

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Lucas Vilas Boas

**SÍNTESE DE PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE LÍQUIDO  
IÔNICO UTILIZADO NO PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA PARA  
PRODUÇÃO DE ETANOL 2G**

Campinas  
2018

Lucas Vilas Boas

**Síntese de processo para a recuperação de líquido iônico utilizado no pré-tratamento da biomassa para produção de etanol 2G**

**Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Fazzio Martins Martinez**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELO ALUNO LUCAS  
VILAS BOAS E ORIENTADA PELA  
PROFA. DRA. PATRÍCIA FAZZIO  
MARTINS MARTINEZ

---

Pra. Dra. Patrícia Fazzio Martinz Martinez

Campinas  
2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 131710/2016-8

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

Vilas Boas, Lucas, 1992-  
V71s      Síntese de processo para a recuperação de líquido iônico utilizado no pré-tratamento da biomassa para produção de etanol 2G / Lucas Vilas Boas. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Patrícia Fazzio Martins Martinez.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Pré-tratamento. 2. Líquidos iônicos. 3. Síntese de processos. I. Martinez, Patrícia Fazzio Martins, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Process synthesis for recovery of ionic liquid used in the pretreatment of biomass

**Palavras-chave em inglês:**

Pretreatment

Ionic liquids

Process synthesis

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Patrícia Fazzio Martins Martinez

Newton Libânio Ferreira

Elenise Bannwart de Moraes Torres

**Data de defesa:** 30-08-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Lucas Vilas Boas e aprovada em 30 de agosto de 2018  
pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Profa. Dra. Patrícia Fazzio Martins Martinez - Orientador

---

Dr. Newton Libânio Ferreira

---

Dra. Elenise Bannwart de Moraes Torres

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno

## Agradecimentos

Aos meus pais, Marcelo e Teresinha, por me apoiarem e encorajarem não só na decisão de realizar o mestrado, mas também em continuá-lo e finalizá-lo dizendo “*Cara, bola pra frente e acaba isso*” ou “*Ânimo! Agora falta pouco!*”. À minha avó, *dona Santa*, e ao meu irmão, Iuri, pelo carinho e incentivo.

À Elizabeth, cuja compreensão, companheirismo e suporte, apesar da distância, foram fundamentais para transpor os desafios deparados ao longo desse trabalho. E aos seus “*Calma, está terminando, você vai conseguir!*”, que foram muito consoladores.

Ao Vitor, *Jiraya, Pierry, Morno* e Renaud por me escutar, aconselhar e ajudar sempre que necessário.

Ao Victor, Ivander, Rafael e Lucas por tornarem o ambiente da Unicamp mais agradável, compartilhando risadas, desabafos e cafés de integração na Faculdade de Engenharia de Alimentos.

À professora doutora Patrícia Fazzio Martins Martinez pela orientação e por possibilitar a realização de dois estágios docentes, experiências que agregaram muito à minha formação. Além disso, sua atenção e preocupação não apenas com o desenvolvimento dessa dissertação, mas também com meu lado pessoal, demonstradas em perguntas como “*Lucas, vi você meio cabisbaixo esses dias, você está bem?*”, me deram motivação diante das dificuldades.

Ao professor doutor Roger Josef Zemp e à pesquisadora doutora Sarita Cândida Rabelo por comporem minha banca de exame de qualificação, dedicando tempo e fornecendo informações e sugestões muito relevantes a esse projeto. Ao professor Newton Libanio Ferreira pela ajuda, dica e ensinamentos concedidos – com paciência e atenção, sempre que necessitados – além, também, de fazer parte da banca do meu exame de qualificação.

Aos meus professores da graduação na FEI pela minha formação profissional. Em especial, ao professor doutor Luís Fernando Novazzi pelos ensinamentos e apoio, além da orientação no trabalho de conclusão de curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro, sem o qual a execução desse trabalho seria mais complicada.

Por fim, a todos os que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho, meu sincero muito obrigado.

*“There is no decision that we can make  
that doesn't come with some sort of  
balance or sacrifice.”*

**Simon Sinek**

*“I have not failed. I've just found 10000  
ways that won't work.”*

**Thomas Alva Edison**

## RESUMO

Pesquisas acerca dos biocombustíveis vêm se intensificando, visto que esses representam uma alternativa sustentável aos oriundos de petróleo. Dentro desta classe, o etanol de segunda geração é considerado uma opção atraente para compor a futura matriz energética. Dessa forma, por ser um dos gargalos da produção em larga escala desse biocombustível, a etapa de pré-tratamento da biomassa recebe grande foco de estudo. Dentre os métodos aplicados para sua condução, a dissolução da biomassa em líquidos iônicos é uma possibilidade emergente e promissora, embora o alto custo desses solventes seja um fator que ameasse sua aplicação industrial. Assim, o desenvolvimento, a síntese e a avaliação de processos de regeneração de líquidos iônicos são essenciais para verificar a viabilidade de aplicação dessa tecnologia. No presente trabalho estudou-se 4 diferentes fluxogramas de processo para a recuperação do acetato de 1-etil-3-metilimidazólio empregado no processo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar. No primeiro fluxograma, os componentes da mistura, composta pelo líquido iônico e os demais solventes utilizados, foram separados por meio de flash; no segundo, por meio de destilação e flash; no terceiro, os demais solventes utilizados foram recuperados logo após sua utilização, por meio de flash; no último, com estratégia análoga ao anterior, por meio de flash e pervaporação. Os fluxogramas propostos foram simulados no Aspen Plus, a fim de calcular a demanda energética de cada, bem como a pureza do solvente recuperado, variáveis que serviram de base de comparação para determinar o processo mais eficiente. As propriedades físico-químicas e termodinâmicas utilizadas para a inserção do líquido iônico e dos componentes da biomassa no simulador foram extraídas, respectivamente, de trabalhos publicados e do banco de dados criado pelo *NREL*. A baixa concentração de biomassa praticada no pré-tratamento ocasiona uma elevada vazão do solvente, cerca de 40,20 kg de líquido iônico/kg de bagaço. Nos fluxogramas avaliados, as recuperações globais do acetato de 1-etil-3-metilimidazólio foram na faixa de 93 – 94%, sendo as perdas decorrentes das etapas de filtração. Devido ao seu menor consumo energético, 42,6 MJ/kg<sub>biomassa seca</sub>, o fluxograma 4 se apresentou o mais atrativo.

**Palavras chaves:** etanol de segunda geração, pré-tratamento, líquidos iônicos, síntese de processos

## ABSTRACT

Researches on biofuels have been intensified once they represent a sustainable alternative to fossil fuels. In that class, the second-generation ethanol is considered an attractive option to compose the future energy matrix. For that reason, biomass pretreatment has been extensively studied as being one of the bottlenecks in the industrial-scale production of this biofuel. Among the several methods that can be applied to this stage, biomass dissolution in ionic liquids is an emerging and promising one. However, the high cost of these solvents is a factor that threatens industrial application. For that reason, development and appraisal of processes to regenerate ionic liquids are essential for making this technology practicable. In this work, 4 different process flowsheets for recovery of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate employed in the pretreatment of sugarcane bagasse were studied. In the first flowsheet, a flash drum was used for separating the components of the mixture composed of ionic liquid and other solvents; in the second, a distillation column and a flash drum; In the third, a flash drum was used for recovering each solvent, with the exception of the ionic liquid, immediately after its utilization; In the last, a flash drum and a pervaporation unit, following the strategy of the former. The energy demand and purity of the recovered solvent of each flowsheet were evaluated in order to define the most feasible one, by simulation in Aspen Plus. Physicochemical and thermodynamic properties necessary to define the ionic liquid and the biomass components in the simulation were extracted from, respectively, published works and the databank developed by NREL. The low biomass loading during pretreatment demands a large flow of solvent, about 40.20 kg of ionic liquid/kg of bagasse. Global recoveries of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate achieved by the evaluated flowsheets were around 93 – 94%, the losses occur at filtration stages. Due to its lowest energy consumption, 42.6 MJ/kg<sub>dry biomass</sub>, the fourth flowsheet was found to be the most attractive one.

