um desvio padrão distante das médias. Então para cada trimestre, o modelo econômico escolhe o regime operacional que oferece melhores ganhos brutos. A repetição do sorteio dos preços (10.000 iterações) na simulação de Monte Carlo (desenvolvida em Excel) gerou distribuições normais dos critérios de rentabilidade, sendo o Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR). Como os dados históricos mostram que os preços do butanol se correlacionam apenas com os preços da acetona, as variações dos seus preços usam os mesmos números aleatórios gerados pelo Excel. Essa regra de geração de números

aleatórios garante que ambos os preços têm padrões de oscilação semelhantes ao longo da vida do projeto.

No caso dos cenários não flexíveis, a rentabilidade também foi avaliada em uma simulação de Monte Carlo com variação do preço em cada trimestre de um ano; no entanto, o regime operacional não muda. Custo da mudança de regime é assumido insignificante porque depende apenas na mudança do microrganismo de fermentação e é limitado a um máximo de quatro vezes em um ano.

Para a análise de CAPEX, foram utilizadas várias fontes para determinadas etapas do processo. Para as etapas de pré-tratamento foram utilizados dados do NREL (2011), de Efe et al. (2005) e de Nitzsche et al. (2016) para o caso do ácido diluído, da explosão à vapor e do organosolv, respectivamente. Para a etapa da hidrólise enzimática, como o processo foi padronizada para o caso descrito em NREL (2011), para todos os cenários foram utilizados os valores deste relatório. Para o caso da fermentação, foram estimados custos dos equipamentos utilizando como fonte os dados provenientes de Matche (2017). Para os equipamentos provenientes da recuperação *in situ* da fermentação flash foram utilizados dados de Baral e Shah (2016). Para a parte de destilação foram feitas estimativas utilizando dados de Matche (2017). Os dados da hidrólise enzimática e da fermentação foram baseados em valores no cenário norte-americano.

Para a análise de OPEX foi utilizado como base de dados principalmente o relatório do NREL (2011) para os insumos operacionais. O preço do etanol foi baseado em uma média de valores deste ano usando dados da CEPEA e o mesmo foi feito para o butanol e a acetona, utilizando como fonte de dados a base Alice do Ministério do Comércio. Especificamente para a lignina foi feita uma estimativa baseado na variação do preço da lignina comercial ao longo dos últimos anos.

3.5 Análise do consumo energético

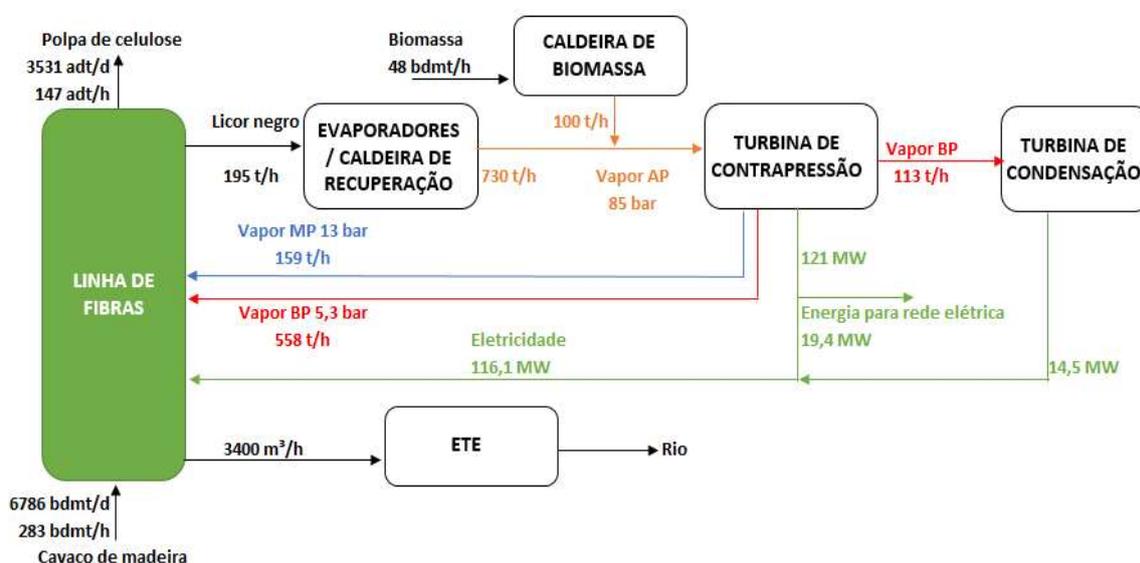
Foi analisado o consumo energético integrado de todas as etapas do processo para comparar o consumo energético do bioprocessamento apresentado neste trabalho com as fermentações ABE e de etanol convencionais, que ocorrem em plantas dedicadas. Será analisado também se há necessidade de geração de utilidades a mais do que o fornecido da usina kraft em anexo, que foi previamente calculado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Balanço de massa e energia do processo kraft

Foi efetuado o balanço de massa e energia para uma planta kraft de celulose com capacidade anual de produção de 1,2 milhões de toneladas de celulose, baseado em dados fornecidos pelo parceiro industrial. Foi atestado que a planta é autossuficiente em termos energéticos e tem capacidade de integrar um processo de biorrefinaria. Na Figura 4-1 está representado o balanço de massa e energia de uma planta Kraft antes da integração com a biorrefinaria.

Figura 4-1: Balanço de massa e energia da planta Kraft.



Foi considerada a instalação de uma caldeira auxiliar para suprir falta de vapor e/ou energia do processo, nos casos de ácido diluído e explosão a vapor, para processar a lignina e resíduos da hidrólise.

Foi estabelecido que a planta de biorrefinaria irá operar por 8496 horas ao ano. A vazão de cavaco de madeira considerada foi de 1000 toneladas seca por dia, com umidade de 45%. A composição química do cavaco utilizada para o processo considerada está na Tabela 4-1 e foi baseada na composição fornecida pelo parceiro industrial. A Figura 4-2 mostra o fluxograma do trabalho proposto com a integração da biorrefinaria com a usina kraft de celulose.

Figura 4-2: Fluxograma da integração da usina kraft com biorrefinaria flexível.**Tabela 4-1:** Composição do cavaco de madeira utilizado para balanço de massa.

Componente	%
Celulose	45,5
Hemicelulose	20,3
Extrativos	4,2
Cinzas	0,3
Lignina	29,7
Total	100

4.2 Balanço de massa do pré-tratamento

Foi feito balanço de massa e energia para três cenários: ácido diluído, explosão a vapor e organosolv. Como a análise dessa etapa foi baseada em três trabalhos diferentes, três dados operacionais foram usados para realizar os balanços e são apresentados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Dados operacionais dos pré-tratamentos.

	Ácido Diluído	Explosão à vapor	Organosolv
Conversão de celulose em C6 (%)	9,9	5	0
Conversão de hemicelulose em C5 (%)	90	90	39,2
Teor de sólidos (%)	30	30	30
Temperatura (°C)	130	100	190
Conversão de hemicelulose em furfural	5	6	3,3
Conversão de celulose em HMF (%)	0,3	5	0
Solubilização da lignina (%)	5	0	0

A única alteração dos fluxogramas presentes nos trabalhos mencionados, foi a adição de um filtro ao final do equipamento de detoxificação para poder recuperar a fração líquida que é rica em xilose.

Foi considerado que há uma vazão de retirada de produtos após o pré-tratamento, correspondendo a fração líquida. Esta corrente foi denominada de corrente “C5”, pois grande parte da xilose obtida no pré-tratamento está presente nessa corrente. Foi considerado que há perda de 1% da fração líquida após o pré-tratamento e esta é misturada na corrente sólida e segue adiante no processo. Na Tabela 4-3 está apresentada a composição da corrente C5 nos três cenários que alimenta a etapa do evaporador de múltiplo efeito para aumentar a concentração de açúcares.

Tabela 4-3: Composição da corrente C5.

	Ácido Diluído	Explosão a vapor	Organosolv
Água (kg/h)	83257	78289	218379
Glicose (kg/h)	2075	1048	0
Oligômeros de glicose (kg/h)	57	0	0
Xilose (kg/h)	8607	8607	3771
Oligômeros de xilose (kg/h)	202	0	0
Furfural (kg/h)	209	97	206
HMF (kg/h)	31	191	0
Compostos orgânicos solúveis (kg/h)	1645	757	1255
Sólidos inorgânicos solúveis (kg/h)	1464	123	3049
Lignina (kg/h)	0	0	822
Etanol (kg/h)	0	0	758
Ácido sulfúrico (kg/h)	0	0	392
Vazão total (kg/h)	97547	89112	228632
Concentração de glicose (g/L)	21,27	11,76	0
Concentração de xilose (g/L)	88,24	96,59	16,49

Por conta do cenário com Organosolv apresentar uma concentração muito baixa de ATR, foi considerado a implementação de um processo de biodigestão somente para esse caso. Na Tabela 4-4 estão apresentados os parâmetros utilizados e a energia gerada por esta etapa.

Tabela 4-4: Parâmetros da biodigestão e energia gerada.

Vazão de xilose	3771 kg/h
Conversão de ATR	0,35 Nm ³ /kg
Biogás PCI	21,30 MJ/Nm ³
Produção em Nm³	1319,89 Nm ³ /h
Eficiência de remoção DQO	70%
Produção em Nm³	923,92 Nm ³ /h
Densidade energética	19679,53 MJ/h
Densidade energética	5,47 MW

4.3 Balanço de massa da hidrólise enzimática

Foi considerado que após a hidrólise enzimática há um filtro que separa a fração líquida da sólida. Os dados operacionais da etapa de hidrólise enzimática se encontram na Tabela 4-5. Para o Organosolv, foi considerada uma conversão maior da hemicelulose em virtude da adição de enzima específica para digestão desta no coquetel enzimático como descrito por (MICHELS, 2009). Essa consideração foi feita em virtude do próprio processo em que há baixa conversão de hemicelulose na etapa de pré-tratamento, de forma a otimizar o processo.

Tabela 4-5: Dados operacionais da hidrólise enzimática.

	Ácido Diluído	Explosão à vapor	Organosolv
Conversão de celulose em C6 (%)	75	75	75
Conversão de hemicelulose em C5 (%)	0	0	26,4
Teor de sólidos (%)	20	20	20
Temperatura (°C)	50	50	50
Conversão de hemicelulose em furfural (%)	0	0	0
Conversão de celulose em HMF (%)	0	0	0
Conversão de celulose em celubiose (%)	1,2	1,2	1,2
Conversão de celulose em oligôm. de glicose (%)	4	4	4

Foi considerado novamente a perda de 1% da fração líquida na parte sólida. A fração líquida é denominada de “corrente c6” e segue adiante no processo. A fração sólida, por ser inferior a fração líquida, é enviada para a cogeração da fábrica kraft onde é queimada e gerado energia. Por apresentar uma composição muito variada, o respectivo PCI não foi considerado e conseqüentemente não foi contabilizado o ganho energético oriundo da fração sólida. Na Tabela 4-12 está representado a composição da corrente C6 nos três cenários.

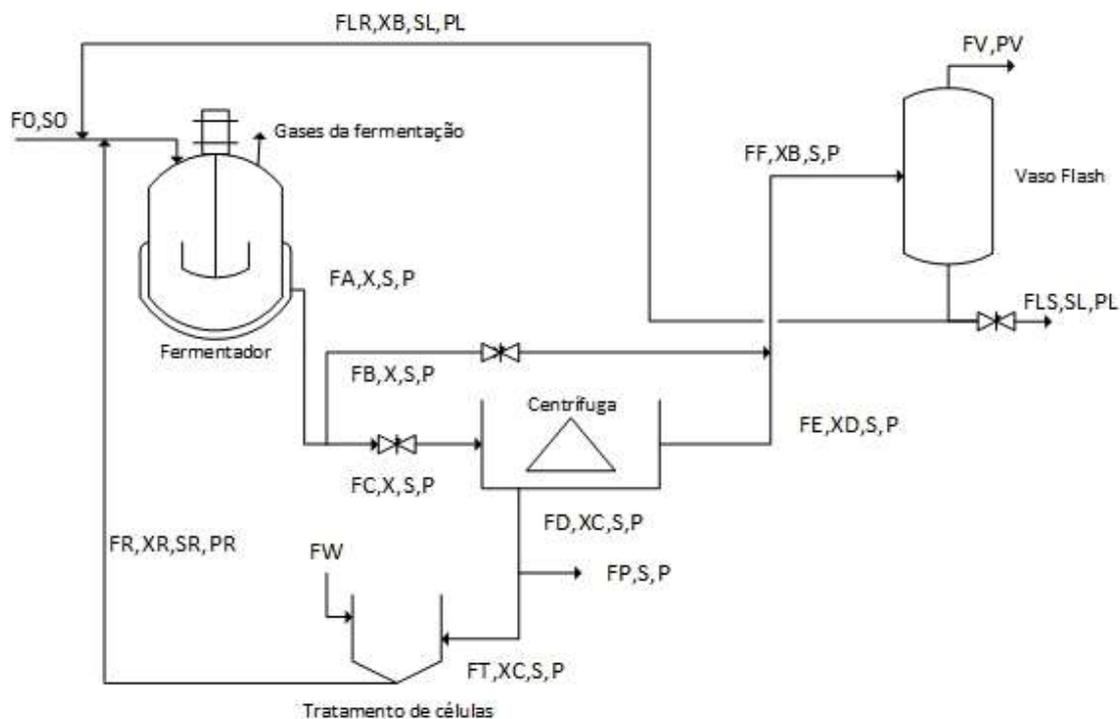
Em especial para o cenário do processo com organosolv, há uma corrente intermediária de recuperação de lignina, a qual foi considerada para venda. A lignina final tem 5% de umidade e possui vazão de 7785 kg/hr.

Tabela 4-6: Composição da corrente C6.

	Ácido Diluído	Explosão a vapor	Organosolv
Água (kg/h)	118604	111879	100816
Glicose (kg/h)	14079	14157	15720
Oligômeros de glicose (kg/h)	676	679	755
Celubiose (kg/h)	214	215	239
Xilose (kg/h)	43	76	725
Oligômeros de xilose (kg/h)	1	0	0
Furfural (kg/h)	1	1	0
HMF (kg/h)	0	2	0
Compostos orgânicos solúveis (kg/h)	23	8	16
Vazão total (kg/h)	133641	127017	118271
Concentração de glicose (g/L)	105,4	111,5	132,9
Concentração de xilose (g/L)	0,3	0,6	6,1

4.4 Modelagem da fermentação

Para ambos os casos o fluxograma da etapa de fermentação estabelecido foi baseado no trabalho de COSTA et al. (2001). A Figura 4-3 representa o fluxograma para ambos casos fermentativos. Foi estabelecido um desvio de corrente, regulado por uma válvula, após fermentador. Caso a fermentação seja ABE, a corrente de saída do fermentador passará pelo desvio e irá para o vaso flash, caso contrário ela segue para a centrífuga. As Tabelas 4-7 e 4-8 apresentam nomenclatura das variáveis de processo usadas na modelagem.

Figura 4-3: Fluxograma do esquema de fermentação utilizado no trabalho.**Tabela 4-7:** Variáveis de processo da fermentação.

F0	Vazão de alimentação (m ³ /h)
S0	Concentração de açúcar inicial (g/L)
FA	Vazão de saída do fermentador (m ³ /h)
X	Concentração de células no fermentador (g/L)
S	Concentração de açúcar no fermentador (g/L)
P	Concentração de produto no fermentador (g/L)
FC	Vazão de alimentação da centrífuga (m ³ /h)
FB	Vazão do desvio para o vaso flash (m ³ /h)
FD	Vazão do leite de levedura (m ³ /h)
XC	Concentração de células no leite de levedura (g/L)
FP	Vazão de purga (m ³ /h)
FT	Vazão de alimentação do tanque de tratamento de células (m ³ /h)
FW	Vazão de ácido sulfúrico diluído (m ³ /h)
FR	Vazão de reciclo de células (m ³ /h)
XR	Concentração de células no reciclo de células (g/L)
SR	Concentração de açúcar no reciclo de células (g/L)
PR	Concentração de produto no reciclo de células (g/L)
FE	Vazão do vinho delevurado (m ³ /s)
XD	Concentração de células do vinho delevurado (g/L)
FF	Vazão de alimentação do vaso flash (m ³ /s)

Tabela 4-8: Continuação das variáveis do processo de fermentação.

XB	Concentração de células na alimentação do vaso flash (g/L)
FV	Vazão de vapor do vaso flash (m ³ /s)
PV	Concentração de produto na fase gasosa (g/L)
FLS	Vazão líquida de alimentação da etapa de destilação (m ³ /s)
SL	Concentração do substrato no reciclo do vinho fermentado (g/L)
PL	Concentração de produto na fase líquida (g/L)
FLR	Vazão de reciclo do vinho fermentado (m ³ /s)

4.4.1 Fermentação do etanol

Foram feitas as seguintes considerações para a fermentação do etanol:

- A concentração de saída das células após a centrífuga foi fixada em 99% da concentração de entrada;
- Foi estabelecido um fator operacional da centrífuga denominado nesse trabalho de “fator centrífuga”, de modo que ele limita a quantidade de fluxo que alimenta a centrífuga, tendo um desvio para o vaso flash, regulado por uma válvula. Este parâmetro foi considerado para diminuir o tamanho e quantidade de centrífugas, de forma otimizada, de modo a não prejudicar a fermentação;
- Foi fixado que a vazão líquida proveniente da centrífuga que alimenta o vaso flash corresponde a 88% da vazão de entrada da centrífuga. Os outros 12% alimentam a sub- etapa de tratamento das células;
- Foi fixado que a vazão de alimentação do vaso flash é igual a cinco vezes a vazão de alimentação;
- O volume de reação foi fixado em 500 m³;
- O vaso flash é ligado após a concentração de etanol alcançar o valor de 25 g/L no fermentador. Até esse intervalo de tempo, toda a corrente de alimentação do flash é recirculada para o fermentador;
- Foi considerado que somente hexoses são fermentadas a etanol;
- Foi considerado que a fração de vaporizado que segue para os compressores equivale a 10% da corrente de entrada do flash, variando a pressão de operação no vaso flash;
- A concentração de células não deve ultrapassar o valor de 30 g/L, para que não ocorra a formação de espuma no fermentador.

Depois de formulado o código em Fortran, ele foi testado e validado encontrando valores próximos dos valores propostos no estudo de COSTA et al. (2001), de acordo com as condições consideradas no trabalho da pesquisadora. Foi feito um planejamento de experimentos usando o *software* Statistica 7® para avaliar as condições operacionais ótimas. Segundo a fórmula para calcular o nível inferior e superior do planejamento ($2n/4$), onde “n” é igual ao nº de variáveis dependentes, temos que o nível máximo/inferior é igual a $\pm 1,6818$. A Tabela 4-9 apresenta os intervalos utilizados no estudo. Foram feitas 15 simulações, sendo uma delas utilizando o ponto central.

Tabela 4-9: Níveis utilizados no planejamento do etanol.

Nível	F0 (m³/h)	S0 (g/L)	Fator Centrifuga
1,68	100,00	300,00	1,00
1,00	89,87	279,73	0,90
0,00	75,00	250,00	0,75
-1,00	60,13	220,27	0,60
-1,68	50,00	200,00	0,50

Os valores encontrados de todas simulações assim como a matriz de planejamento são apresentados na Tabela 4-10. Depois de todas as simulações, os dados de produtividade, concentração final de etanol, conversão de açúcares, concentração de células e concentração de etanol no vapor foram coletados. Foram analisadas curvas de nível pelo *software* Statistica 7® para encontrar as variáveis independentes que levassem a níveis altos de conversão e produtividade. Também foi gerado um diagrama de pareto para analisar quais das variáveis e suas combinações tem maior influência na fermentação, levando em consideração somente as variáveis que foram consideradas significativas perante o modelo gerado pelo *software*. Os diagramas de Pareto são apresentados na Figura 4-4, enquanto que as curvas de nível são apresentadas nas Figuras 4-5 à 4-7.

Tabela 4-10: Resultados do planejamento de experimentos para a fermentação do etanol.

Simulação	Variáveis independentes			Variáveis dependentes				
	F0 (m ³ /h)	S0 (g/L)	Fator Centrífuga	Produtividade (g/L.h)	Concentração final etanol (g/L)	Conversão (%)	Concentração de células (g/L)	Concentração de etanol no vapor (g/L)
1	60,1	220,3	0,6	11,7	97,2	99,2	14,8	184,5
2	60,1	220,3	0,9	11,7	97,2	99,1	15,4	181,7
3	60,1	279,7	0,6	14,7	122,9	98,8	17,6	232,4
4	60,1	279,7	0,9	14,7	122,8	98,7	18,7	225,7
5	89,9	220,3	0,6	17,2	95,8	98,2	15	181,7
6	89,9	220,3	0,9	17,2	95,7	98,1	15,6	177,2
7	89,9	279,7	0,6	21,5	119,3	96,3	17,3	225,7
8	89,9	279,7	0,9	21,5	119,5	96,4	18,6	219,5
9	50	250	0,75	11,1	110,7	99,3	16,3	207,3
10	100	250	0,75	21,4	106,8	96,5	16,4	198,9
11	75	200	0,75	13,2	87,8	98,9	14,1	165,6
12	75	300	0,75	19,4	129,5	97,3	18,7	240,8
13	75	250	0,5	16,4	109,2	98,5	16,3	207,3
14	75	250	1	16,4	109,2	98,3	18,1	198,9
15	75	250	0,75	16,4	109,1	98,4	16,6	204,5

Figura 4-4: Diagramas de Pareto para a produtividade, concentração final de etanol e conversão – Fermentação etanol.

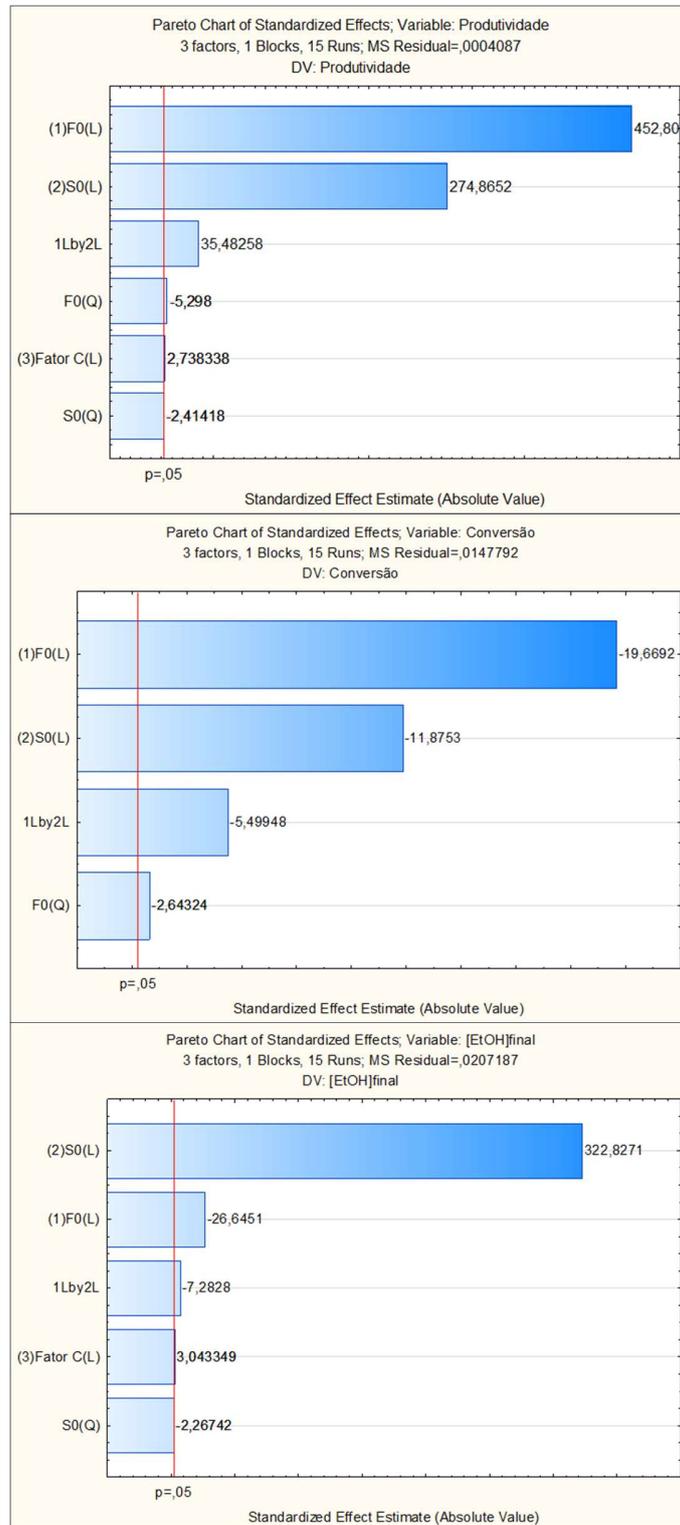


Figura 4-5: Curvas de nível para produtividade – Fermentação etanol.

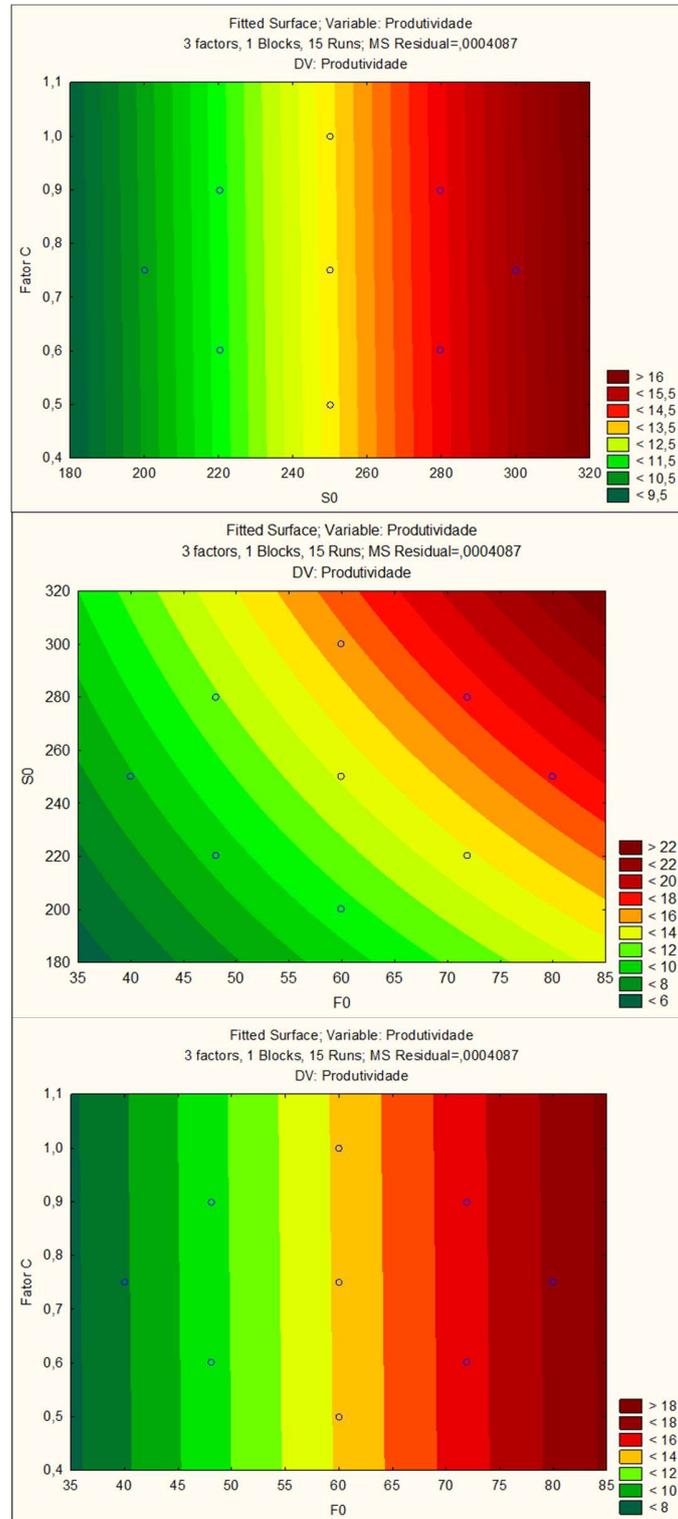


Figura 4-6: Curvas de nível para a conversão – Fermentação etanol.