**Keywords:** second-generation ethanol, pretreatment, ionic liquids, process synthesis



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 4.1</b> – Correntes materiais envolvidas na dissolução .....	36
<b>Figura 4.2</b> – Representação da dissolução no Aspen Plus.....	36
<b>Figura 4.3</b> – Processo de fracionamento do bagaço .....	39
<b>Figura 4.4</b> – Representação do fracionamento no Aspen Plus .....	39
<b>Figura 4.5</b> – Recuperação por Flash .....	46
<b>Figura 4.6</b> – Recuperação por destilação e Flash .....	46
<b>Figura 4.7</b> – Recuperação individual por Flash.....	46
<b>Figura 4.8</b> – Recuperação individual por Flash e Pervaporação .....	47
<b>Figura 4.9</b> – Alteração do método de cálculo da entalpia molar do componente puro no estado líquido.....	52
<b>Figura 5.1</b> – Fórmula estrutural do: (a) [emim][OAc], (b) [emim][MeSO <sub>4</sub> ] e (c) [emim][EtSO <sub>4</sub> ] .....	57
<b>Figura 7.1</b> – Influência das condições de operação do flash na recuperação de etanol .....	69
<b>Figura 7.2</b> – Influência das condições de operação do flash na fração mássica do etanol recuperado .....	70
<b>Figura 7.3</b> – Despesas com utilidades e reposição de etanol em função de sua fração de recuperação.....	73
<b>Figura 7.4</b> – Número mínimo de estágios ( $N_{Tmín}$ ) e fração mássica de etanol ( $w_{etanol}$ ) no destilado para diferentes recuperações de água .....	73
<b>Figura 7.5</b> – Investigação do azeótropo etanol-água a 0,33 atm .....	74
<b>Figura 7.6</b> – Influência do número de pratos reais na carga térmica (QT) e razão de refluxo .....	75
<b>Figura 7.7</b> – Economia energética em relação ao número de estágios mínimo .....	77
<b>Figura 7.8</b> – Carga térmica da coluna e fração mássica de etanol no destilado em função do prato de alimentação.....	77
<b>Figura 7.9</b> – Perfil de composição do etanol para diferentes estágios de alimentação: (a) 42, (b) 43, (c) 44, (d) 45, (e) 46 e (f) 47 .....	78
<b>Figura 7.10</b> – Exemplo de flash três efeitos, como simulado no Aspen Plus.....	80
<b>Figura 7.11</b> – Fluxograma 2 .....	82
<b>Figura 7.12</b> – Impacto da temperatura e pressão do vaso Flash na recuperação do etanol .....	84
<b>Figura 7.13</b> – Influência das condições de operação do flash na fração mássica do etanol recuperado .....	84
<b>Figura 7.14</b> – Fluxograma 3 .....	86

<b>Figura 7.15</b> – Fluxograma 4 .....	90
<b>Figura I.1</b> – Diagrama de fase etanol-água .....	117

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1</b> – Composição do bagaço de cana .....	35
<b>Tabela 4.2</b> – Condições de operação da dissolução.....	38
<b>Tabela 4.3</b> – Dissolução do bagaço de cana-de-açúcar no [emim][OAc] .....	40
<b>Tabela 4.4</b> – Composição da matéria-prima não tratada e do material precipitado .....	41
<b>Tabela 4.5</b> – Massa dos constituintes na biomassa não tratada e no material precipitado .....	42
<b>Tabela 4.6</b> – Composição do material dissolvido e do material não dissolvido .....	43
<b>Tabela 4.7</b> – Composição do material dissolvido e recuperado e do material não recuperado .....	43
<b>Tabela 4.8</b> – Solubilidade dos componentes da biomassa no sistema água-[emim][OAc] .....	44
<b>Tabela 4.9</b> – Solubilidade da celulose, hemicelulose e lignina no sistema etanol-[emim][OAc] .....	44
<b>Tabela 4.10</b> – Dados de ELV para o sistema água-etanol-[emim][OAc] a 100 kPa .....	48
<b>Tabela 4.11</b> – Dados de ELV convertidos .....	49
<b>Tabela 4.12</b> – Propriedades físicas escalares do [emim][OAc] .....	50
<b>Tabela 4.13</b> – Parâmetro DNLTMLPO .....	51
<b>Tabela 4.14</b> – Exemplos de pressão de vapor de líquidos iônicos.....	53
<b>Tabela 4.15</b> – Parâmetros PLXANT.....	54
<b>Tabela 4.16</b> – Parâmetros CPLIKC .....	54
<b>Tabela 4.17</b> – Parâmetros DHVLDP .....	55
<b>Tabela 5.1</b> – RMSE em função do volume molecular e área estrutural .....	57
<b>Tabela 5.2</b> – RMSE para regressão com modelo NRTL .....	58
<b>Tabela 5.3</b> – Parâmetros regredidos com modelo NRTL .....	58
<b>Tabela 5.4</b> – Desvios padrão dos parâmetros regredidos com o modelo NRTL .....	59
<b>Tabela 5.5</b> – Parâmetros presentes em Ge et al. (2008) para o modelo NRTL .....	60
<b>Tabela 5.6</b> – Ponto de bolha para diferentes frações molares da mistura [emim][OAc]-etanol-água.....	61
<b>Tabela 6.1</b> – Composição das correntes de líquido iônico e biomassa.....	63
<b>Tabela 6.2</b> – Composição das correntes de mistura da dissolução, resíduo e líquido iônico com biomassa dissolvida .....	64
<b>Tabela 6.3</b> – Composição das correntes obtidas mediante a adição de etanol .....	66
<b>Tabela 6.4</b> – Composição das correntes obtidas mediante a adição de água.....	67
<b>Tabela 6.5</b> – Composição das correntes obtidas após sequência de micro e ultrafiltração .....	68

<b>Tabela 7.1</b> – Pressão no ponto de bolha para misturas etanol-água a 53°C .....	72
<b>Tabela 7.2</b> – Parâmetros da coluna de destilação .....	79
<b>Tabela 7.3</b> – Consumo energético em função do número de efeitos empregados, separação [emim][OAc]–água.....	81
<b>Tabela 7.4</b> – Composição das correntes de reciclo e make-up .....	82
<b>Tabela 7.5</b> – Consumo de energia nas etapas do processo .....	83
<b>Tabela 7.6</b> – Consumo energético em função do número de efeitos empregados, separação [emim][OAc]–etanol .....	85
<b>Tabela 7.7</b> – Consumo energético em função do número de efeitos empregados, separação [emim][OAc]–água.....	86
<b>Tabela 7.8</b> – Consumo energético e condição operacional dos efeitos, com o reciclo dos solventes .....	87
<b>Tabela 7.9</b> – Composição das correntes de reciclo e make-up .....	87
<b>Tabela 7.10</b> – Consumo de energia nas etapas do processo .....	88
<b>Tabela 7.11</b> – Consumo energético e condição operacional dos efeitos, com o reciclo dos solventes .....	91
<b>Tabela 7.12</b> – Composição das correntes de reciclo e make-up .....	91
<b>Tabela 7.13</b> – Consumo de energia nas etapas do processo .....	92
<b>Tabela 8.1</b> – Recuperação global de [emim][OAc] e demanda energética de cada fluxograma .....	96
<b>Tabela A.1</b> – Parâmetros binários regredidos com r e q do [emim][EtSO <sub>4</sub> ].....	111
<b>Tabela A.2</b> – Dados estimados pelos parâmetros regredidos com r e q do [emim][EtSO <sub>4</sub> ] ..	111
<b>Tabela A.3</b> – Parâmetros binários regredidos com r e q do [emim][MeSO <sub>4</sub> ] .....	112
<b>Tabela A.4</b> – Dados estimados pelos parâmetros regredidos com r e q do [emim][MeSO <sub>4</sub> ] ..	112
<b>Tabela B.1</b> – Dados estimados pelos parâmetros regredidos com modelo NRTL .....	113
<b>Tabela C.1</b> – Razão de refluxo e carga térmica da coluna em função da recuperação de etanol .....	114
<b>Tabela C.2</b> – Parâmetro da equação de calor específico da água .....	115
<b>Tabela C.3</b> – Massa de água de resfriamento, vapor e etanol de reposição em função do seu grau de recuperação .....	115
<b>Tabela C.4</b> – Gastos com água, vapor e reposição de etanol em função do seu grau de recuperação .....	116
<b>Tabela I.1</b> – Dados ELV etanol-água .....	117

## NOMENCLATURA

### ABREVIações E SIGLAS

ALSOC	Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle de Processos
[amim][Cl]	Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio
[bmim][Cl]	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluormetilsulfonil)imida
[bmim][OAc]	Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
CAPEX	<i>Capital expenditure</i>
COCO	<i>CAPE-OPEN to CAPE-OPEN</i>
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COP 21	Vigésima primeira Conferência das Partes
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel for Real Solvent</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel for Real Solvent Segment Activity Coefficient</i>
CPIG	Um dos modelos do Aspen para definir calor específico no estado de gás ideal
CPLIKC	Um dos modelos do Aspen para definir calor específico no estado líquido
[DBUH][C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO <sub>3</sub> ]	Líquido iônico produzido por meio da reação entre 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), butanol e dióxido de carbono
DECHEMA	Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie
DFSC	<i>Differential fast scanning calorimetry</i>
DHVLDP	Um dos modelos do Aspen para definir entalpia de vaporização

[dmim][dmP]	Dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazólio
DMF	Dimetilformamimda
DMI	1,3-Dimetil-2-imidazolidinona
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNLTMLPO	Modelo utilizado pelo NIST para definição da densidade molar no estado líquido
E2G	Etanol de 2 <sup>a</sup> geração
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation, and Optimization</i>
[emim][Cl]	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[emim][MeSO <sub>4</sub> ]	Metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluormetilsulfonil)imida
[emim][OAc]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio
GHS	<i>Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals</i>
[H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH][OAc]	Acetato de 2-hidroxietilamônio
[HNEt <sub>3</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	Hidrogenossulfato de trietilamônio
LI	Líquido iônico
LIA	Líquido iônico aprótico
LIP	Líquido iônico prótico
MD	Material dissolvido
MEA	2-Aminoethanol, monoetanolamina
MPNT	Matéria-prima não tratada