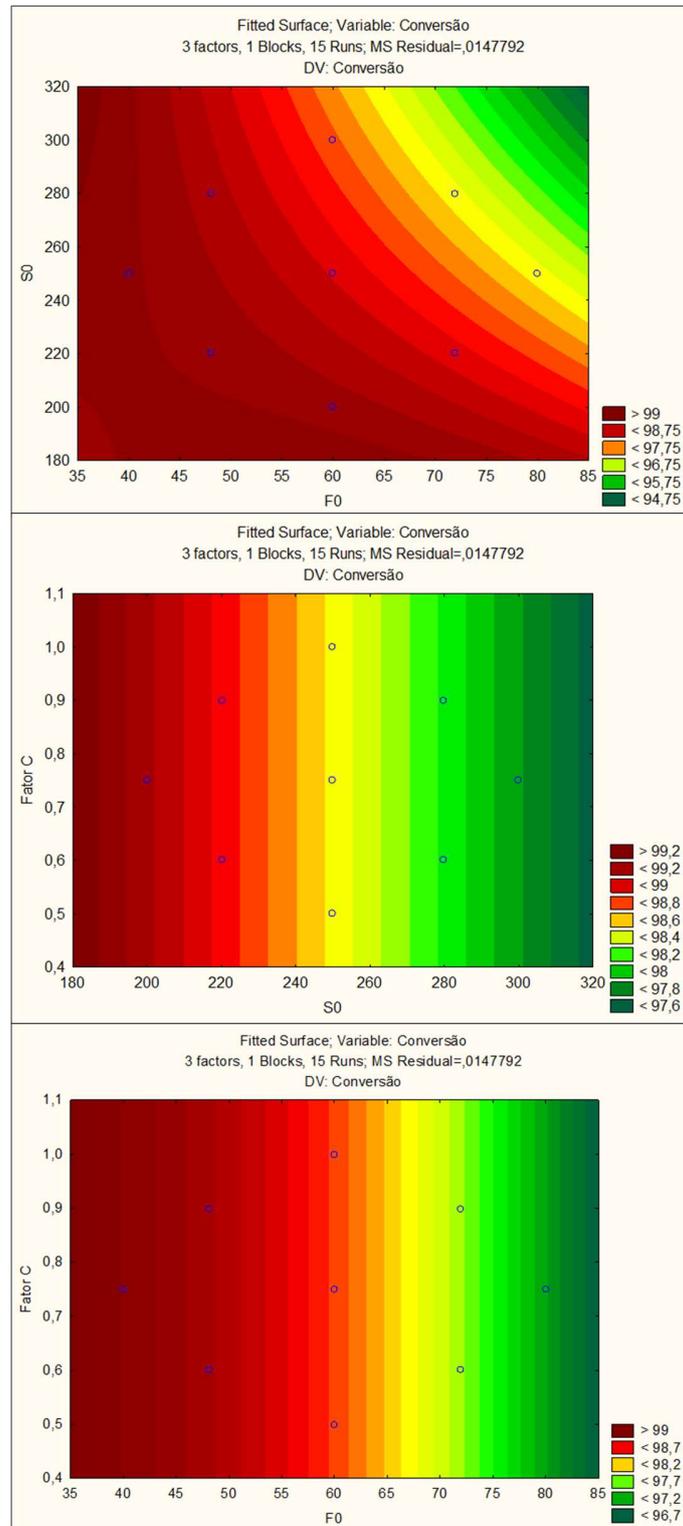
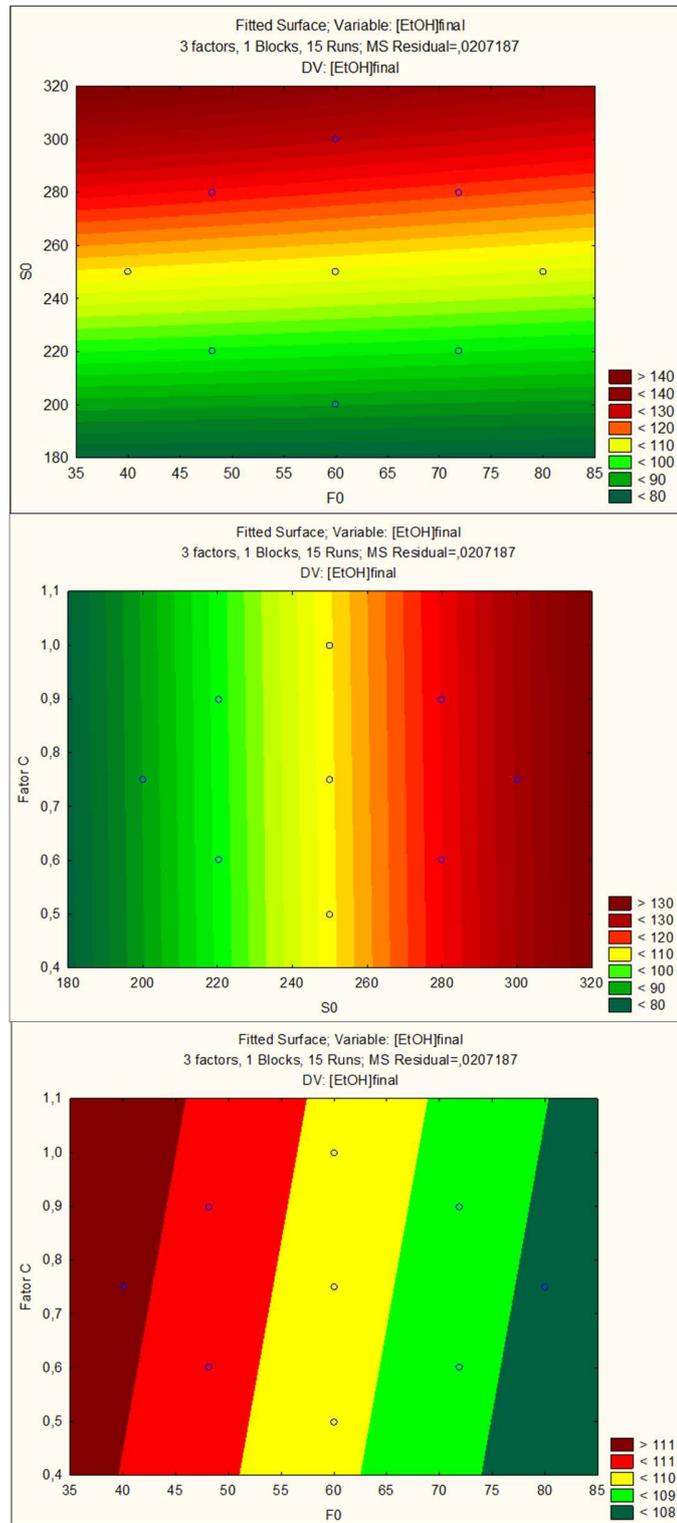


Figura 4-7: Curvas de nível para a concentração final de etanol - Fermentação Etanol.



Baseado nos resultados apresentados, percebe-se que a vazão inicial de açúcar e a

concentração na alimentação de açúcar têm maior influência em todas as variáveis dependentes analisadas. Isso pode ser evidenciado na produtividade e na conversão de açúcares devido ao aspecto curvo do gráfico, o que está de acordo com os diagramas de Pareto elaborados, tendo como significantes termos quadráticos.

Foi constatado que a vazão de vapor FV estava muito alta, o que levaria a consumos elevados de energia para a operação dos compressores. Tendo em vista o problema energético que poderia acarretar, a fração vaporizada no tanque flash foi diminuída de 10% para 7%, para o caso do etanol. Por conta disso novas simulações foram feitas para ajustar o valor de FV e assim foram definidos os parâmetros operacionais para a fermentação do etanol utilizados neste trabalho, apresentado na Tabela 4-11. A conversão para essa etapa foi estabelecida em 97%, pois os melhores valores de conversão estão para valores muito baixos de F0, o que não deixaria o bioprocessamento planejado em uma escala competitiva. Além disso as fermentações em batelada do etanol chegam em torno desse valor de conversão. Apesar de o gasto energético ser elevado para concentrar a vazão de alimentação do fermentador a 280 g/L, este valor levaria a uma produtividade de etanol elevada.

Tabela 4-11: Parâmetros operacionais ideais de fermentação do etanol.

Concentração de açúcar na alimentação (g/L)	280,0
Vazão da alimentação no fermentador (m³/h)	70,0
Vazão da alimentação no vaso flash (m³/h)	350,0
Pressão no vaso flash (kPa)	5,6
Vazão da fase vapor (m³/h)	24,5
Concentração final de etanol (g/L)	120,5
Concentração final de células (g/L)	16,0
Concentração final de glicose (g/L)	9,6
Produtividade (g/L.h)	16,9
Conversão (%)	97,0

4.4.2 Fermentação ABE

Foram feitas as seguintes considerações para a fermentação ABE:

- Foi fixado que a vazão de alimentação do flash é igual a seis vezes a vazão de alimentação;
- A vazão de purga, nesse caso, é equivalente a corrente FLS do fluxograma mostrado na Figura 4-3;
- O volume de reação foi fixado em 500 m³;

- O vaso flash é ligado assim que a concentração de butanol no fermentador alcance o valor de 6 g/L. Até esse intervalo de tempo toda a vazão de alimentação do vaso flash é recirculada para o fermentador;
- Foi considerado que tanto pentoses e hexoses são fermentadas;
- Baseado nos resultados encontrados na fermentação do etanol, a fração do vaporizado do vaso flash foi estabelecida em 6%;
- A concentração de células não deve ultrapassar 30 g/L para evitar a formação de espuma no fermentador.

Foram feitas as simulações usando o *software* SIMBIOBUT. Foi feito um planejamento de experimentos usando o *software* Statística 7[®] para avaliar as condições operacionais ótimas. Segundo a fórmula para calcular o nível inferior e superior do planejamento ($2n/4$), onde “n” é igual ao n° de variáveis dependentes, temos que o nível máximo/inferior é igual a $\pm 1,4142$. A Tabela 4-12 apresenta os intervalos utilizados no estudo. Foram feitas 9 simulações, sendo uma delas utilizando o ponto central.

Tabela 4-12: Níveis utilizados no planejamento ABE.

Nível	F0 (m ³ /h)	S0 (g/L)
1,41	80,0	160,0
1,00	74,1	151,2
0,00	60,0	130,0
-1,00	45,9	108,8
-1,41	40,0	100,0

Os valores encontrados de todas as simulações são apresentados na Tabela 4-13. Depois de todas as simulações, os dados de produtividade, concentração final de butanol, conversão de açúcares, concentração de células e concentração de butanol no vapor foram colhidos. Foram analisadas curvas de nível pelo *software* Statística 7[®] para encontrar as variáveis independentes que levassem a níveis altos de conversão e produtividade. Também foi gerado um diagrama de Pareto para analisar quais das variáveis e suas combinações tem maior influência na fermentação, levando em consideração somente as variáveis que foram consideradas significativas perante o modelo gerado pelo *software*. Os diagramas de Pareto na Figura 4-8 e as curvas de nível são apresentadas na Figura 4-9.

Tabela 4-13: Resultado do planejamento de experimentos para a fermentação ABE.

Simulação	Variáveis independentes		Variáveis dependentes				
	F0 (m³/h)	S0 (g/L)	Produtividade (g/L.h)	Concentração final butanol (g/L)	Conversão (%)	Concentração de células (g/L)	Concentração de butanol no vapor (g/L)
1	45,9	108,8	1,8	19,7	98,7	8,8	51,8
2	45,9	151,2	2,8	30,9	94,5	11,2	81,7
3	74,1	108,8	2,9	19,5	97,3	8,9	51,5
4	74,1	151,2	4,1	27,9	86,3	11,2	72,1
5	40	130	2	25	98,2	10,1	66,4
6	80	130	3,8	24	93,7	10,2	63,7
7	60	100	2,1	17,7	98,3	8,2	46,6
8	60	160	3,7	30,7	86,3	11,5	79,5
9	60	130	3	24,7	96,5	10,3	65,3

Figura 4-8: Diagramas de Pareto da produtividade, concentração final de butanol “[But]final” e conversão – Fermentação ABE.

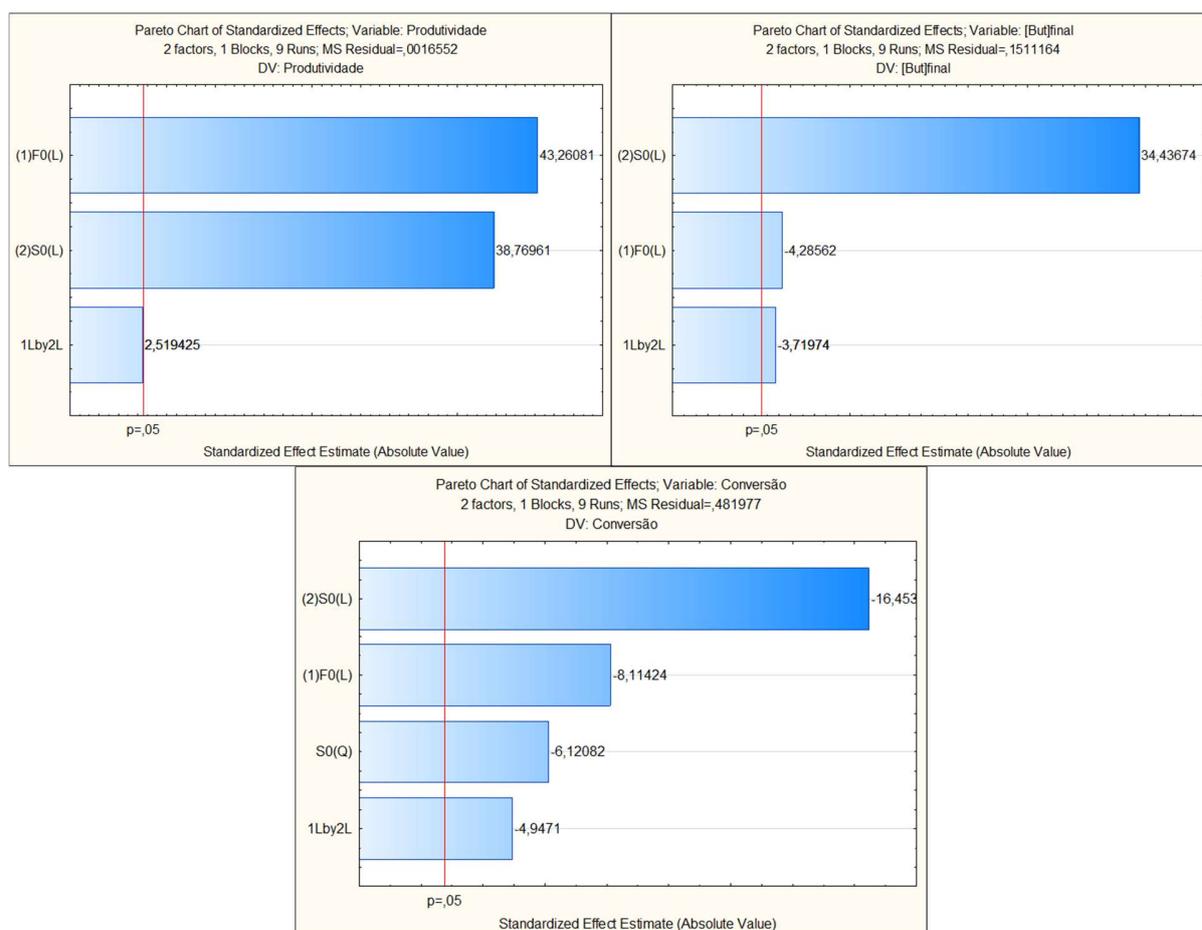
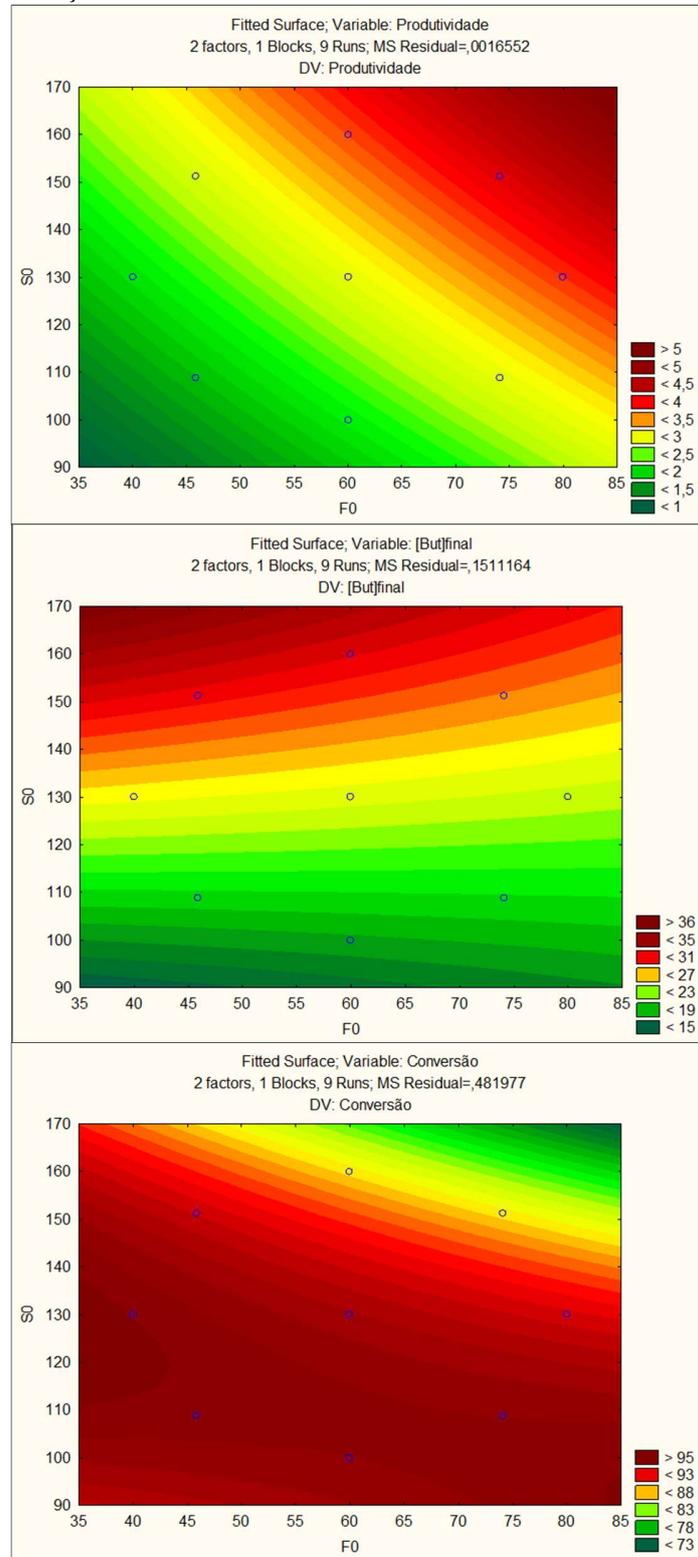


Figura 4-9: Curvas de nível para a produtividade, concentração final de butanol “[But]final” e conversão. Fermentação ABE.



Baseado nos resultados apresentados nas Figuras 4-8 e 4-9, a concentração inicial de açúcar na alimentação tem maior influência do que vazão de alimentação na maioria das variáveis analisadas. As curvas de nível para a produtividade e a conversão de açúcares apresentam aspectos similares aos encontrados para a fermentação do etanol. Os valores dos parâmetros operacionais da fermentação ABE utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 4-14.

Tabela 4-14: Parâmetros operacionais ideais da fermentação ABE.

	Ácido diluído e Explosão à vapor	Organosolv
Concentração de açúcar na alimentação (g/L)	150,0	139,4
Vazão da alimentação no fermentador (m ³ /h)	45,0	45,0
Vazão da alimentação no vaso flash (m ³ /h)	270,0	270,0
Pressão no vaso flash (kPa)	6,5	6,5
Vazão da fase vapor (m ³ /h)	16,2	16,2
Concentração final de butanol (g/L)	30,7	27,6
Concentração final de etanol (g/L)	2,0	1,9
Concentração final de acetona (g/L)	18,5	16,0
Concentração final de ác. butírico (g/L)	4,4	4,8
Concentração final de ác. acético (g/L)	4,6	5,1
Concentração final de células (g/L)	11,2	10,7
Concentração final de glicose (g/L)	7,5	4,2
Produtividade (g/L.h)	2,8	2,5
Conversão (%)	95,0	97,0

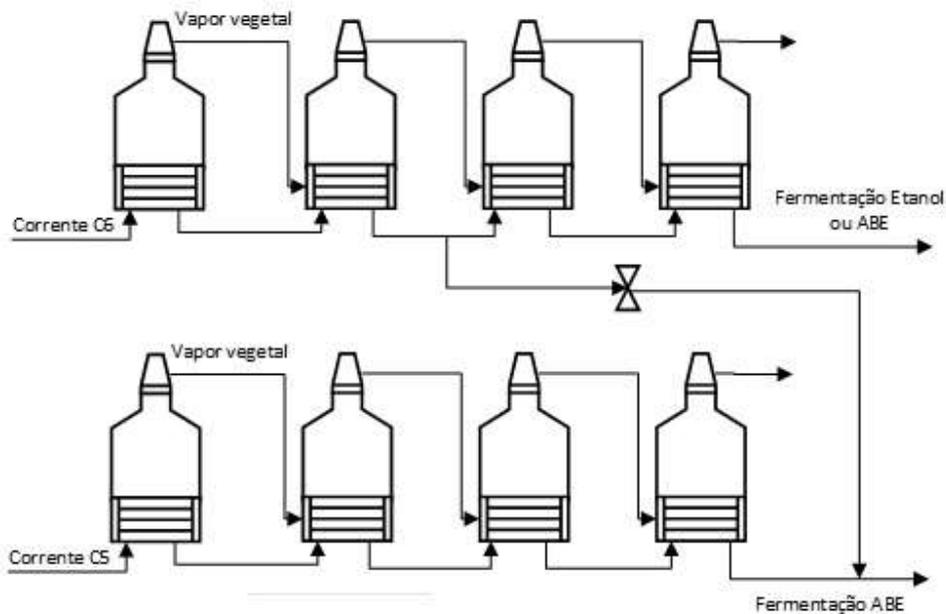
De maneira semelhante ao trabalho de MARIANO et al. (2008), constatou-se que os valores ideais para esse tipo de fermentação, são de vazões baixas de alimentação e valores intermediários tendendo a baixo de concentração de açúcar na alimentação. A conversão para essa etapa foi estabelecida em 95%, pois dificilmente é possível atingir um valor mais alto sem prejudicar ou a produtividade do processo ou a escala de operação dele. Entretanto para o caso do Organosolv, por conta da corrente C6 já apresentar um valor alto de 139,4 g/L de ATR, conclui-se que não tem custo-benefício concentrar a mistura a 150 g/L, mitigando assim o gasto energético. Portanto, foram utilizados outros parâmetros operacionais para o cenário com Organosolv, diminuindo a produtividade e concentração finais de produtos, entretanto aumentando a conversão de açúcares.

4.5 Cálculo dos parâmetros operacionais dos evaporadores de múltiplo efeito

Baseado nos valores ideais encontrados no estudo das fermentações, foi estabelecido dois trens de evaporadores: um para a corrente C5 e outro para a corrente C6. A Figura 4-10 apresenta o esquema dos trens de evaporadores propostos para a operação da biorrefinaria.

Tendo-se em mente que para a fermentação ABE, tanto C5 como C6 podem ser utilizados como substratos, foi estabelecido o uso de linhas de evaporadores diferentes. Para a linha C6 existem dois evaporadores de dois efeitos ligados em série, enquanto que na linha C5 existe somente um evaporador de quatro efeitos. Na linha C6, o primeiro evaporador concentra o caldo até a concentração ideal para o caso ABE e existe um desvio após ele caso ele seja direcionado para esta fermentação. Caso a campanha seja de etanol, ele continua na linha e passa por um outro evaporador de dois efeitos que concentra o caldo até a concentração ideal da fermentação de etanol. Na linha C5 o evaporador de quatro efeitos concentra o vinho fermentado até a concentração ideal para o caso ABE, já que pentoses não vão ser fermentadas com a levedura utilizada na fermentação do etanol.

Figura 4-10: Esquema operacional das linhas de evaporadores.



Para os evaporadores, utilizou-se o vapor de baixa pressão disponível do processo kraft em anexo a 5,3 bar. Foi considerado que o vapor na saída do último efeito deve sair com pressão absoluta de 0,166 bar. Baseado nisso foram calculadas as áreas dos efeitos, o fluxo mássico do

caldo em cada efeito, o brix na saída de cada efeito, a temperatura do caldo em cada efeito e o consumo específico de vapor para aumentar um g/L de solução. Nas Tabelas 4-15 e 4-16 estão descritas as configurações dos evaporadores para cada cenário.

Tabela 4-15: Dados operacionais dos evaporadores de múltiplo efeito para as correntes C5 de explosão a vapor e ácido diluído, e para corrente C6 de explosão a vapor.

Corrente C5 - Explosão a vapor			
	Vazão (ton/h)	Brix (%)	Área (m²)
Caldo na entrada do 1º efeito	89,11	10,83	-
Caldo na saída do 1º efeito	87,64	11,01	85
Caldo na saída do 2º efeito	84,04	11,48	12
Caldo na saída do 3º efeito	77,5	12,45	26
Caldo na saída do 4º efeito	64,34	15,00	43
Consumo de vapor (ton/h)	8,98		
Consumo específico (ton.L/g.h)	0,22		
Corrente C6 - Explosão a vapor			
	Vazão (ton/h)	Brix (%)	Área (m²)
Caldo na entrada do 1º efeito	127,89	11,13	-
Caldo na saída do 1º efeito	112,78	12,62	227
Caldo na saída do 2º efeito	94,92	15,00	165
Caldo na saída do 3º efeito	75,63	18,82	419
Caldo na saída do 4º efeito	50,84	28,00	236
Consumo de vapor (ton/h)	36,26		
Consumo específico (ton.L/g.h)	0,21		
Corrente C5 - Ácido diluído			
	Vazão (ton/h)	Brix (%)	Área (m²)
Caldo na entrada do 1º efeito	97,55	10,95	-
Caldo na saída do 1º efeito	96,16	11,11	39
Caldo na saída do 2º efeito	92,43	11,56	12
Caldo na saída do 3º efeito	85,47	12,50	28
Caldo na saída do 4º efeito	71,21	15,00	46
Consumo de vapor (ton/h)	4,04		
Consumo específico (ton.L/g.h)	0,10		

Tabela 4-16: Dados operacionais dos evaporadores de múltiplo efeito para as correntes C6 de ácido diluído e organosolv.

Corrente C6 - Ácido diluído			
	Vazão (ton/h)	Brix (%)	Área (m²)
Caldo na entrada do 1º efeito	133,64	10,57	-
Caldo na saída do 1º efeito	115,15	12,27	453
Caldo na saída do 2º efeito	94,19	15,00	206
Caldo na saída do 3º efeito	75,05	18,82	181
Caldo na saída do 4º efeito	50,45	28,00	234
Consumo de vapor (ton/h)	42,7		
Consumo específico (ton.L/g.h)	0,24		
Corrente C6 - Organosolv			
	Vazão (ton/h)	Brix (%)	Área (m²)
Caldo na entrada do 1º efeito	118,27	13,9	-
Caldo na saída do 1º efeito	108,26	15,19	453
Caldo na saída do 2º efeito	95,8	17,16	206
Caldo na saída do 3º efeito	80,3	20,47	181
Caldo na saída do 4º efeito	58,71	28,00	234
Consumo de vapor (ton/h)	31,04		
Consumo específico (ton.L/g.h)	0,22		

4.6 Modelagem dos fermentadores

Foi feita a análise de risco para o preço dos produtos ao longo do ano para verificar como a planta poderia operar de maneira flexível de modo a maximizar o retorno. Verificou-se que para maximizar o lucro a planta teria que operar 100% em um dos negócios. Variar a fração de açúcar que iria para cada processo teria um risco maior associado, portanto a flexibilidade do processo se encontra em variar a campanha em cada trimestre, de acordo com a oscilação do preço dos produtos de cada fermentação. Sendo assim, decidiu-se criar duas campanhas: “Butanol máximo”, caso onde ambas as pentoses e hexoses seriam direcionadas para a fermentação ABE; e “Etanol máximo”, onde a pentose seria direcionada para a fermentação ABE e a hexose para a fermentação etanólica.

Dessa maneira foram modelados os reatores para cada cenário. Estabeleceu-se o uso de dois reatores para cada cenário, um para a fermentação das pentoses e outro para as hexoses. Para o cenário do Organosolv foi considerado somente a instalação de um, pois a corrente C5 é direcionada para biodigestão. Foi considerado que o reator deve possuir 30% a mais de volume do que o volume reacional por fator de segurança. O material para ambos os fermentadores é aço inox.

O volume de cada reator precisa necessariamente atender o caso máximo que por conta do volume, é o caso do “Butanol máximo”.

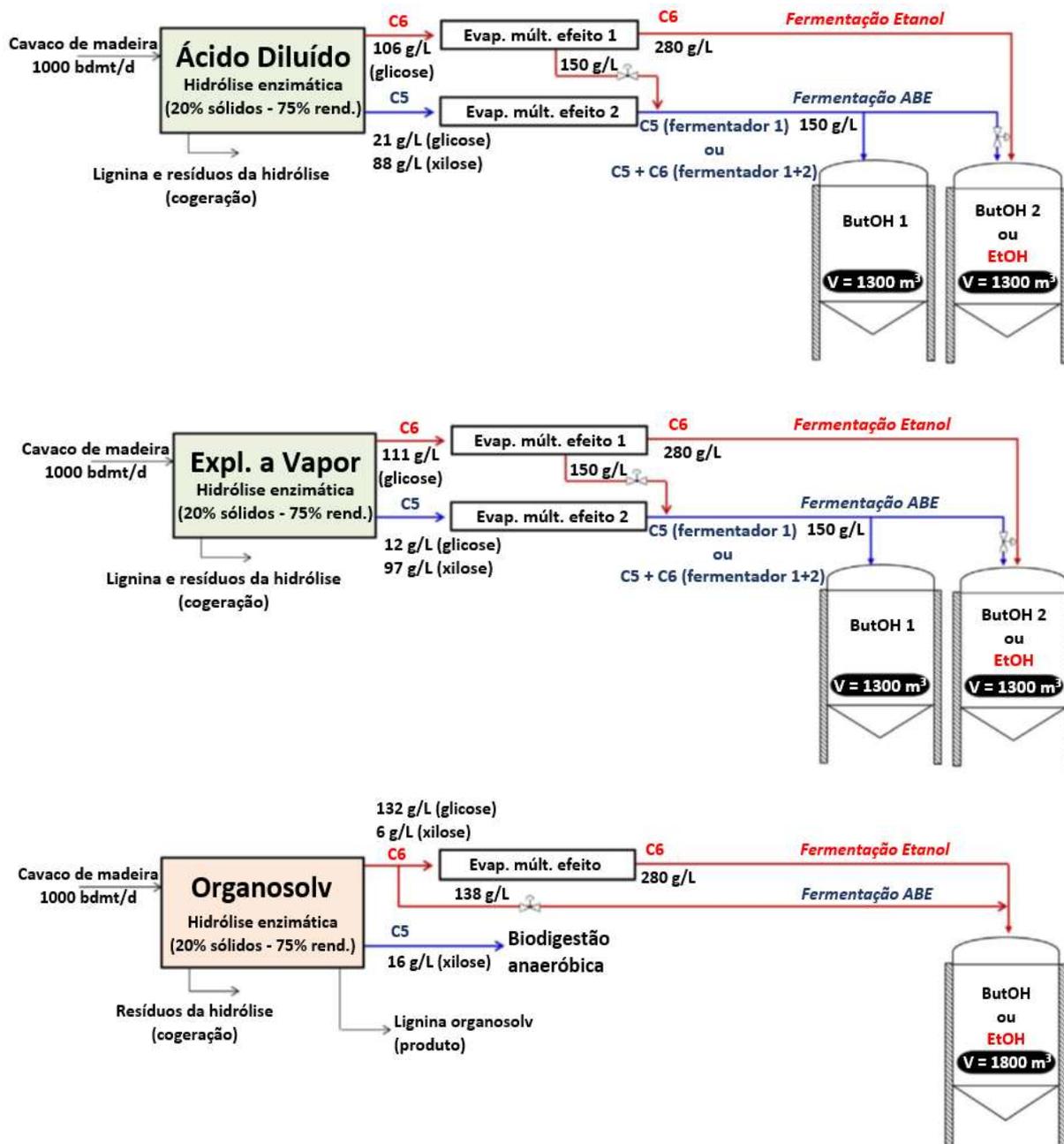
Também foi calculado a densidade da mistura utilizando o Aspen Plus® 7, para encontrar a vazão volumétrica da corrente de alimentação da etapa de fermentação, para cada campanha, e calculou-se o volume dos reatores. De acordo com o consumo específico de vapor calculado na etapa anterior dos evaporadores, foi possível calcular o consumo de vapor para as campanhas “Butanol máximo” e “Etanol máximo”, para cada cenário. A Tabela 4-17 apresenta os valores dos parâmetros.