[mebupy][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluorborato de 4-metil-N-butilpiridínio
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
NRTL	<i>Non-random two-liquid model</i>
OPEX	<i>Operational expenditure</i>
PAISS	Plano Conjunto BNDES-Finep de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico
PLXANT	Um dos modelos do Aspen para definir pressão de vapor, utiliza a equação estendida de Antoine
RFS 2	<i>Renewable Fuel Standard 2</i>
RMSE	<i>Root mean square error</i>
TGA	Análise termogravimétrica
[TMGH][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ]	Propanoato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina
UFRGS	Univesidade Federal do Rio Grande do Sul
UNICA	União da Indústria da cana-de-açúcar
UNIQUAC	<i>UNIversal QUAsiChemical</i>

## SÍMBOLOS

### - Gregos

$\alpha_{ij}$	Constante de não aleatoriedade para interações binárias entre os componentes i e j, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
$\beta$	Número total de dados experimentais
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$\theta$	Fração de superfície
$\lambda$	Variável qualquer

$\pi$	Número de parâmetros ajustados
$\rho^{*,l}$	Densidade molar no estado líquido
$\tau_{ij}$	Parâmetro de interação adimensional entre os componentes i e j
$\Phi$	Fração de segmento

### - Latinos

$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$	Parâmetros binários determinados por meio de regressão de dados de ELV ou ELL
$C_p^{*,ig}$	Calor específico no estado de gás ideal
$C_p^{*,l}$	Calor específico no estado líquido
$g_{ij}$	Energia de interação entre os componentes i e j
$G_{ij}$	Parâmetro de interação adimensional entre os componentes i e j
$\Delta H_{vap}$	Entalpia de vaporização
$\dot{m}$	Vazão mássica
$P^{*,l}$	Pressão de vapor
$Q$	Quantidade de energia
$q$	Área superficial molecular de van der Waals
$q'$	Área superficial modificada
$r$	volume molecular de van der Waals
$R$	Constante universal dos gases
$T$	Temperatura
$x$	Fração molar na fase líquida
$x'$	Fração molar na fase líquida em uma base livre de líquido iônico
$w$	Fração mássica
$y$	Fração molar na fase vapor



z                      Número de coordenação

**- Subescritos**

c                      Crítica

est                    Denota valor estimado

exp                   Denota valor experimental

i                      Componente i

k                      Grupo k

j                      Componente j

m                      Grupo m

r                      Reduzida

---

## SUMÁRIO

---

RESUMO.....	10
ABSTRACT .....	11
LISTA DE FIGURAS .....	12
LISTA DE TABELAS.....	14
NOMENCLATURA.....	16
1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVO.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com líquidos iônicos .....	24
3.2. Simulação de processos .....	28
4. METODOLOGIA .....	32
4.1. Seleção do simulador de processos.....	32
4.2. Seleção do líquido iônico .....	33
4.3. Seleção da biomassa .....	34
4.4. Pré-tratamento da biomassa.....	35
4.4.1. Dissolução .....	35
4.4.1.1. Condições de operação da dissolução .....	37
4.4.2. Fracionamento .....	38
4.4.3. Balanço de massa do pré-tratamento .....	40
4.5. Separação dos solventes .....	45
4.6. Modelo termodinâmico .....	47
4.7. Inserção dos Componentes no Aspen Plus .....	49
4.7.1. Biomassa .....	49
4.7.2. Líquido Iônico .....	50
4.7.2.1. Propriedades escalares .....	50
4.7.2.2. Propriedades função da temperatura .....	51
4.7.2.2.1. Densidade molar no estado líquido .....	51
4.7.2.2.2. Calor específico no estado de gás ideal .....	51
4.7.2.2.3. Pressão de Vapor .....	52
4.7.2.2.4. Calor específico no estado líquido .....	54

4.7.2.2.5. Entalpia de Vaporização .....	54
5. AVALIAÇÃO DOS MODELOS TERMODINÂMICOS .....	56
5.1. UNIQUAC .....	56
5.2. NRTL .....	58
6. DISSOLUÇÃO E FRACIONAMENTO DA BIOMASSA.....	63
6.1. Dissolução .....	63
6.2. Fracionamento da biomassa.....	65
7. AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DOS SOLVENTES.....	69
7.1. Fluxograma 1 – Separação da mistura [emim][OAc]-Etanol-Água por Vaso Flash .....	69
7.2. Fluxograma 2 – Separação da mistura [emim][OAc]-Etanol-Água por destilação .....	71
7.3. Fluxograma 3 – Separação individual por Flash .....	83
7.4. Fluxograma 4 – Separação individual por Flash e pervaporação .....	89
8. CONCLUSÃO .....	95
9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99
APÊNDICE A.....	111
APÊNDICE B.....	113
APÊNDICE C.....	114
ANEXO I.....	117

## 1. INTRODUÇÃO

A precaução com o futuro esgotamento das fontes fósseis junto com acordos internacionais de mudanças climáticas, como o efetuado na COP 21, estão proporcionando uma intensificação nas pesquisas por fontes alternativas de energia, muitas delas acerca dos biocombustíveis, como o bioetanol e o biodiesel.

O bioetanol, em especial o etanol de 2ª geração, também conhecido como etanol celulósico é apontado como alternativa promissora para suprir a futura demanda energética (SANTOS et al., 2011). Em alguns países como Itália, China, EUA e Brasil esse biocombustível já atingiu o estágio de plantas comerciais. Nos EUA, o desenvolvimento e aplicação de diversas políticas públicas como *RFS 2*, bem como investimento em P&D foram os fatores primordiais para alcançar o nível comercial (MILANEZ et al., 2015).

Já o Brasil, devido aos projetos estimulados pelo PAISS, possui hoje uma capacidade instalada de E2G de 140 milhões de litros por ano, aproximadamente (MILANEZ et al., 2015). Embora as condições necessárias para o assentamento dessa capacidade, redução de custos de capital e produção, dependem de estímulos em P&D e aprimoramento de processos (FILHO, 2015).

O E2G é obtido a partir da biomassa lignocelulósica, fonte de energia renovável mais abundante do planeta, que é constituída basicamente de dois biopolímeros, celulose (40 – 55%), hemicelulose (20 – 30%) e uma macromolécula, lignina (15 – 20%) (BADGUJAR e BHANAGE, 2015). Esse tipo de biomassa tem como fontes plantas não comestíveis, como arbustos e gramas, além de diferentes resíduos agrícolas, como o bagaço da cana-de-açúcar, palha de trigo, de milho e de arroz, dentre outros, variando de acordo com a disponibilidade regional (JUNQUEIRA et al., 2012). Quando comparado com o etanol de 1ª geração, o etanol lignocelulósico apresenta diversas vantagens, dentre elas o fato de não competir com a produção de alimentos e de apresentar uma matéria-prima de menor custo (DIAS et al., 2012).

Uma vez que a biomassa lignocelulósica não apresenta açúcares fermentescíveis em sua composição, como glicose e xilose, a sua bioconversão necessita de quatro processos. No primeiro, o pré-tratamento da biomassa, ocorre a diminuição da recalcitrância do material lignocelulósico – em outras palavras, diminuir a resistência da parede celular da biomassa à desconstrução por rotas químicas, enzimáticas e/ou microbianas (DEMARTINI et al., 2013) –, adequando as propriedades da matéria-prima para a hidrólise (WEERACHANCHAI e LEE, 2014). No processo de hidrólise, polissacarídeos são convertidos em monossacarídeos, sendo

esses submetidos à fermentação. Assim, ao término da fermentação, o etanol resultante é encaminhado para os estágios de separação e purificação (JUNQUEIRA et al., 2012).

Apesar de assumir o ponto de plantas comerciais, a produção efetiva do E2G ainda está muito abaixo da capacidade instalada (BOSSLE, 2016). Um dos gargalos da produção em larga escala é o pré-tratamento da matéria-prima, pois, além de ser a etapa mais onerosa em termos de CAPEX, a tecnologia empregada impacta diretamente na eficiência dessa e dos passos subsequentes (MOSIER et al., 2005).

Moagem por bolas ou compressão, explosão a vapor, reação com ácido diluído, ou base forte, além do processo Organosolv e reação com soluções de amônia são exemplos de técnicas para condução do pré-tratamento. Porém, devido a certos inconvenientes desses métodos, tais como elevado consumo energético, condições severas de processo e redução insuficiente da recalcitrância da matéria-prima, esses não estão consolidados, assim, processos alternativos estão emergindo (SHILL et al., 2011).