Tabela 4-17: Parâmetros operacionais das campanhas "Butanol máximo" e "Etanol máximo".

	Ácido diluído	Explosão a vapor	Organosolv
Consumo de vapor But. máx. (ton/h)	14,9	17,3	0
Consumo de vapor Et. máx. (ton/h)	46,74	45,24	31,04
Vazão volumétrica But. máx. (m ³ /h)	93,57	92,59	113,47
Vazão volumétrica Et. máx. (m ³ /h)	49,09	49,97	56,33
Volume dos fermentadores (m ³)	1300 x 2	1230 x 2	1800 x 1

A Figura 4-11 apresenta os esquemas de pré-tratamento combinados com hidrólise enzimática que alimenta os fermentadores com recuperação de produto *in situ*. Também é apresentado as concentrações de açúcar em cada corrente, bem como o volume dos reatores calculado para atender as vazões de açúcares.

Figura 4-11: Opções de tecnologias de pré-tratamento conectadas a fermentadores com recuperação de produto *in situ*.

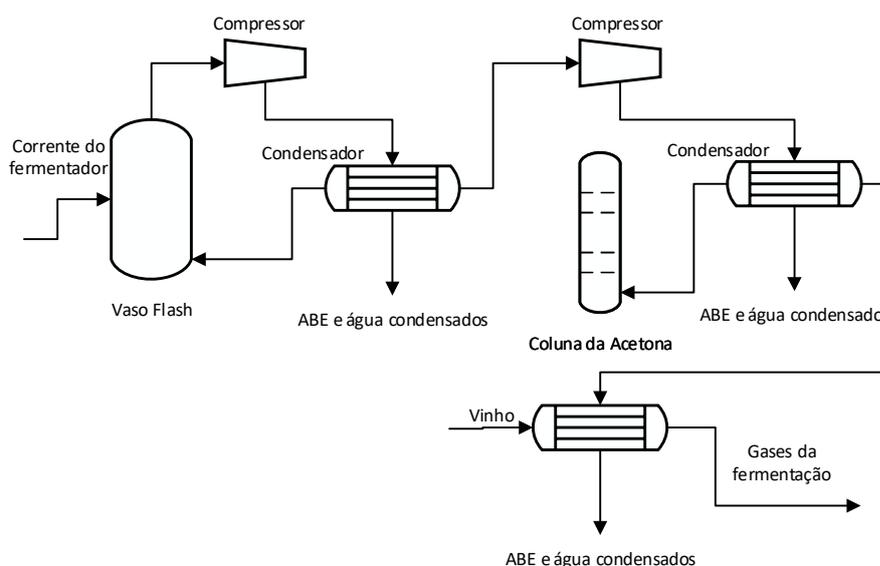


4.7 Modelagem do Sistema de recuperação de produto *in situ*

Foi utilizado o sistema de recuperação proposto por MARIANO et al. (2011a), onde é acoplado dois compressores e dois condensadores após o vaso flash para pressurizar e condensar a

fase vapor, com integração energética com o refeedor da coluna de acetona e o refeedor da coluna de vinho. A Figura 4-12 ilustra o sistema proposto nesse estudo.

Figura 4-12: Esquema de recuperação de produto *in situ* do processo.



Foi calculado o gasto energético dos compressores e área dos condensadores para cada cenário, operando nas duas campanhas, de forma que existem duas linhas de recuperação *in situ*, uma para cada fermentador. O volume do vaso flash também foi calculado sendo equivalente a 10% do volume reacional do fermentador. Os dados estão apresentados na Tabela 4-18.

Tabela 4-18: Parâmetros operacionais da recuperação *in situ* dos produtos.

"Etanol máximo"	Ácido diluído	Explosão a vapor	Organosolv
Consumo compressor 1 (MW)	1,66	1,67	1,94
Consumo compressor 2 (MW)	0,33	0,33	0,39
Área trocador de calor 1 (m ²)	539,4	541,2	630
Área trocador de calor 2 (m ²)	81,6	81,8	95,3
Volume vaso flash (m ³)	50,97	50,6	57,49
"Butanol máximo"	Ácido diluído	Explosão a vapor	Organosolv
Consumo compressor 1 (MW)	5,63	5,42	4,03
Consumo compressor 2 (MW)	1,13	1,08	0,81
Área trocador de calor 1 (m ²)	1824,6	1757,1	1304,9
Área trocador de calor 2 (m ²)	275,9	265,7	197,4
Volume vaso flash (m ³)	260,76	246,58	180,11

Para a campanha ABE, o consumo energético, em termos de potência, com o recompressor chega a ser três vezes maior do que para a campanha de produção de etanol. Já para o cenário utilizando como tecnologia de pré-tratamento organosolv, esse consumo chega a ser duas vezes maior. Essa diferença de consumo acontece devido ao volume menor de produtos gerado para o cenário organosolv em comparação às outras tecnologias de pré-tratamento.

4.8 Modelagem do sistema de destilação

O sistema de destilação foi baseado no trabalho de MARIANO et al. (2011a). Existe também uma integração energética entre o condensador após a coluna de vinhaça e o refeedor da coluna de etanol. Também foi considerado o uso de uma peneira molecular para concentrar o etanol hidratado proveniente do topo da coluna de etanol em etanol anidro. Uma vez que o processo apresenta uma flexibilidade de operação no fermentador, foi considerado a instalação de um desvio após a coluna do vinho, para o caso do Organosolv. Caso a campanha seja de “Etanol máximo”, só há necessidade de que a corrente passe pela coluna de etanol, passando por um *by-pass*. Já para a campanha “Butanol máximo”, a corrente proveniente da coluna de vinho passar por todos os equipamentos. A Figura 4-13 ilustra o fluxograma do sistema de destilação utilizado no trabalho e a Tabela 4-19 apresenta o consumo energético das colunas para cada cenário e cada campanha.

Figura 4-13: Fluxograma do sistema de destilação.

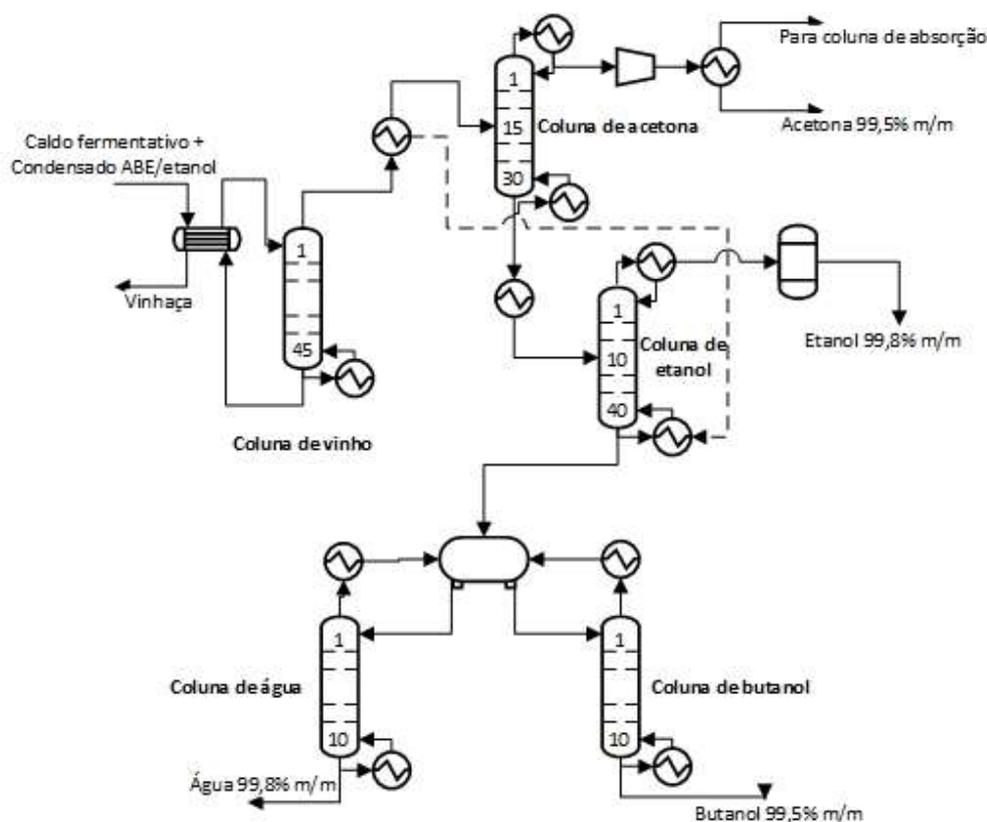


Tabela 4-19: Consumo energético em megawatts (MW) da etapa de destilação.

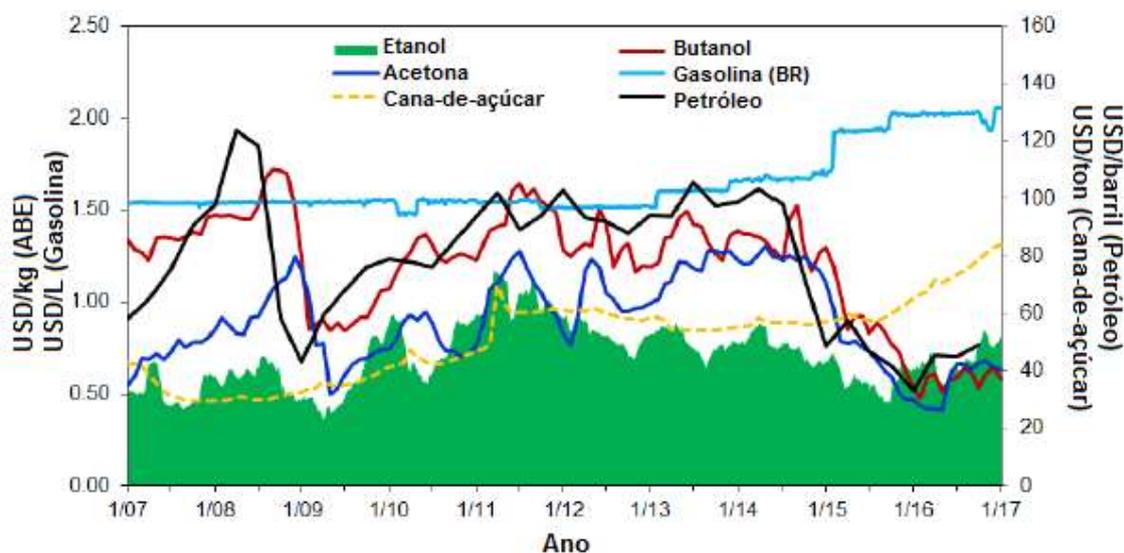
"Etanol máximo"	Ácido diluído	Explosão à vapor	Organosolv
Consumo refervedor coluna de vinho	9,76	9,35	6,04
Consumo refervedor coluna de acetona	2,1	1,84	-
Consumo refervedor coluna de etanol	10,8	10,96	12,38
Consumo refervedor coluna de água	1,1	1,08	-
Consumo refervedor coluna de butanol	0,77	0,69	-
Integração energética condensador	-7,26	-6,99	-7,31
Integração energética compressor	-2,1	-1,84	-0,39
Somatório	15,17	15,09	10,72
"Butanol máximo"	Ácido diluído	Explosão à vapor	Organosolv
Consumo refervedor coluna de vinho	9,72	8,98	6,99
Consumo refervedor coluna de acetona	3,28	3,1	0,9
Consumo refervedor coluna de etanol	3,92	3,49	1,93
Consumo refervedor coluna de água	1,13	1,04	2,43
Consumo refervedor coluna de butanol	1,43	1,4	1,07
Integração energética condensador	-6,4	-5,86	-4,73
Integração energética compressor	-3,28	-3,1	-1,93
Somatório	12,28	11,42	8,96

Com base nos resultados das simulações, pode-se inferir que os cenários que utilizam ácido diluído e explosão à vapor na etapa de pré-tratamento possuem consumos energéticos similares, em termos de potência, para vazões parecidas. Os cenários com tecnologia organosolv, por conta das circunstâncias descritas nas etapas que antecedem a separação de produtos, só produzem etanol na campanha “Etanol máximo”. Assim sendo, não existem gastos energéticos na coluna de acetona e butanol, durante essa campanha. Além disso, por apresentar menor vazão de produtos na etapa de destilação, naturalmente o consumo de utilidades é menor como evidenciado na Tabela 4-19.

4.9 Análise da oscilação do preço histórico dos produtos

Foi analisado o preço dos insumos (cana-de-açúcar e petróleo) e dos possíveis produtos do presente projeto (butanol, acetona, etanol), bem como da gasolina, principal produto do petróleo, traçando uma correlação dos preços de 2007 até 2017. A Figura 4-14 apresenta a análise da oscilação do preço histórico dos produtos.

Pode-se inferir que o preço do etanol é influenciado de maneira proporcional pelo preço da cana-de-açúcar e parcialmente pelo petróleo. O butanol e a acetona têm influência do preço do petróleo em seus preços de venda. Por outro lado, o preço da cana-de-açúcar não demonstra ter nenhuma influência pelo preço do petróleo. Historicamente, o butanol, como químico, possui um preço maior do que o do etanol, no período de tempo analisado. Apesar disso a conversão de açúcares em ABE é bem inferior ao do etanol, apresentando valores de 0,2 g/g de butanol por açúcar, 0,1 g/g de acetona por açúcar e 0,03 g/g de etanol por açúcar. Já pela fermentação etanólica, o etanol apresenta conversão de 0,5 g/g de etanol por açúcar.

Figura 4-14: Variação do preço histórico dos insumos e produtos.

4.10 Formulação dos cenários

Para a criação dos cenários foram considerados os processos fermentativos convencionais e os processos flexíveis, para cada tecnologia de pré-tratamento. Processos bateladas foram considerados para os cenários convencionais. Os flexíveis foram elaborados de forma que a operação em cada quartil (três meses) é alternada para o processo que for mais rentável, utilizando simulação Monte Carlo para variação dos preços prováveis de acordo com a variação histórica do preço dos produtos (acetona, etanol e butanol) dentro do intervalo de janeiro de 2007 a janeiro de 2017. As Tabelas 4-20 e 4-21 apresentam a descrição dos cenários avaliados para os pré-tratamentos abordados no trabalho.

Para os cenários que utilizam organosolv como pré-tratamento, foi necessário quantidades e volumes diferentes de reatores, a depender do cenário, por conta do rendimento da conversão de açúcares dessa tecnologia ser diferente dos outros tipos de pré-tratamento.

Tabela 4-20: Cenários propostos – Parte 1.

Cenário	Descrição
ABE - Conv.	<p>Planta dedicada a fermentação ABE (fermentação convencional) Mistura de açúcares C5 e C6^a convertidos em ABE (12 fermentadores batelada de 1000 m³)^b</p> <p>Concentração de açúcar (g/L): 60 Produtividade de butanol (g/L·h): 0,5 Conversão de açúcares: 95%(C6) e 80% (C5) Rendimento ABE (g/g de açúcar convertido): 0,1 Acetona; 0,2 Butanol; 0,035 Etanol</p>
ABE - Flash	<p>Planta dedicada a fermentação ABE (fermentação flash) Mistura de açúcares C5 e C6^a convertidos em ABE (2 fermentadores contínuos de 1300 m³)^c</p> <p>Concentração de açúcar (g/L)^d: 150 Produtividade de butanol (g/L·h)^e: 2,8 Conversão de açúcares: 95%(C6) e 80% (C5) Rendimento ABE (g/g de açúcar convertido): 0,1 Acetona; 0,2 Butanol; 0,035 Etanol</p>
EtOH – Conv.	<p>Planta dedicada a fermentação de etanol (fermentação convencional) Açúcares C6 convertidos em etanol (6 fermentadores batelada de 1000 m³)^f</p> <p>Concentração de açúcar (g/L): 120 Produtividade de etanol (g/L·h): 1,5 Conversão de açúcares: 95% Rendimento Etanol (g/g de açúcar convertido): 0,5</p> <p>Açúcares C5^a convertidos em ABE (5 fermentadores batelada de 1000 m³)</p> <p>Concentração de açúcar (g/L): 60 Produtividade de butanol (g/L·h): 0,5 Conversão de açúcares: 80% Rendimento ABE (g/g de açúcar convertido): 0,1 Acetona; 0,2 Butanol; 0,035 Etanol</p>
EtOH - Flash	<p>Planta dedicada a fermentação de etanol (fermentação flash) Açúcares C6 convertidos em etanol (1 fermentador contínuo de 1300 m³)^c</p> <p>Concentração de açúcar (g/L): 280 Produtividade de etanol (g/L·h): 16,9 Conversão de açúcares: 95% Rendimento Etanol (g/g de açúcar convertido): 0,5</p> <p>Açúcares C5^a convertidos em ABE (1 fermentador contínuo de 1300 m³)</p> <p>Concentração de açúcar (g/L): 150 Produtividade de butanol (g/L·h)^e: 2,8 Conversão de açúcares: 80% Rendimento ABE (g/g de açúcar convertido): 0,1 Acetona; 0,2 Butanol; 0,035 Etanol</p>

Tabela 4-21: Cenários propostos – Parte 2.

Flex - Conv.	Planta flexível (fermentação convencional) Unidades de fermentação: 12 fermentadores batelada ^b de 1000 m ³ Regime de operação ABE: açúcares C6 e C5 ^a convertidos em ABE Regime de operação Etanol: C6 para produção de etanol e C5 para produção ABE ^a
Flex - Flash	Planta flexível (fermentação flash) Unidades de fermentação: 2 fermentadores contínuos ^c de 1300 m ³ Regime de operação ABE: açúcares C6 e C5 ^a convertidos em ABE Regime de operação Etanol: C6 para produção de etanol e C5 para produção ABE ^a

^aOrganosolv: açúcares C5 convertidos em biogás (biodigestão anaeróbica).

^bOrganosolv: 9 fermentadores batelada de 1000 m³.

^cOrganosolv: 1 fermentador contínuo de 1800 m³.

^dOrganosolv: 138 g/L.

^eOrganosolv: 2.5 g/L.

^fOrganosolv: 7 fermentadores batelada de 1000 m³.

4.11 Análise técnico-econômica

Para o estudo da rentabilidade dos cenários, foi realizada uma análise técnico-econômica. Para tal foram definidos os principais parâmetros econômicos para os cenários. As Tabelas 4-22 e 4-23 apresentam tais informações. Para melhor entendimento, μ significa média aritmética e σ significa desvio padrão da média histórica de preços.

Tabela 4-22: Parâmetros da análise técnico-econômica – Parte 1.

Análise de fluxo de caixa	
Capacidade da planta	1000 toneladas de cavaco de eucalipto seco por dia
Tempo de construção	1 ano
Período de produção	25 anos
Fator de operação	8496 horas por ano
Escalonamento de produção	100% da capacidade nominal no primeiro ano
Financiamento do projeto	100% capital próprio
Imposto de renda	34%
Modelo de depreciação	Linear
Taxa de desconto	8%
Valor residual	Nenhum
Capital de giro	5% do investimento total
Variação cambial	R\$ 3,50 = 1,00 USD

Tabela 4-23: Parâmetros da análise técnico-econômica – Parte 2.

Parâmetros da análise de Monte Carlo	
Preço da acetona	Distribuição normal (μ : 0,9 USD/kg; σ : 0,24 USD/kg)
Preço do butanol	Distribuição normal (μ : 1,2 USD/kg; σ : 0,30 USD/kg)
Preço do etanol	Distribuição normal (μ : 0,7 USD/kg; σ : 0,16 USD/kg)
Custos operacionais fixos	
Mão-de-obra	1% do investimento de capital
Manutenção	2% do investimento de capital
Custos operacionais variáveis	
Preço do eucalipto	66 USD/bdmt
Preço da enzima	4,90 USD/kg (TAO et al., 2014)
Preço da eletricidade	58,22 USD/Mwh
Vapor	Varia de acordo com a produção de eletricidade
Tratamento de água	0,20 USD/m ³
Corrente make-up de etanol	0,70 USD/kg
Água	0,05 USD/m ³
Químicos de pré-tratamento	Ácido Diluído (NREL, 2011) Explosão a vapor (EFE; STRAATHOF; VAN DER WIELEN, 2005) Organosolv (NITZSCHE; BUDZINSKI; GRÖNGRÖFT, 2016)
Preço da lignina	660 USD/ton (NITZSCHE; BUDZINSKI; GRÖNGRÖFT, 2016)
Capital de investimento	
Pré-tratamento ácido diluído	NREL, 2011
Pré-tratamento explosão a vapor	EFE; STRAATHOF; VAN DER WIELEN, 2005
Pré-tratamento organosolv	NITZSCHE; BUDZINSKI; GRÖNGRÖFT, 2016
Hidrólise enzimática	NREL, 2011
Evaporadores	NREL, 2010
Fermentadores	MATCHE
Vaso flash e compressores	BARAL; SHAH, 2016
Destilação	ABDI et al., 2016
Biodigestão anaeróbica	NITZSCHE; BUDZINSKI; GRÖNGRÖFT, 2016
Expansão do pátio de madeira	NITZSCHE; BUDZINSKI; GRÖNGRÖFT, 2016
Planta de tratamento de água	NREL, 2010
Caldeira	NREL, 2011
Turbina	EKBOM et al., 2003
Armazenamento de produção	TAO et al., 2014

O preço do eucalipto escolhido foi baseado na média do custo deste no Brasil em 2016. O preço da eletricidade foi baseado na média dos valores históricos de leilão de energia renovável no Brasil entre 2003 e 2013. Para estimar os valores de custo de equipamentos, o fator de

escalonamento utilizado foi de 0,6; o fator de Lang utilizado para cobrir os custos de instalação e comissionamento dos equipamentos foi de 3.0; e o custo dos equipamentos foi estimado fazendo correção do preço com índice CEPCI.

Para o cálculo das colunas de destilação, somente o custo da coluna de vinho varia de acordo com a quantidade de vinhaça gerada – esta é retirada do fundo da coluna de vinho. As caldeiras existentes previamente na usina kraft operam em capacidade máxima e é necessário a adição de uma a mais para processar a lignina, nos cenários que possuem tecnologias de ácido diluído e explosão a vapor, e resíduos da hidrólise. Em paralelo as turbinas já existentes também operam em capacidade máxima.

A Tabela 4-24 apresenta os valores de produção e receita anual média das plantas flexíveis e dedicadas a produção ABE e etanol operada no período de 2007 a 2017.

Tabela 4-24: Dados de produção e receita para os cenários.

	Planta dedicada etanol	Planta dedicada butanol	Planta flexível
ÁCIDO DILUÍDO			
Acetona (ton/ano)	7440	18704	13917
Butanol (ton/ano)	14880	37409	27834
Etanol (ton/ano)	58783	6547	28747
Total (ton/ano)	81102	62660	70498
Regime de operação de butanol	0%	100%	58%
Média anual de receita (MMUSD/ano)	66,0	66,4	70,1
EXPLOSÃO A VAPOR			
Acetona (ton/ano)	6620	17969	13146
Butanol (ton/ano)	13240	35937	26921
Etanol (ton/ano)	58804	6289	28608
Total (ton/ano)	78664	60195	68044
Regime de operação de butanol	0%	100%	58%
Média anual de receita (MMUSD/ano)	63,3	63,7	67,5
ORGANOSOLV			
Acetona (ton/ano)	0	13032	8145
Butanol (ton/ano)	0	26064	16290
Etanol (ton/ano)	62723	4561	23372
Total (ton/ano)	62723	43656	50806
Regime de operação de butanol	0%	100%	62%
Média anual de receita (MMUSD/ano)	45,1	47,2	50,8

É possível constatar a partir da Tabela 4-24 que há ganho na receita de uma planta flexível em comparação com uma dedicada a produção de commodities, independente da tecnologia de pré-

tratamento, dentre os anos de 2007 a 2017. A planta flexível nesse período apresenta receita anual superior entre 6 a 13% em comparação as plantas dedicadas, sob um regime de operação ABE durante 58% do tempo, para as tecnologias de ácido diluído e explosão a vapor.

Os cenários organosolv não chegam a tais valores de receita, pois este só envia açúcares C6 para as unidades de fermentação, sendo necessário alternar o regime de operação em 100% entre ABE e etanol. Neste caso ele não passa pelas conversões baixas de pentoses que é necessária nos cenários que contemplas os outros pré-tratamentos, apesar de períodos de condições adversas no mercado. Todavia, por conta desta particularidade, essa tecnologia intensifica a vantagem econômica de uma planta flexível sobre uma planta de etanol (cerca de 13%).

4.12 Efeito do pré-tratamento na rentabilidade

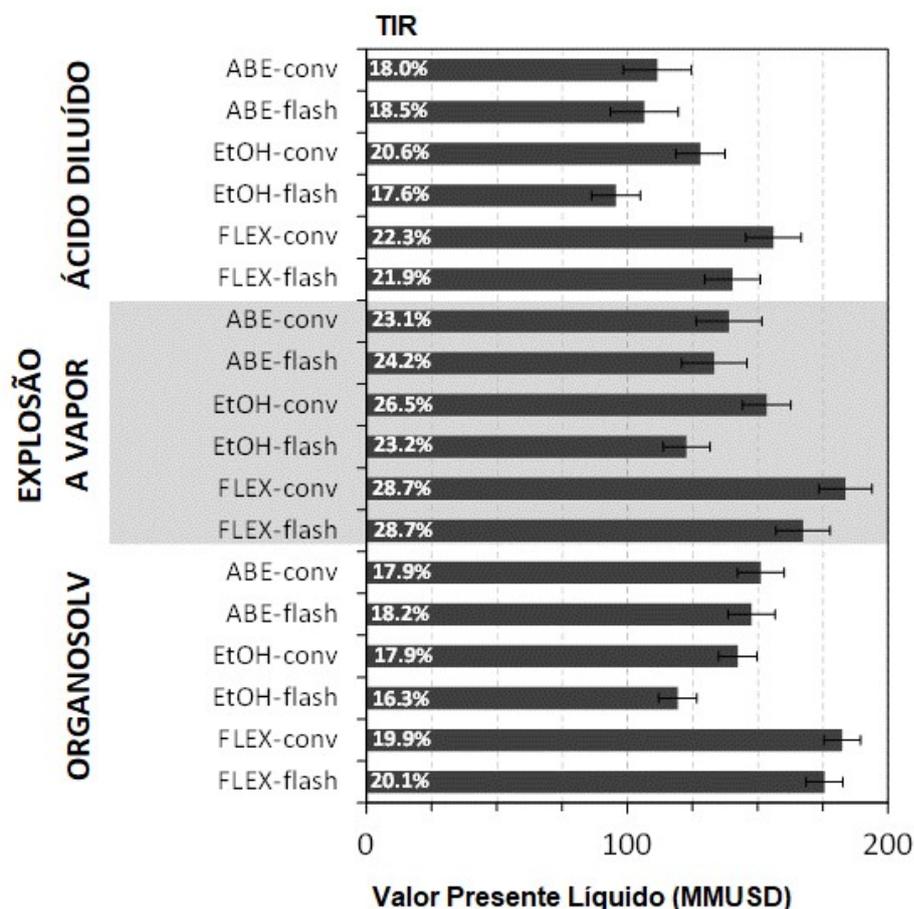
A simulação Monte Carlo proporcionou resultados para métricas econômicas para futuros investimentos. Para os cenários com tecnologia de fermentação convencional, para uma operação de 25 anos, a planta flexível operaria 50% do tempo para fermentação ABE utilizando-se pré-tratamento de ácido diluído e explosão a vapor e 60% para organosolv. A diferença se dá devido a conversão de pentoses em butanol para os cenários de ácido diluído e explosão a vapor. Em acordo com a análise técnico-econômica, a tecnologia organosolv intensifica o ganho econômico de uma planta flexível em comparação a uma planta dedicada a etanol. Isso pode ser evidenciado na Figura 4-15, uma vez que o VPL aumenta em 40 MMUSD, enquanto no caso do ácido diluído e explosão a vapor, o ganho é de 28 e 30 MMUSD, respectivamente. Mesmo assim, o cenário com explosão a vapor é o mais competitivo devido ao seu baixo custo de capital operacional, totalizando um VPL de 184 MMUSD e uma TIR de 28,7%.