Atualmente, muito tem se estudado sobre a utilização de líquido iônico como solvente, na etapa pré-tratamento da biomassa (MÄKI-ARVELA et al., 2010; AGBOR et al., 2011; TADESSE e LUQUE, 2011; PARTHASARATHI et al., 2015; REIS et al., 2017; MAHMOOD et al., 2017). Esse grande foco se deve ao fato de se mostrarem eficientes na extração de lignina e atenuação da recalcitrância de diversos substratos (SUN et al., 2009).

Os líquidos iônicos são sais, onde o cátion é normalmente uma cadeia orgânica e o ânion constituído de um componente inorgânico ou orgânico, que estão no estado líquido a temperaturas inferiores a 100°C (BRANDT et al., 2013). Mesmo possuindo diversas propriedades atraentes como alta condutividade iônica, boa estabilidade térmica, reciclabilidade, entre outras, a característica mais relevante desses solventes é a baixíssima volatilidade, permitindo sua regeneração por uma simples destilação à vácuo (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010).

Dado a ampla diversidade de cátions e ânions que podem ser combinados, ou modificados, com o intuito de sintetizar diferentes LI, esses são normalmente chamados de “*designer solvents*” (FREEMANTLE, 1998, apud RIVA et al., 2016). Essa classe de solventes pode ser subdividida em líquidos iônicos próticos (LIP) e apróticos (LIA). Na primeira subclasse estão presentes os LI obtidos por meio de reações de neutralização entre certos ácidos e bases de Brønsted, sendo os demais líquidos iônicos classificados, por convenção, como apróticos (GREAVES; DRUMMOND, 2015). Com relação ao estudo da aplicação dessas subclasses no pré-tratamento de biomassa, a literatura é composta principalmente de trabalhos

conduzidos com líquidos iônicos apróticos, apenas algumas pesquisas recentes avaliaram o uso dos LIP (ROCHA et al., 2017).

Embora os LIA apresentem resultados promissores no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, o seu alto valor comercial é um dos fatores que dificulta sua aplicação em escala industrial (ELGHARBAWY et al., 2016). Assim, a condução de estudos para desenvolver processos de regeneração desse solvente, que possibilitem sua reutilização por diversos ciclos, sem alterar significativamente sua performance, é essencial para tornar factível o emprego dessa tecnologia. Dessa forma, o objetivo deste projeto é desenvolver o projeto conceitual de uma unidade para recuperação de líquido iônico utilizado na dissolução da biomassa lignocelulósica, por meio de um simulador de processos.

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo realizar a síntese do processo de recuperação e purificação de um líquido iônico aprótico, empregado no processo de dissolução de biomassa lignocelulósica, por meio de simulação.

A fim de atender o propósito final, esse trabalho possui os seguintes objetivos específicos.

- Avaliar os diferentes métodos de precipitação de biomassa dissolvida em líquido iônico através de levantamento bibliográfico;
- Avaliar os principais processos de regeneração de LI através de levantamento bibliográfico;
- Definir o pacote termodinâmico mais adequado para modelar o sistema em estudo;
- Avaliar diferentes fluxogramas de processo para separação e purificação do LI, com base no gasto de energia e pureza do líquido iônico recuperado;
- Analisar as condições de operação dos fluxogramas propostos.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nessa seção são apresentados trabalhos de simulações de processos com líquidos iônicos, bem como pesquisas que apontam os desafios e as problemáticas do tema abordado.

#### **3.1. PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA COM LÍQUIDOS IÔNICOS**

No que se refere ao pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com líquidos iônicos, Badgujar e Bhanage (2015) realizaram uma revisão desse processo, descrevendo a influência de diversos parâmetros de processo e das propriedades físico-químicas do LI. Dentre os parâmetros estudados, verificou-se que quanto maior a temperatura maior a dissolução de celulose, normalmente entre 40 – 160°C, porém deve-se atentar a decomposição do líquido iônico; e que, o contato prolongado da biomassa, com o LI, auxilia no transporte de massa e difusão. As partículas de biomassa devem ser pequenas (0,1 – 5 mm) a fim de auxiliar a difusão do LI, dado a maior área de contato, embora a fonte de biomassa também exerça influência. Além disso, a quantidade de umidade na biomassa e no LI devem ser controladas, dado que a presença de água promove um impacto negativo no processo. No que tange a quantidade de biomassa alimentada, a maioria dos pesquisadores trabalham com uma concentração de sólidos no líquido iônico entre 5% a 8%, em massa. Com relação às propriedades do líquido iônico, observa-se que ânions como acetato e cloreto apresentam uma capacidade superior de solubilizar celulose, que os demais ânions. Já pequenos cátions aromáticos N-heterocíclicos e curtas ramificações alquilas aumentam a dissolução do material lignocelulósico. Em relação à viscosidade do LI, quanto menor essa propriedade, maior a solubilidade de celulose, sendo que a viscosidade é orientada principalmente pelo ânion e pela ramificação do cátion. Por fim, os autores apontam que o desenvolvimento de processos que promovam uma boa separação e purificação do líquido iônico, permitindo assim sua reciclagem, é de fundamental importância para sua aplicação industrial.

Assim como Badgujar e Bhanage (2015), Brandt et al. (2013) realizaram uma revisão sobre o processo de dissolução de material lignocelulósico em líquidos iônicos. Em seu trabalho, Brandt e colaboradores descreveram os principais componentes da matéria-prima, hemicelulose, celulose e lignina, bem como a solubilidade dos dois últimos de forma isolada, em líquidos iônicos, além da solubilidade da própria biomassa nestes solventes. Dado que a solubilidade dos componentes da biomassa varia de acordo com o líquido iônico empregado,



há duas formas de se conduzir o pré-tratamento. Na técnica mais estudada, chamada de processo de dissolução, toda a biomassa é solubilizada, sendo a celulose isolada posteriormente por meio da adição de um anti-solvente, solvente prótico que – quando misturado ao líquido iônico – compete por interações com o ânion do LI, interferindo sua habilidade de dissolver celulose (MINNICK et al., 2016). Já no segundo método, denominado processo Ionosolv, a lignina e a hemicelulose são parcialmente ou completamente solubilizadas, enquanto a celulose permanece intacta. Quando comparados, o processo de dissolução gera uma celulose com uma menor cristalinidade, o que auxilia no processo subsequente de hidrólise. Além disso, a precipitação da lignina no processo Ionosolv necessita de uma maior quantidade de água que a precipitação de celulose no processo de dissolução. Como conclusão, os autores afirmam que uma modelagem do processo de pré-tratamento com líquidos iônicos é necessária para estimar a demanda energética e custo do processo, a fim de compará-lo com as demais tecnologias empregadas nessa etapa.

Por outro lado, Weerachanchai e Lee (2014) avaliaram a possibilidade do reuso de um líquido iônico aprótico, acetato de 1-etil-3-metilimidazólio e uma mistura de [emim][OAc] e MEA (60/40 % volumétrica) no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. A biomassa tratada foi recuperada através de sua precipitação, pela adição de anti-solvente, uma mistura de água deionizada e acetona (1:1, v/v). A solução sobrenadante, resultante do processo de precipitação, contendo lignina dissolvida, foi evaporada com o intuito de eliminar o anti-solvente. O solvente seco foi submetido a uma secagem a vácuo num forno, para reduzir seu teor de umidade para menos de 10% em massa, antes de ser reutilizado. Com o experimento, observou-se que o aumento da quantidade de lignina e água presentes no solvente, devido sua continua reutilização, promovem grande influência no tratamento da biomassa. Acima da quinta reutilização do LI, a quantidade acumulada de lignina passou a influenciar significativamente no pré-tratamento, prejudicando o rendimento da etapa subsequente de hidrólise enzimática. Logo, o solvente foi regenerado por meio da adição de isopropanol, que promoveu a precipitação de 90% da lignina dissolvida.

Ainda no campo experimental, Sun et al. (2009) analisaram a dissolução de madeira, após moagem branda, no [emim][OAc] e compararam os resultados obtidos com um estudo anterior, no qual fora utilizado o [bmim][Cl]. No trabalho é apontado como diferentes variáveis do processo afetam a dissolução da biomassa escolhida no [emim][OAc] e no [bmim][Cl]. As influências do líquido iônico, tamanho médio das partículas da biomassa, do tipo da madeira e a carga de sólidos, indicada pelos autores estão em concordância com as

apresentadas por Badgujar e Bhanage (2015). Para a recuperação da biomassa dissolvida, após o pré-tratamento conduzido a 110°C e uma concentração de sólidos no líquido iônico de 5%, durante 16h, foi empregada uma solução de acetona e água (1:1, v/v). Com a adição dessa solução obteve-se um precipitado rico em celulose, que no caso do pré-tratamento de pinho amarelo com [emim][OAc], constituído com aproximadamente 60% dos carboidratos presentes na matéria-prima não tratada. Após a separação desse material, a acetona presente na mistura é evaporada, precipitando assim a lignina ainda dissolvida, cerca de um terço da lignina presente no pinho amarelo não tratado. Em sua conclusão, os autores apontam o [emim][OAc] como o melhor solvente para a dissolução de madeira, quando comparado com o [bmim][Cl]. Além disso, também ressaltam que o processo estudado possibilita a precipitação seletiva, relativamente eficiente, dos componentes da biomassa, com uma ligeira ou nenhuma degradação desses, sem a utilização de substâncias tóxicas.