Apesar da tecnologia organosolv ser capaz de processar somente hexoses e ser totalmente flexível, o seu custo de capital é maior e mesmo vendendo lignina ao preço de 660 USD/ton, a TIR de 19,9% da planta flexível não é atrativa. Para que esta tecnologia alcance valor de TIR semelhante as outras duas, o preço mínimo de venda da lignina deve ser de 975 USD/ton, aumentando o VPL dessa forma para 321 MMUSD e isso representaria 60% da sua receita e, se o preço de venda da lignina cair para 100 USD/ton, o VPL despenca para -65 MMUSD. No entanto, a tecnologia organosolv é a opção que melhor se alinha com a preferência geral das empresas de celulose por biomateriais, lignina e nanocelulose. Ao invés vez de um investimento de curto prazo, o caso

organosolv melhor se adapta a uma estratégia de investimento de médio prazo inicialmente focado no desenvolvimento de mercado para a lignina de eucalipto.

A vantagem econômica da operação flexível depende do valor da receita dos produtos escolhidos para acionar a mudança de regime. A análise econômica pressupõe que qualquer ganho em um quartil levaria a planta para mudar de um regime operacional para outro. Sob esta suposição, sempre que as condições de mercado simuladas favorecessem o butanol e acetona, a usina flexível passou do etanol para regime de butanol, e os ganhos brutos aumentaram em média de 2,5 (ácido diluído e explosão a vapor) e 3,2 (organosolv) milhões de dólares por quartil. Cerca de 95% dos casos estavam dentro de $\pm 0,60$ MMUSD em torno de os valores médios. No entanto, elevando a regra de alternância do regime, o número de trimestres sob regime de butanol diminui rapidamente. Por exemplo, no caso organosolv, definindo ganhos mínimos de 2, 4 e 6 MMUSD/trimestre para justificar a mudança para o regime de butanol, a fração de tempo sob este regime diminuiu de 60% para 28%; 12%; e 3,5%, respectivamente. Consequentemente, o desempenho econômico da planta flexível diminuiu e aproximou-se da planta dedicada. Esta análise também mostra que os ganhos econômicos tendem a encolher se por qualquer motivo (por exemplo, restrição imposta por contratos de compra, baixa demanda) a planta não sincroniza seu plano operacional em cada quartil de acordo com os preços de mercado.

Figura 4-15: Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR) dos cenários de biorrefinaria obtidos em simulação Monte Carlo.



4.13 Efeito da tecnologia de fermentação na rentabilidade

Inesperadamente, a tecnologia de fermentação flash não agregou valor ao substituir a fermentação convencional para uma planta flexível, como mostra a Figura 4-15. Há um contrabalanço entre custos operacionais e investimento de capital. Por exemplo, a fermentação flash diminuiu o custo de capital da unidade de destilação em 30%. Em relação a preço total da planta, o ganho diminuiu em 6-9% como evidenciado na Figura 4-16. Entretanto, os custos operacionais aumentam de 4 a 15% dependendo do regime de operação e tecnologia de pré-tratamento, como mostra a Figura 4-17. Apesar do baixo custo da destilação, o custo total de operação aumenta devido a necessidade de evaporar as correntes de açúcar e a energia necessária para os compressores da fermentação flash. Esse aspecto é evidente no regime de operação com etanol, uma vez que a fermentação opera com alta concentração de açúcar (280 g/L contra 150 g/L

no regime de butanol). Dessa forma, enquanto no regime de operação butanol o consumo de eletricidade aumenta em 30%, no regime de operação etanol o requerimento de eletricidade é dobrado nos cenários com ácido diluído e explosão a vapor, conseqüentemente a planta perde créditos de eletricidade. Para os cenários organosolv, o impacto é mais sutil pois essa tecnologia já tem alto consumo de eletricidade. Outro fator importante é que a corrente de açúcar na saída do pré-tratamento já é bem concentrada, não sendo necessária a evaporação para o regime butanol, sendo necessário dessa forma somente uma unidade de fermentação contínua para este caso.

Para contornar os problemas com eficiência energética, são necessários investimentos na tecnologia de fermentação flash. Apesar disso, mesmo diminuindo o consumo excessivo de energia nos compressores, o VPL da planta flexível ainda estaria menor do que uma planta com fermentadores batelada. Isso mostra a importância do custo de evaporação, especialmente em plantas que convertem o excesso de vapor em eletricidade. Por exemplo, ganhos atrativos podem ser obtidos através de uma combinação de 25 % de redução no custo de evaporação e 75% de energia necessária para a fermentação flash. O VPL de uma planta flexível com fermentação flash seria de 9% (ácido diluído), 10% (explosão a vapor) e 4% (organosolv) superior a uma planta flexível com fermentadores batelada. Para tamanha redução no custo de evaporação, as concentrações de açúcar C6 e C5, para os cenários com tecnologia ácido diluído e explosão a vapor, deveriam aumentar em 150 e 120 g/L, respectivamente. No caso organosolv, o pré-tratamento deveria entregar a corrente C6 com 200 g/L. Sendo assim, a tecnologia de fermentação flash requer uma etapa de hidrólise enzimática com alto teor de sólidos (maior que 20%) e rendimento de 75%. Essa meta também se aplica a outras tecnologias de fermentação TRIS, uma vez que redução na geração de vinhaça só é possível através do uso de correntes mais concentradas em açúcar.

Figura 4-16: CAPEX de uma planta flexível variando tipo de fermentação e pré-tratamento.

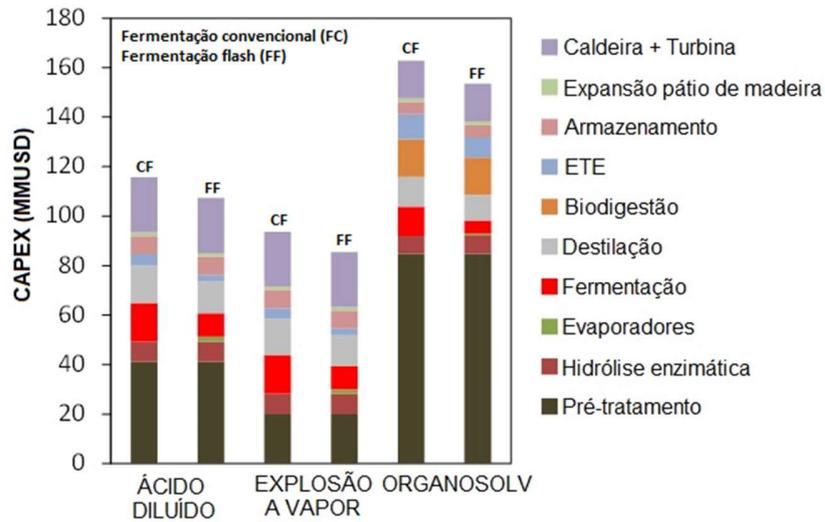
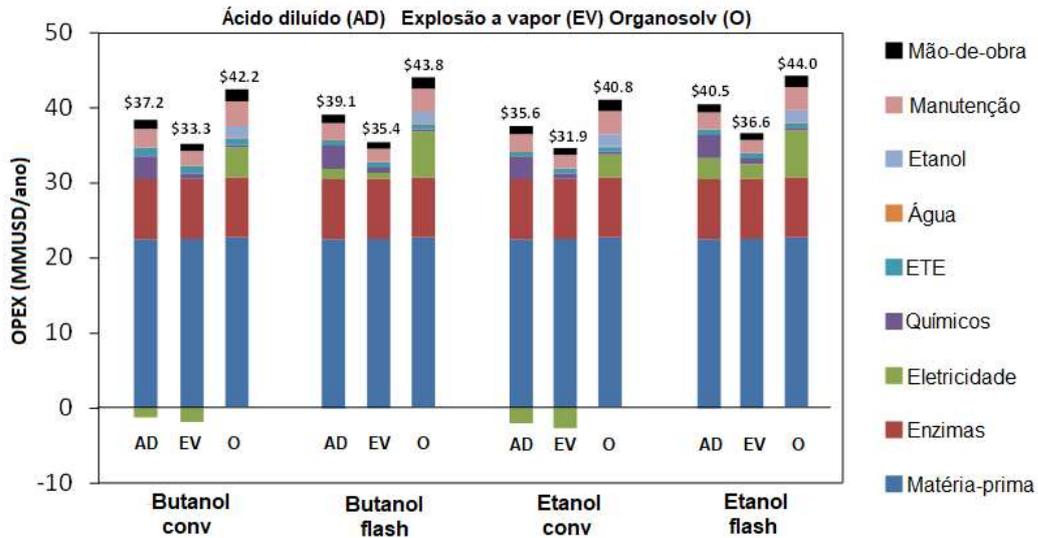


Figura 4-17: OPEX de uma planta flexível variando tipo de fermentação e pré-tratamento. Valores negativos são créditos de eletricidade.



A Tabela 4-31 apresenta os consumos de vapor e eletricidade para os cenários apresentados, bem como a eficiência energética em cada caso, sendo esta última apresentada em GJ-combustível/ton ABE. O combustível equivalente (GJ-combustível de biomassa, 20 GJ/ton biomassa) corrige a energia térmica para a eficiência da caldeira (82%), e a energia elétrica para eficiência elétrica de

combustível para entrega (21%). Baseado nessas premissas, 1 GJ de energia térmica (vapor) equivale a 1,22 GJ-combustível e 1 GJ de eletricidade equivale a 4,76 GJ-combustível.

Tabela 4-25: Consumo de vapor e eletricidade e eficiência energética de uma planta flexível de acordo com o regime de operação, tecnologia de fermentação e tecnologia de pré-tratamento.

	Butanol convencional			Butanol flash			Etanol convencional			Etanol flash		
	Vapor	Energia	Eficiência energética	Vapor	Energia	Eficiência energética	Vapor	Energia	Eficiência energética	Vapor	Energia	Eficiência energética
	GJ/ton ABE	GJ/ton ABE	GJ-combustível /ton ABE	GJ/ton ABE	GJ/ton ABE	GJ-combustível /ton ABE	GJ/ton ABE	GJ/ton ABE	GJ-combustível /ton ABE	GJ/ton ABE	GJ/ton ABE	GJ-combustível /ton ABE
ÁCIDO DILUÍDO												
Pré-tratamento + Hidrólise	5,3	2,0	16,0	5,3	2,0	16,0	4,1	1,5	12,3	4,1	1,5	12,3
Evaporação	0	0	0	5,5	0	6,7	0	0	0	13,4	0	16,3
Fermentação	0	0	0	0	3,3	15,5	0	0	0	0	1,8	8,7
Destilação	15,3	0	18,6	5,9	0	7,2	8,3	0	10,2	5,8	0	7,1
Total	20,6	2,0	34,6	16,7	5,3	45,5	12,4	1,5	22,5	23,3	3,3	44,4
EXPLOSÃO A VAPOR												
Pré-tratamento + Hidrólise	8,4	1,00	14,8	8,4	1,00	14,8	6,4	0,7	11,3	6,4	0,7	11,3
Evaporação	0	0	0	6,7	0	8,1	0	0	0	13,3	0	16,3
Fermentação	0	0	0	0	3,3	15,6	0	0	0	0	1,8	8,5
Destilação	15,2	0	18,6	5,8	0	7,00	8,1	0	9,8	6,00	0	7,3
Total	23,6	1,0	33,4	20,9	4,3	45,5	14,5	0,7	21,1	25,7	2,5	43,4
ORGANOSOLV												
Pré-tratamento + Hidrólise	14,9	5,6	44,9	14,9	5,6	44,9	10,4	3,9	31,2	10,4	3,9	31,2
Evaporação	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,5	0	14,0
Fermentação	0	0	0	0	4,5	21,5	0	0	0	0	1,1	5,3
Destilação	15,3	0	18,6	6,2	0	7,6	5,3	0	6,4	5,4	0	6,6
Total	30,2	5,6	63,5	21,1	10,1	74,00	15,7	3,9	37,6	27,3	5,00	57,1

De acordo com os dados obtidos na Tabela 4-25, é possível constatar que existe um aumento de consumo de utilidades quando se alterna a tecnologia de fermentação de batelada para *flash*. Apesar da tecnologia mitigar o consumo de vapor na etapa de destilação, o consumo de vapor e energia na etapa de evaporação e fermentação é muito alto. Dessa forma, a eficiência energética para os cenários com tecnologia *flash*, independentemente da campanha se torna maior em relação ao cenário com tecnologia convencional.

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusão

A partir dos objetivos propostos, com base nos valores fornecidos pelo parceiro industrial, os balanços de massa e energia foram validados. Uma planta Kraft possui excedente de energia elétrica e vapor que podem ser utilizados em uma biorrefinaria em anexo.

Foram propostos diferentes cenários baseados em três tipos de pré-tratamento, bem como utilizando fermentação convencional ou *flash*. Também foi comparado cenários utilizando plantas dedicadas e flexíveis para comparação, totalizando 18 cenários.

Novas sub-rotinas de cálculo foram desenvolvidas no *software* SIMBIOBUT e, dessa forma, foram determinadas condições ótimas de projeto com auxílio de cálculos estatísticos para maximizar os parâmetros operacionais dos cenários propostos.

Plantas flexíveis são mais rentáveis que plantas dedicadas a produção de etanol ou butanol e cria mais oportunidade para empresas de celulose a entrar no mercado brasileiro de etanol evitando competição direta com a indústria sucroalcooleira. Rentabilidade e riscos de investimento dependem muito da tecnologia de pré-tratamento. O pré-tratamento de explosão a vapor é o mais competitivo, contudo a tecnologia organosolv traz mais vantagens se a empresa tem uma estratégia de biorrefinaria voltada a biomateriais.

A etapa de hidrólise enzimática com teor de sólidos acima de 20% é de suma importância para justificar investimentos altos em tecnologias de fermentação avançadas com recuperação *in situ* de produtos, independente da tecnologia de pré-tratamento adotada. Além disso, rendimentos maiores que 75% nessa etapa de sacarificação podem alavancar o lucro biorrefinarias com tecnologias fermentativas.

As metas de consumo de energia não foram alcançadas, a fermentação flash possui gastos energéticos superiores a fermentação convencional. Portanto, investimentos no desenvolvimento na tecnologia de fermentação flash podem minimizar o problema com eficiência energética. Complementando, o custo de evaporação poderia ser diminuído, caso as hidrólises fornecessem concentrações de açúcares mais elevadas para os fermentadores, reduzindo dessa maneira também a geração de vinhaça na planta flexível.

5.2 Trabalhos futuros

Como possíveis trabalhos futuros, pode-se apontar:

- Utilizar metodologia Pinch para integração energética tendo como enfoque todas as etapas do processo e não só a etapa de destilação para mitigar o consumo total de utilidades;
- Modelagem do sistema de evaporadores de múltiplo efeito, analisando influência da quantidade de efeitos, área de troca térmica e análise do coeficiente global de transferência de calor nos efeitos do trocador;
- Avaliação de outras tecnologias de pré-tratamento físico-químico como por exemplo tratamento hidrotérmico, bem como outras tipos pré-tratamento físico não abordados no trabalho para fins de redução de consumo de utilidades;
- Desenvolvimento do bioprocessos utilizando *software* de modelagem computacional de processos em todas as etapas, como por exemplo o Aspen Plus[®]. Para tal se faz necessário, implementação das sub-rotinas da fermentação *flash* na base de dados. Por se tratar de uma etapa que possui regime transiente até atingir o estado estacionário, são necessárias inúmeras interações no *software*.

6 REFERÊNCIAS

ABDI, H.; ALANAZI, K.; ROHANI, A.; MEHRANI, P.; THIBAUT, J.. Economic comparison of a continuous ABE fermentation with and without the integration of an *in situ* vacuum separation unit. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 5, p. 833–843, 2016.

AGBOR, V.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 675–685, 2011.

ALICE WEB. Disponível em: <http://aliceweb.mdic.gov.br/>. Acesso em: 04 de mar. 2017.

ALRIOLS, M.; GARCÍA, A.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 113–120, 2010.

ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/>. Acesso em 05 de abr.2017.

ATALA, D. I. . **Fermentação alcoólica com alta densidade celular: modelagem cinética, convalidação de parâmetros e otimização do processo.**, 2000. 180p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

BAJPAI, P. **Pulp and Paper Industry Energy Conservation**. Elsevier, 2016.

BARAKAT, A.; MAYER-LAIGLE, C.; SOLHY, A.; ARANCON, R.; DE VRIES, H.; LUQUE, R. Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass : towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production. **RSC Advances**, v. 4, p. 48109–48127, 2014.

BARAL, N. R.; SHAH, A. Techno-Economic Analysis of Cellulosic Butanol Production from Corn Stover through Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5779–5790, 2016.

BHUTTO, A.; QURESHI, K.; HARIJAN, K.; ABRO, R.; ABBAS, T.; BAZMI, A.; KARIM, S.; YU, G.. Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass. **Energy**, v. 122, n. 5, p. 724–745, 2017.

BIOFUELS DIGEST. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/tag/eucalyptus/>. Acesso em: 02 de mar.2017.

BITRA, V; WOMAC, A.; IGATHINATHANE, C.; MIU, P.; YANG, Y.; SMITH, D.; CHEVANAN, N.; SOKHANSANJ, S.. Direct measures of mechanical energy for knife mill size reduction of switchgrass , wheat straw , and corn stover. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6578–6585, 2009.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K.; RAMAKRISHNAN, S. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass :

A Review. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1-17, 2011.

CHEN, X.; LI, Y.; XU, G.; TANG, J.; ZHANG, Z.; CHEN, M.; FEI, Z.; CUI, M.; QIAO, X. A novel process integrating vacuum distillation with atmospheric chlorination reaction for flexible production of tetrachloroethane and pentachloroethane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n.4., p. 786-794, 2018.

COSTA, A.; ATALA, D.; 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, n. 2, p. 125–137, 2001.

EFE, C.; STRAATHOF, A. J. J.; VAN DER WIELEN, L. A. M. Technical and Economical Feasibility of Production of Ethanol from Sugar Cane and Sugar Cane Bagasse. **B-Basic Internal Report**. Disponível em: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:5f3b7381-0da3-4d26-b334-9b4856ecacda?collection=research>, 2005.

EKBOM, T.; LINDBLOM, M.; BERGLIN, N.; AHLVIK, P. Technical and commercial feasibility study of black liquor gasification with methanol/DME production as motor fuels for automotive uses – BLGMF (Technical report). Nykomb Synergetics AB, Stockholm, 2003.

EZEJI, T. C.; QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P. Production of butanol by clostridium beijerinckii ba101 and in-situ recovery by gas stripping. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 19, n. 6, p. 595–603, 2003.

EZEJI, T. C.; QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P. Acetone butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: Reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, n. 6, p. 653–658, 2004.

EZEJI, T. C.; QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P. Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 220–227, 2007.

GLOBAL PAPER & PULP MILLS. **Market Research Report 2015**. Disponível em: www.ibisworld.com/. Acesso em 05 de abr.2017.

GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A. Technoeconomic analysis of lignocellulosic ethanol. **Biofuels**, v. 101, n. 13, p. 123–148, 2011.

GUNUKULA, S.; KEELING, P.; ANEX, R. Risk advantages of platform technologies for biorenewable chemical production. **Chemical Engineering Research And Design**, v. 107, p. 24-33, 2016.

HARMSSEN, P.; HUIJGEN, W.; LÓPEZ, L.; BAKKER, R. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. **Food and Biobased Research**, n. September, p. 1–49, 2010.

KHAN, F.; AHMAD, S. R.; KRONFLI, E. γ -Radiation Induced Changes in the Physical and Chemical Properties of Lignocellulose. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 2303–2309, 2006.

- KNUTSEN, J. S.; LIBERATORE, M. W. Rheology of high-solids biomass slurries for biorefinery applications. **Journal of Rheology**, v. 53, n. 4, p. 877, 2009.
- LAU, M.; GUNAWAM, C.; BALAN, V.; DALE, B. Comparing the fermentation performance of *Escherichia coli* KO11, *Saccharomyces cerevisiae* 424A (LNH-ST) and *Zymomonas mobilis* AX101 for cellulosic ethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, p. 1–10, 2010.
- LEE, S.; PARK, J.; JANG, S.; NIELSEN, L.; KIM, J.; JUNG, K. Fermentative butanol production by clostridia. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 209–228, 2008.
- LIU, G.; WEI, W.; JIN, W. Pervaporation Membranes for Biobutanol Production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 4, p. 546–560, 2014.
- LUO, J.; FANG, Z.; SMITH, R. L. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 41, p. 56–93, 2014.
- MANSOORNEJAD, B.; CHAMBOST, V.; STUART, P. Integrating product portfolio design and supply chain design for the forest biorefinery. **Computers and Chemical Engineering**, v. 34, n. 9, p. 1497–1506, 2010.
- MARIANO, A.; KESHTKAR, M.; ATALA, D.; MAUGERI, F.; WOLF, M.; MACIEL, R.; STUART, P. Energy requirements for butanol recovery using the flash fermentation technology. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2347–2355, 2011a.
- MARIANO, A.; QURESHI, N.; MACIEL, R.; EZEJI, T. Bioproduction of butanol in bioreactors: New insights from simultaneous *in situ* butanol recovery to eliminate product toxicity. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 108, n. 8, p. 1757–1765, 2011b.
- MARIANO, A.; QURESHI, N.; MACIEL, R.; EZEJI, T. Assessment of *in situ* butanol recovery by vacuum during acetone butanol ethanol (ABE) fermentation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 3, p. 334–340, 2012.
- MARIANO, A. P. How brazilian pulp mills will look like in the future? **O Papel**, v. 76, n. June, p. 55–61, 2015.
- MARIANO, A. P.; FILHO, R. M. Improvements in Biobutanol Fermentation and Their Impacts on Distillation Energy Consumption and Wastewater Generation. **Bioenergy Research**, v. 5, n. 2, p. 504–514, 2012.
- MARIANO, A.; DE ANGELIS, D.; MAUGERI, F.; ATALA, D.; WOLF, M.; MACIEL, R. An Alternative Process for Butanol Production: Continuous Flash Fermentation. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 3, n. 1, p. 1934–2659, 2008.
- MARKETS AND MARKETS. Disponível em:
<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/n-butanol.asp/>. Acesso em: 05 de abr.2017.
- MARTIN-SAMPEDRO, R.; REVILLA, E.; VILLAR, J.; EUGENIO, M. Enhancement of enzymatic saccharification of *Eucalyptus globulus*: Steam explosion versus steam treatment.

Bioresource Technology, v. 167, p. 186–191, 2014.

MARTÍN-SAMPEDRO, R.; EUGENIO, M.; GARCÍA, J.; LOPEZ, F.; VILLAR, J.; DIAZ, M. Steam explosion and enzymatic pre-treatments as an approach to improve the enzymatic hydrolysis of *Eucalyptus globulus*. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 97–106, 2012.

MATCHE. Disponível em: <http://www.matche.com/>. Acesso em 02 de mar.2017.

MICHELS, J. Pilotprojekt “Lignocellulose-Bioraffinerie” Gemeinsamer Schlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben. 2009.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Disponível em:

<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/etanol-comercio-exterior-brasileiro/importacoes-brasileiras-de-etanol-por-pais-2016.pdf/>. Acesso em 05 de abr.2017.

MUSSATTO, S.; DRAGONE, G.; GUIMARÃES, P.; SILVA, J.; CARNEIRO, L.; ROBERTO, I.; VICENTE, A.; DOMINGUES, L.; TEIXEIRA, J. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 6, p. 817–830, 2010.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes : a review. **Bioresource Technology**, v. 93, p. 1–10, 2004.

MYBURG, A. A. et al. The genome of *Eucalyptus grandis*. **Nature**, v. 510, n. 7505, p. 356–362, 2014.

NITZSCHE, R.; BUDZINSKI, M.; GRÖNGRÖFT, A. Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 928–939, 2016.

NREL. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. **Renewable Energy**, v. 303, n. May, p. 147, 2011.

OUTRAM, V.; LALANDER, C.; LEE, J.; DAVIES, E.; HARVEY, A.. A comparison of the energy use of *in situ* product recovery techniques for the Acetone Butanol Ethanol fermentation. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 590–600, 2016.

OUTRAM, V.; LALANDER, C.; LEE, J.; DAVIES, E.; HARVEY, A. Applied *In Situ* Product Recovery in ABE Fermentation. **Biotechnology Progress**, v. 33, n. 3, p. 563-579, 2017.

PAN, X.; GILKES, N.; KADLA, J.; PYE, K.; SAKA, S.; GREGG, D.; EHARA, K.; XIE, D.; LAM, D.; SADDLER, J. Bioconversion of Hybrid Poplar to Ethanol and Co-Products Using an Organosolv Fractionation Process: Optimization of Process Yields. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 94, n. 5, p. 851-861, 2006.

QURESHI, N.; MADDIX, I. S. Reduction in Butanol Inhibition by Perstraction. **Food and Bioproducts Processing**, v. 83, n. 1, p. 43–52, 2005.

- QURESHI, N.; MADDOX, I. S.; FRIEDL, A. Application of Continuous Substrate Feeding to the ABE Fermentation: Relief of Product Inhibition Using Extraction, Perstraction, Stripping, and Pervaporation. **Biotechnology Progress**, v. 8, n. 5, p. 382–390, 1992.
- RODIONOVA, M.; POUDYAL, R.; TIWARI, I.; VOLOSHIN, R.; ZHARMUKHAMEDOV, S.; NAM, H.; ZAYADAN, B.; BRUCE, B.; HOU, H.; ALLAKHVERDIEV, S. Biofuel production: Challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8450–8461, 2017.
- ROFFLER, S. R.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. *In situ* recovery of fermentation products. **Trends in Biotechnology**, v. 2, n. 5, p. 129–136, 1984.
- ROMANÍ, A.; GARROTE, G.; LÓPEZ, F.; PARAJÓ, J. Eucalyptus globulus wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 5896–5904, 2011.
- ROMANÍ, A.; RUIZ, H.; TEIXEIRA, J.; DOMINGUES, L. Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: An integrated and intensified approach. **Renewable Energy**, v. 95, p. 1–9, 2016.
- ROMERO, I.; MOYA, M.; SÁNCHEZ, S.; RUIZ, E.; CASTRO, E.; BRAVO, V. Ethanol fermentation of phosphoric acid hydrolysates from olive tree pruning. **Industrial Crops and Products**, v. 25, p. 160–168, 2007.
- SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.
- SINDHU, R.; BINOD, P.; PANDEY, A. Bioresource Technology Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 76–82, 2016.
- SRIDAR, V. Microwave radiation as a catalyst for chemical reactions. **Current Science**, v. 74, n. 5, p. 446–450, 1998.
- STICKEL, J.; KNUTSEN, J.; LIBERATORE, M.; LUU, W.; BOUSFIELD, D.; KLINGENBERG, D.; SCOTT, C.; ROOT, T.; EHRHARDT, M.; MONZ, T. Rheology measurements of a biomass slurry: an inter-laboratory study. **Rheologica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1005–1015, 2009.
- SUGAR ENGINEERS. Disponível em: <http://www.sugartech.co.za>. Acesso em 07 de mar. 2017.
- SUKUMARAN, R.; GOTTUMUKKALA, L.; RAJASREE, K.; ALEX, D.; PANDEY, A. Chapter 25- Butanol fuel from biomass: Revisiting abe fermentation. 1. ed. **Biofuels - Alternative Feedstocks and Conversion Processes**, Elsevier Inc., p. 571-586, 2011.
- SUN, Y., XU, J.; XU, F.; SUN, R. Structural comparison and enhanced enzymatic hydrolysis of eucalyptus cellulose via pretreatment with different ionic liquids and catalysts. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 5–6, p. 844–852, 2013.
- SUNDAR, S.; BERGEY, N.; SALAMANCA-CARDONA, L.; STIPANOVIC, A.; DRISCOLL,

- M. Electron beam pretreatment of switchgrass to enhance enzymatic hydrolysis to produce sugars for biofuels. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 195–201, 2014.
- TAO, L.; HE, X.; TAN, E.; ZHANG, M.; ADEN, A. Comparative techno-economic analysis and reviews of n-butanol production from corn grain and corn stover. **Biofuels Bioprod. Biorefin.** v.8, n.3, p. 342–361, 2013.
- THE BRAZIL BUSINESS. **Paper and Pulp Industry in Brazil**. Disponível em: <http://thebrazilbusiness.com/article/paper-and-pulp-industry-in-brazil/>. Acesso em 05 de abr.2017.
- VANE, L. M. Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, p. 553–588, 2008.
- VASCONCELOS, J. N. DE. Ethanol Fermentation. **Sugarcane, Agricultural Production, Bioenergy and Ethanol**, v. XXVII, p. 308–315, 2015.
- WHEALS, A.; BASSO, L.; ALVES, D.; AMORIM, H. Fuel ethanol after 25 years. **Trends in Biotechnology**, v. 17, n. 12, p. 482–487, 1999.
- WU, H.; CHEN, X.; LIU, G.; JIANG, M.; GUO, T.; JIN, W.; WEI, P.; ZHU, D. Acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation using *Clostridium acetobutylicum* XY16 and *in situ* recovery by PDMS/ceramic composite membrane. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 35, n. 7, p. 1057–1065, 2012.
- WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M.; LEE, Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 18, p. 1959–1966, 2005.
- YANG, X.; TSAI, G. J.; TSAO, G. T. Enhancement of *in situ* adsorption on the acetone-butanol fermentation by *Clostridium acetobutylicum*. **Separations Technology**, v. 4, n. 2, p. 81–92, 1994.
- YU, Q.; ZHUANG, X.; YUAN, Z.; WANG, Q.; QI, W.; WANG, W.; ZHANG, Y.; XU, J.; XU, H. Two-step liquid hot water pretreatment of *Eucalyptus grandis* to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4895–4899, 2010.
- YUN, C.; KIM, Y.; PARK, J.; PARK, S. Optical procurement and operational planning for risk management of an integrated biorefinery process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n.9, p. 1184-1190, 2009.
- ZHAO, X.; ZI, L.; BAI, F.; LIN, H.; HAO, X.; YUE, G.; HO, N. Bioethanol from Lignocellulosic Biomass. **Advances in biochemical engineering/biotechnology**, v. 128, p. 25–51, 2012.
- ZHENG, J.; TASHIRO, Y.; WANG, Q.; SAKAI, K.; SONOMOTO, K. Feasibility of acetone-butanol-ethanol fermentation from eucalyptus hydrolysate without nutrients supplementation. **Applied Energy**, v. 140, p. 113–119, 2015.