No que diz respeito ao pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com líquidos iônicos apróticos, Karatzos, Edye e Doherty (2012) avaliaram o desempenho do [emim][OAc], [emim][Cl] e [bmim][Cl], para o processo sendo conduzido a 150°C durante 35 minutos. Uma concentração de 5% em massa de bagaço no líquido iônico foi empregada para o [emim][Cl] e o [bmim][Cl]. Já para o [emim][OAc], foi utilizada uma concentração de 2,5%, pois à 5% a mistura resultante, líquido iônico e bagaço, era muito viscosa e de difícil agitação. O bagaço utilizado nos experimentos fora previamente submetido à extração com etanol e água, com o intuito de remover componentes minoritários presentes na biomassa, conhecidos como extrativos. A remoção desses extrativos facilita a caracterização do bagaço, tal como dos materiais obtidos ao longo do pré-tratamento e fracionamento dessa biomassa. Para precipitação parcial da matéria-prima dissolvida foram realizadas três adições de águas distintas, sendo que apenas para a primeira fora reportado um balanço de massa detalhado. Essa primeira incorporação de água, em uma razão mássica de 0,5 água/líquido iônico, resultou em uma recuperação de 48% da matéria-prima inicial para o [emim][Cl], 66% para o [emim][OAc] e 90% para o [bmim][Cl]. No caso do [emim][OAc], o material recuperado era composto de aproximadamente 15,8% de lignina e 68,2% de celulose, apresentando a maior seletividade nesse último componente quando comparado com materiais recuperados do demais líquidos iônicos. Com base nos dados experimentais e em termos de rendimento na hidrólise enzimática, recuperação da matéria-prima e deslignificação, os autores determinaram o [emim][OAc] como o líquido iônico mais adequado para o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.

Em seu trabalho, Castro et al. (2014) reportaram a solubilidade dos principais componentes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina em misturas de [emim][OAc] com etanol, de composições distintas, a 25°C e pressão atmosférica. Essa solubilidade foi medida para cada componente de forma individual, utilizando pó de celulose microcristalina, xilana de faia representando a hemicelulose, sendo ambas obtidas da Sigma-Aldrich, e a lignina de pinho, produzida pelo processo Kraft, doada pela MeadWestvaco. Assim sendo, os valores reportados devem ser afetados em uma situação real, onde essas substâncias estão presentes simultaneamente no sistema. Em posse desses dados de solubilidade, Castro e colaboradores propuseram um processo de fracionamento da biomassa dissolvida no [emim][OAc], por meio de adições consecutivas de etanol. Na primeira precipitação, onde é obtido um material rico em celulose, a quantidade de etanol incorporada à mistura deve ser suficiente para reduzir a fração molar de líquido iônico a 0,8. Esse valor de fração molar contempla apenas o [emim][OAc] e o etanol presentes no sistema. O segundo precipitado, contendo celulose e hemicelulose, é obtido reduzindo-se a fração molar de [emim][OAc] para uma faixa de 0,4 a 0,2. Já para recuperação a lignina dissolvida é proposta sua transformação química em produtos que apresentem uma separação mais fácil, pois para sua precipitação é necessário obter uma composição molar de etanol, no sistema, de no mínimo 0,85. Por fim os autores afirmam, com base nas análises de TGA para misturas de [emim][OAc] e etanol, a diferentes composições, que o líquido iônico pode ser regenerado por meio da evaporação de etanol a temperaturas inferiores a 153,85°C, visto que a partir dessa se inicia a decomposição do [emim][OAc].

Por sua vez, Rocha e colaboradores (2017) investigaram o uso de diferentes líquidos iônicos próticos, no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar. A biomassa dissolvida durante o pré-tratamento, conduzido a 73,3 kPa e diferentes temperaturas, foi regenerada por meio da adição de água ao sistema. Após a separação da biomassa regenerada, a mistura resultante foi submetida a uma destilação a vácuo, 110°C e 733 mbar, a fim de se recuperar o LI por meio da evaporação da água. O  $[H_3N(CH_2)_2OH][OAc]$ , foi o líquido iônico dentre os estudados que apresentou a melhor capacidade de deslignificação e uma conversão de 75,25% da celulose na hidrólise enzimática, para 3,5 h de pré-tratamento a 150°C e uma carga de sólidos de 5% em massa. No trabalho também se avaliou a eficiência do pré-tratamento com o LI reciclado, sendo que para o 1º e 2º reuso não foram observadas reduções na conversão da celulose à glicose, quando comparado com o processo conduzido com líquido iônico fresco. Embora a terceira reutilização tenha apresentado uma redução de 10% na conversão de celulose, em relação ao pré-tratamento com LI fresco. Por fim, Rocha e colaboradores afirmam que o

[H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH][OAc] apresenta potencial para o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar e que a otimização das etapas de recuperação do LI devem aprimorar os resultados obtidos. Além disso, os autores apontam que a produção mais simples e econômica dos líquidos iônicos próticos, quando comparado aos apróticos, auxiliará seu emprego na etapa de pré-tratamento. De acordo com a estimativa de George et al. (2015), o custo de produção do [HNEt<sub>3</sub>][HSO<sub>4</sub>], um exemplo de líquido iônico prótico, será de 1,24 US\$/kg.

### 3.2. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

Em relação ao método de obtenção de bioetanol, Dias (2011) desenvolveu e analisou, por meio de simulação, o processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração, a partir da cana-de-açúcar. O fluxograma proposto foi avaliado inicialmente no simulador SuperPro Designer v. 7.5 e, por último, no Aspen Plus v. 7.1. Dado que nenhum desses simuladores apresentava em seu banco de dados os componentes da matéria-prima lignocelulósica, a autora utilizou a base de propriedades físico-químicas desenvolvida pelo NREL, para inserir os componentes da biomassa. Na simulação do processo de produção do E2G, o material lignocelulósico foi pré-tratado utilizando o método de explosão a vapor, seguido ou não por deslignificação alcalina. Além disso, foram analisados os processos de pré-tratamento por explosão a vapor e com peróxido de hidrogênio, sendo que para o último, a quantidade de catalisador necessária inviabilizaria o processo. Por fim, Dias (2011) aponta que a integração dos processos de produção de etanol de primeira e segunda geração promove ganhos expressivos na produção e rentabilidade do processo.

No que diz respeito à simulação com líquidos iônicos, Ferro et al. (2015) realizaram um estudo conceitual do processo de separação de hidrocarbonetos aromáticos da nafta, utilizando nove líquidos iônicos e mistura desses. A simulação do processo foi realizada nos softwares Aspen Plus e Aspen HYSYS. Já o software COSMO-RS foi utilizado para estimar propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos e especificar o modelo COSMO-SAC para os cálculos termodinâmicos. Em seu artigo, Ferro e colaboradores apontaram dificuldades recorrentes em simulações de processo com líquidos iônicos, como erros severos durante os cálculos do fluxograma e a falta de dados confiáveis de equilíbrio líquido – vapor, calor específico de líquidos iônicos e suas misturas com solventes orgânicos convencionais, entre outras. Assim, dois problemas foram evidenciados para esse tipo de simulação, a inserção do LI no simulador e a escolha do modelo termodinâmico. No que diz respeito a sua adição no simulador, o líquido iônico é comumente inserido como *conventional component* ou

*pseudocomponent*, a grande vantagem de se trabalhar com a segunda alternativa é a necessidade de um menor número de dados experimentais, para que o simulador estime as demais propriedades necessárias. Embora a classe *pseudocomponent* tenha sido desenvolvida para representar frações de petróleo, definidas por ponto de ebulição, massa molar e densidade ou grau API. Em relação aos modelos termodinâmicos, os mais utilizados para a representação de sistemas contendo líquidos iônicos são os que se baseiam nos coeficientes de atividades, NRTL e UNIQUAC. Porém, a estimativa dos parâmetros de interação binária depende da regressão de dados experimentais de equilíbrio, escassos para o sistema estudado pelo autor, motivo pelo qual usaram o COSMO-RS.

Assim como Ferro e colaboradores, Riva et al. (2016) estudaram o processo de separação de hidrocarbonetos aromáticos presentes em nafta, utilizando extração com líquido iônico, no caso, o [mebupy][BF<sub>4</sub>]. Nesse estudo foram analisados três fluxogramas de processos diferentes. Para a simulação do processo utilizaram-se os softwares Aspen Plus v. 8.8 e COSMO-RS. Na primeira configuração, a corrente de extrato, contendo o LI e componentes aromáticos, é condicionada num trocador de calor e em seguida o LI é regenerado, numa coluna de destilação a vácuo. Já na segunda configuração, a corrente de extrato, contendo o LI, componentes aromáticos e água, é preaquecida antes de ser encaminhada para uma coluna de destilação a vácuo, para regeneração do LI. A água é utilizada para dissolver o LI arrastado na corrente de refinado. Por fim, na terceira configuração, a corrente de extrato é encaminhada para uma coluna de *stripping*, onde os componentes alifáticos remanescentes são separados por N<sub>2</sub>. A corrente rica em aromáticos e LI é então condicionada num trocador de calor, e depois dirigida para uma coluna de destilação a vácuo, para regeneração do LI. A presença de água no LI, durante sua regeneração, gera a necessidade de uma menor pressão na coluna de destilação, porém um maior consumo energético. Além disso, a utilização da água como co-solvente no sistema promove o emprego de uma maior quantidade de LI, devido à sua diluição.

Por outro lado, Piemonte et al. (2015) analisaram o processo de extração de bio-óleo com líquido iônico para a produção de biodiesel, a partir de microalga. A simulação foi efetuada no software Aspen HYSYS v. 7.3. O LI estudado, [bmim][Cl], foi adicionado ao simulador como *custom component*, sendo suas propriedades estimadas por métodos de contribuição de grupo. No que diz respeito aos parâmetros de interação binária, água-[bmim][Cl], esses foram obtidos por meio da regressão de dados experimentais, utilizando o modelo termodinâmico NRTL. A recuperação do [bmim][Cl], de uma corrente contendo água, lipídeos, proteínas e carboidratos, foi realizada por meio de um aquecimento até 145°C, seguido

de uma separação num vaso *Flash*. A corrente de LI regenerado apresentou 84% em massa de [bmim][Cl].

Em um trabalho composto de uma parte empírica e outra computacional, Viell (2014) analisou primeiramente de forma experimental, o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, no caso, dois diferentes tipos de madeira – abeto e faia – efetuado com três líquidos iônicos distintos, [bmim][Cl], [emim][OAc] e o [dmim][dmP], a fim de investigar o comportamento dos principais componentes da matéria-prima e obter um balanço material dessa etapa. Dos líquidos iônicos estudados, o [emim][OAc] apresentou a maior capacidade de dissolução de biomassa e alteração de sua morfologia, além de uma maior tolerância a umidade, até 20% em massa, sem prejuízo na dissolução. A partir dos dados experimentais o processo composto pelas etapas de pré-tratamento com o [emim][OAc], recuperação do solvente, hidrólise enzimática e purificação do produto foi simulado por meio do software Aspen Plus v. 7.2. Assim como Dias (2011), Viell também utilizou a base de dados desenvolvida pelo NREL, para inserir os componentes da biomassa no simulador. A quantidade global de energia requerida pelo processo proposto – obtida por meio da simulação – foi inferior à de um processo com pré-tratamento do tipo Organosolv, 17 MJ/kg<sub>biomassa seca</sub>, e 28,8 MJ/kg<sub>biomassa seca</sub>, respectivamente, para ambos os processos sem integração energética. Em conclusão, o autor aponta a recuperação do solvente, que deve ser maior que 99%, bem como a demanda energética dessa etapa, como pontos-chave para aprimorar tecnicamente e economicamente o processo.

Ainda na linha de simulação do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com líquidos iônicos, Abdulwahab (2013) avaliou três processos distintos, um para cada solvente em estudo. Os LIs analisados foram o [emim][OAc], o [TMGH][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>] e o [DBUH][C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CO<sub>3</sub>]. As simulações foram conduzidas no software Aspen Plus v. 7.3, sendo os líquidos iônicos inseridos no simulador como *pseudocomponent* e a biomassa modelada como celulose. A dissolução e precipitação da biomassa foram modeladas de forma simplificada – conforme apontado pelo autor – pelos blocos *mixer* e *splitter*, respectivamente. Já a mistura líquida obtida após a precipitação e separação do material sólido, contendo líquido iônico e anti-solvente, no caso a água, foi separada por meio de uma modelagem mais rigorosa. No caso do [emim][OAc] a separação foi efetuada com vaso flash, coluna de destilação para o [TMGH][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>] e uma sequência de vaso flash e coluna de destilação para o [DBUH][C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CO<sub>3</sub>]. Em sua conclusão, Abdulwahab determinou o [emim][OAc] como o solvente mais promissor para a condução do pré-tratamento, uma vez que seu processo

apresentou o menor consumo energético dentre os estudados, além da maior porcentagem de recuperação do solvente.

Conforme apontado nos trabalhos revisados, o desenvolvimento e simulação de processos de regeneração do líquido iônico, utilizado no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, são de fundamental importância para a avaliação da viabilidade dessa tecnologia, além de fornecerem informações necessárias para a comparação com outros métodos. Entretanto, nota-se que o campo da simulação com líquidos iônicos é incipiente, devido à escassez de dados experimentais, principalmente de propriedades termodinâmicas e dados de equilíbrio, que possibilitem a definição desses solventes no simulador, bem com suas interações com outras substâncias. Deste modo, essa dissertação visa contribuir para o avanço desse tipo de literatura, dado sua importância e carência.

## 4. METODOLOGIA

Nessa seção são apresentados os procedimentos para a simulação do pré-tratamento e recuperação da biomassa, separação e purificação do líquido iônico e a forma de avaliação do modelo termodinâmico utilizado. Os argumentos para a seleção do líquido iônico, a fonte de biomassa e simulador utilizado também são expostos.

### 4.1. SELEÇÃO DO SIMULADOR DE PROCESSOS

Simuladores de fluxogramas de processos são softwares utilizados para modelar processos químicos e que, a partir dessa modelagem, possibilitam a avaliação e otimização das condições de operação do fluxograma, análise econômica e impacto ambiental do processo, ou até mesmo dimensionamento de equipamentos.

O DWSIM mantido por Daniel Medeiros e Gregor Reichertl, o COCO suportado pela AmsterCHEM, o EMSO desenvolvido na UFRGS como parte do projeto ALSOC, o SuperPro Designer da empresa Intelligen Inc e o Aspen Plus da Aspen Technology Inc são alguns dos diversos simuladores de processos químicos existentes, sendo os três primeiros, softwares de código aberto e os demais, de licença paga.

Embora possuam a mesma função, modelar e simular fluxogramas de processos, esses programas se diferem entre si quanto a robustez, conferida pelos seus atributos, como pacotes termodinâmicos e blocos de operações unitárias disponíveis, ferramentas para análise e otimização dos fluxogramas, possibilidade de efetuar regressão de dados experimentais para a estimativa de parâmetros, e de inserir componentes não presentes no banco de dados.

Todos os programas mencionados anteriormente são capazes de simular o pré-tratamento da biomassa com líquido iônico, visto que permitem simulações com sólidos e a inserção de componentes não presentes no banco de dados. Por outro lado, apesar desses simuladores possibilitarem a edição dos parâmetros de interação binária dos componentes do sistema, apenas o Aspen Plus propicia a regressão de dados de equilíbrio para a estimativa desses parâmetros. Por meio dessa ferramenta de regressão também é possível avaliar a capacidade de diferentes pacotes termodinâmicos de representar o sistema em estudo, sendo que essa representatividade impacta diretamente na qualidade dos resultados obtidos com a simulação. Outros diferenciais do Aspen Plus, frente aos demais, são a interface com os bancos de dados do DECHEMA e NIST, que auxilia a aquisição de dados de equilíbrio e propriedades de substâncias puras; assim como o banco de dados desenvolvido pelo NREL, com formato



próprio para o programa, com propriedades físicas e termodinâmicas dos componentes da biomassa.

Com base no apontado acima, utilizou-se o software Aspen Plus v. 8.6 para a condução das simulações.

## 4.2. SELEÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO

Diversos líquidos iônicos são analisados atualmente como solventes para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. Dentre esses, os mais estudados são o [amim][Cl], [bmim][Cl], [emim][OAc] e o [dmim][dmP], todos apróticos (ELGHARBAWY et al., 2016).

Por serem apontados como substâncias que promovem um menor impacto ambiental, dado que não emitem compostos orgânicos voláteis, os líquidos iônicos estão ganhando grande atenção para o pré-tratamento de biomassa, embora essa consideração não seja amplamente válida, dado que precursores nocivos ou tóxicos resultam em LI também nocivos e tóxicos. Assim, para avaliar o perigo do trabalho com os líquidos iônicos mencionados, recorreu-se às fichas de informações de segurança de produtos químicos, fornecida pela Sigma-Aldrich. Por meio das fichas observou-se que tanto o [bmim][Cl] quanto o [dmim][dmP] apresentam uma certa toxicidade e corrosividade. No caso do [bmim][Cl], categoria 5 para toxicidade dérmica e categoria 2 para toxicidade crônica para o ambiente aquático. Já o [dmim][dmP], categoria 1B para corrosão cutânea e categoria 1 para lesões oculares graves. Logo, esses sais foram descartados do estudo, pois, pensando em uma aplicação industrial, ambos representariam um potencial de risco à segurança do processo, demandando uma maior cautela no seu transporte, armazenamento e manuseio, que se traduziria em um processo mais oneroso.

Como o [emim][OAc] e o [amim][Cl] não são substâncias perigosas, de acordo com o sistema globalmente harmonizado de classificação e rotulagem de produtos químicos (GHS), ambos são alternativas potenciais para aplicação industrial. Portanto, a análise da viabilidade da aplicação desses solventes pode ser realizada por meio de suas viscosidades. Essa propriedade carrega informações sobre a complexidade nos processos de transferência de massa e também, a resistência ao escoamento do fluido ao longo do processo. O [emim][OAc] à 20°C apresenta uma viscosidade de 162 mPa·s, já o [amim][Cl], 2.090 mPa·s à 25°C (BADGUJAR e BHANAGE, 2015). Dessa forma, a operação industrial do [amim][Cl] seria muito custosa, dado que sua viscosidade elevada resultaria em grandes perdas de carga ao longo do processo, demandando bombas mais robustas para promover seu transporte. Ademais, seria necessário

um maior tempo de residência em cada etapa do processo, assim como equipamentos maiores, uma vez que essa propriedade exerce grande influência no transporte de massa e na transferência de calor.

De acordo com as justificativas apresentadas, optou-se por utilizar o [emim][OAc] nesse trabalho. Devido ao fato de ser um líquido iônico aprótico, classe mais estudada para a condução do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, informações necessárias para sua simulação são encontradas em literatura. O mesmo não é observado para os líquidos iônicos próticos, por ser uma classe emergente.

### **4.3. SELEÇÃO DA BIOMASSA**

O Brasil é o principal produtor de cana-de-açúcar no mundo, o cultivo desse agrícola ocupa cerca de 9,5 milhões de hectares, o que corresponde a 1% do território nacional (UNICA, 2010). Na safra 2014/2015 foram produzidas cerca de 630 milhões toneladas de cana-de-açúcar, desse montante, 50% foram utilizados para a produção de etanol e os outros 50% foram submetidos à produção de açúcar, aproximadamente (RODRIGUES et al., 2015).

Um dos principais resíduos oriundo do processamento da cana-de-açúcar é o bagaço, utilizado nas usinas produtoras de etanol como combustível para a geração de vapor e energia elétrica. A moagem de uma tonelada de cana gera, em base seca, cerca de 140 kg de bagaço (LARSON; WILLIAMS; LEAL, 2001). A maior parte deste montante produzido é aproveitado como combustível em caldeiras, sendo 8,5% de todo o bagaço gerado, valor médio das indústrias brasileiras, destinado a outro fim (CONAB, 2011). Uma finalidade para essa parcela excedente seria a produção de etanol 2G. Embora relativamente baixa, essa fração remanescente pode vir a alcançar uma faixa de 30 a 50%, com a otimização do sistema de produção de vapor e energia elétrica das usinas (SOARES e ROSSELL, 2004).

Assim, dado a disponibilidade de uma quantidade ociosa de matéria-prima, que apresenta potencial de crescimento e praticamente sem custo, por se tratar de um resíduo, escolheu-se o bagaço da cana-de-açúcar como fonte de biomassa.

Uma vez que a composição da cana-de-açúcar, e por consequência a do bagaço, varia ao longo do tempo, com o clima e solo da região de plantio, além de outros fatores, diversas composições de matéria-prima são apresentadas na literatura (DIAS, 2011). Em suas simulações, Bonomi et al. (2012) e Dias (2011) utilizaram a composição do bagaço de cana, em base seca, disposta na Tabela 4.1. Essa composição também será utilizada no presente trabalho.

**Tabela 4.1** – Composição do bagaço de cana

<b>Componente</b>	<b>Composição (% mássica)</b>
Celulose	43,38
Hemicelulose	25,63
Lignina	23,24
Extrativos	4,82
Cinzas	2,94

Adaptado de ROCHA et al., 2010, apud DIAS, 2011.

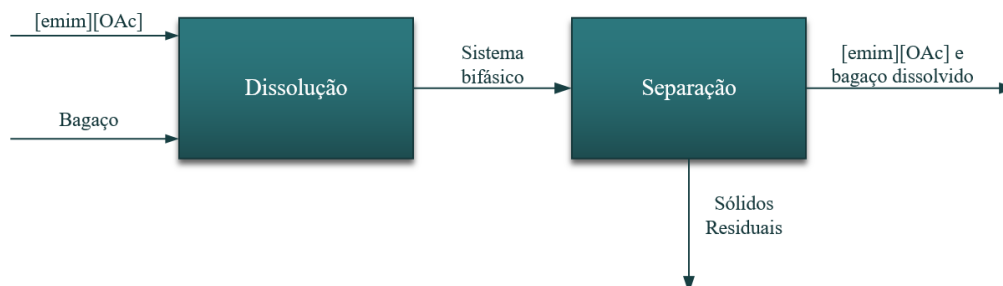
Os extrativos correspondem a compostos como terpenos, óleos, ácidos graxos, resinas ácidas e fenóis, além de outras substâncias remanescentes após a extração do caldo da cana (RABELO, 2010). De acordo com a composição do bagaço presente em Junqueira et al. (2015), os componentes majoritários dos extrativos são a sacarose e ácidos orgânicos, compreendendo a 86,51% e 9,34%, respectivamente, dessa fração do bagaço, assim sendo, apenas esses constituintes foram considerados nas simulações dessa dissertação. Os ácidos orgânicos foram representados pelo ácido trans-aconítico, por ser o ácido orgânico presente em maior concentração na cana-de-açúcar, de acordo com Chen e Chou (1993) e Zapata (2007).

#### **4.4. PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA**

O pré-tratamento de biomassa com [emim][OAc] é constituído basicamente de duas partes, a dissolução da matéria-prima no LI e a posterior precipitação dos componentes da biomassa por meio da aplicação de um anti-solvente.

##### **4.4.1. DISSOLUÇÃO**

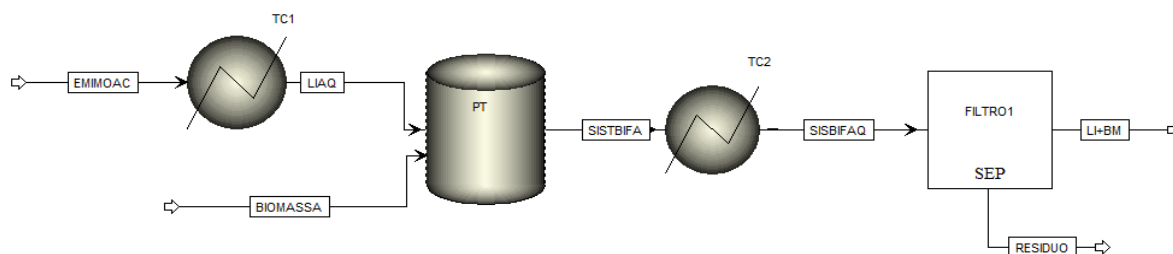
Na etapa inicial do pré-tratamento, a biomassa é dissolvida pelo líquido iônico. A maioria dos estudos acima desse tema aponta que essa dissolução não é completa (BRANDT et al., 2013). Assim sendo, ao final da dissolução é obtido um sistema bifásico, que após separação origina duas correntes, uma de sólidos residuais, composta por bagaço não dissolvido, e outra contendo o [emim][OAc] com a parcela do bagaço dissolvido. As correntes materiais envolvidas na dissolução estão apresentadas na Figura 4.1.



**Figura 4.1** – Correntes materiais envolvidas na dissolução

A solução de [emim][OAc] com bagaço dissolvido é então encaminhada para os processos de fracionamento e recuperação dos solventes. O primeiro visa à precipitação seletiva dos componentes da biomassa, tanto da celulose quanto da lignina, e o segundo, a purificação dos solventes, a fim de se obter biomassa tratada, LI e anti-solventes regenerados.

No Aspen Plus a dissolução foi simulada por meio dos blocos *MIXER TANK*, *HEATER* e *SEP*, conforme disposto na Figura 4.2.



**Figura 4.2** – Representação da dissolução no Aspen Plus

Primeiramente, a corrente de líquido iônico é aquecida até a temperatura em que ocorre a dissolução, por meio do TC1. O mesmo aquecimento seria mais oneroso caso fosse realizado diretamente na mistura de [emim][OAc] e bagaço, dado a maior viscosidade dessa quando comparada a do líquido iônico puro, dificultando assim a troca térmica. O bloco *MIXER TANK*, nomeado PT, tem como intuito promover a mistura entre as vazões de [emim][OAc] e bagaço da cana-de-açúcar. O TC2 visa manter a mistura resultante na temperatura em que a dissolução é conduzida, uma vez que essa é reduzida após a junção da biomassa a temperatura ambiente ao [emim][OAc] a 150°C. No bloco *SEP*, FILTRO1, ocorre a separação dos sólidos residuais, corrente RESIDUO, da solução de [emim][OAc] com bagaço dissolvido, LI+BM. A fração solubilizada de cada componente do bagaço no líquido iônico, tal como a fração de cada no resíduo são definidas, no bloco *SEP*, por meio da especificação do seu *split fraction*. Esse parâmetro estabelece quanto de uma determinada substância presente na corrente de alimentação é destinado a uma corrente de saída específica.

#### 4.4.1.1. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA DISSOLUÇÃO

A temperatura e pressão adotadas no vaso de dissolução, 150 °C e 1 atm, foram as mesmas empregadas nos experimentos de Karatzos, Edye e Doherty (2012), dos quais foram extraídos os dados de dissolução e precipitação por adição de água.

A dissolução é usualmente realizada a temperaturas moderadas para reduzir a viscosidade do líquido iônico, auxiliando na transferência de massa dessa etapa. No entanto, deve-se atentar a degradação desse solvente devido ao aquecimento excessivo. Em vista disso, Weerachanchai e Lee (2014) analisaram a decomposição térmica do [emim][OAc] por meio de análise termogravimétrica e observaram que a decomposição foi mais intensa entre 170 e 330°C. Por sua vez, Kuzmina e Hallet (2016) afirmaram que o [emim][OAc] apresenta uma temperatura de decomposição acima de 200°C, porém, apontam que em Clough et al. (2013) foi observado a decomposição de 1% do material para cada hora quando aquecido a 102°C. Já em Karatzos, Edye e Doherty (2012) não foi observado degradação dos [emim][OAc] nas condições do pré-tratamento, 150°C durante 35 minutos. Por outro lado, Castro et al. (2014) realizaram análises termogravimétricas para o [emim][OAc] e notaram decomposição de 5% da massa inicial para uma temperatura de 153,85°C. Dado a certa divergência das informações, com exceção do vaso onde ocorre a dissolução nenhuma outra operação unitária foi conduzida acima de 100°C, atenuando ou até mesmo evitando dessa forma, a degradação do [emim][OAc].

De acordo com os dados presentes em CONAB (2017), a capacidade nominal diária média das unidades, produtoras de açúcar ou etanol no Brasil, para a moagem da cana-de-açúcar é de 9.865 toneladas. Conforme apontado na seção 4.3, a moagem de 1 tonelada desse agrícola gera em média 140 kg de bagaço em base seca, logo, para uma unidade operando em sua capacidade nominal, são gerados 1.381.100 kg de bagaço por dia. Desse montante, apenas 8,5% não são destinados a geração de energia, considerando que todo esse excedente seja destinado a produção de etanol de segunda geração, obtêm-se 117.393,5 kg de bagaço excedente por dia. Ainda em CONAB (2017) é informado que o tempo médio diário de moagem por unidade, no Brasil, é de 20,69 horas. Portanto, são gerados em média 5.674 kg/h de bagaço excedente por unidade produtora de açúcar ou etanol. Essa vazão de bagaço excedente foi empregada como a alimentação de biomassa no pré-tratamento.

Estipulada a vazão de bagaço pode-se então estimar a quantidade de [emim][OAc] necessária para se realizar a dissolução. Em Karatzos, Edye e Doherty (2012) foi utilizada uma concentração de 2,5%, em base mássica, de bagaço no [emim][OAc] com 1% em massa de umidade, visto que esse foi previamente seco sob vácuo. Assim sendo, para tratar os 5.674 kg/h

de bagaço são precisos 226.957 kg/h de [emim][OAc], praticamente puro. Esse líquido iônico é comercializado com graus de pureza distintos, acima de 90%, sendo a impureza constituída de sais não reagidos e água. A SIGMA-ALDRICH fornece o [emim][OAc] a 95%, sem indicação da quantidade de água presente, e a 97% com um teor de água menor que 0,5%. Devido à falta de informações mais detalhadas sobre a composição da impureza, na corrente de alimentação de líquido iônico considerou-se apenas [emim][OAc] e água, com uma fração mássica do último de 0,5%. Deste modo, empregou-se uma alimentação de 228.098 kg/h de líquido iônico no tanque de dissolução, contando a água como impureza.

As condições de operação da dissolução estão sintetizadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Condições de operação da dissolução

Variável	Valor	Unidade
Temperatura	150	°C
Pressão	1	atm
Vazão de bagaço	5.674	kg/h
Vazão de [emim][OAc]	228.098	kg/h

#### 4.4.2. FRACIONAMENTO

O fracionamento da biomassa, precipitação seletiva de um material rico em celulose e outro rico em lignina, pode ser realizado de diferentes formas, conforme apresentado na seção da revisão bibliográfica.

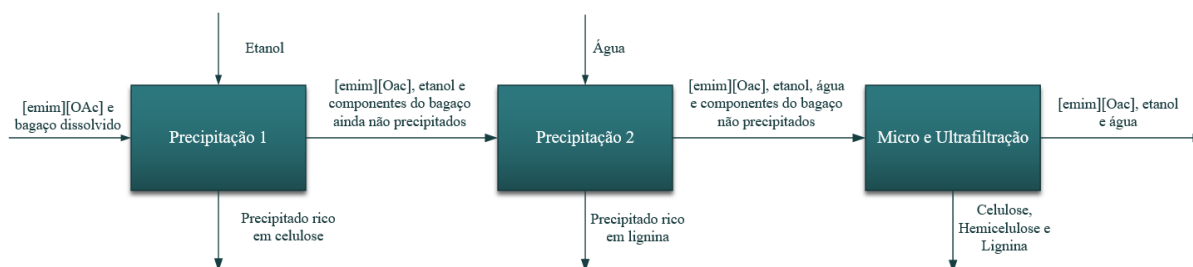
No caso do fracionamento realizado por adições sucessivas de etanol, como realizado em Castro et al. (2014), muito desse solvente, que também pode ser o produto de interesse do processo, é consumido para a precipitação da lignina. Outra forma de conduzir a precipitação é por adições consecutivas de água, conforme Karatzos, Edye e Doherty (2012), entretanto, esse solvente não é tão seletivo quanto o etanol, uma vez que no estágio de obtenção do material rico em celulose também se obtém uma fração de lignina. Além desses métodos, é possível obter um precipitado constituído majoritariamente de celulose por meio do acréscimo de uma solução de acetona e água ao sistema. Nesse caso, a lignina é isolada evaporando-se a acetona, como descrito em Sun et al. (2009). O impasse para simulação desse método reside na falta de dados de ELV para o sistema água-acetona-[emim][OAc], tal como em balanços de massa detalhados em função de cada componente da biomassa, para cada precipitação.

Desse modo, no presente trabalho o fracionamento do bagaço foi composto de duas etapas. Na primeira, ocorre a adição de etanol à corrente de líquido iônico e biomassa dissolvida com o intuito de precipitar um material rico em celulose, baseada nos dados reportados em Castro et al. (2014). Após separar o precipitado da solução resultante, a essa é adicionada água,

objetivando um precipitado rico em lignina. Essa etapa foi firmada nas informações apresentadas em Karatzos, Edye e Doherty (2012).

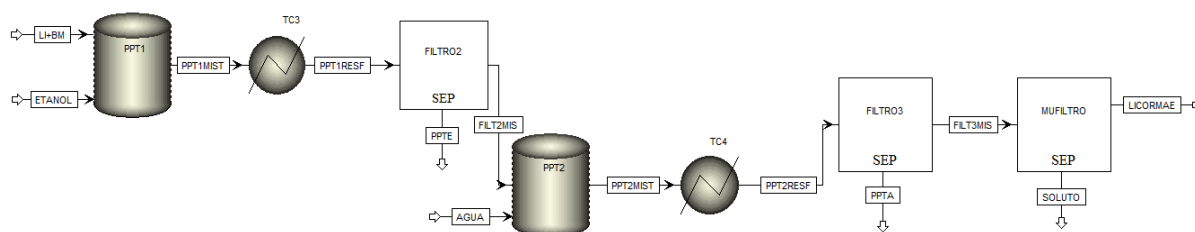
O precipitado rico em celulose, após separação e lavagem, pode então ser encaminhado para a etapa de hidrólise enzimática, processo que não faz parte do escopo desse trabalho. Já o material rico em lignina, também após separação e lavagem, pode ser utilizado na produção de químicos sustentáveis, finos ou a granel, particularmente compostos aromáticos, além de servir para produção de combustíveis (ZAKZESKI et al., 2010). A finalidade atribuída ao material rico em lignina também não se enquadra no objetivo desse trabalho.

A corrente de líquido iônico com biomassa ainda dissolvida, água e etanol – gerada após a precipitação por adição de água – é então submetida a uma sequência de micro e ultrafiltração. Essas filtrações removem materiais particulados em suspensão e até solutos que sejam biomacromoléculas (LIPSCOMB et al., 2013). Os fluxos de matéria do processo de fracionamento, bem como da sequência de micro e ultrafiltração estão representados na Figura 4.3.



**Figura 4.3** – Processo de fracionamento do bagaço

No Aspen Plus o fracionamento foi simulado conforme mostrado na Figura 4.4.



**Figura 4.4** – Representação do fracionamento no Aspen Plus

A corrente de [emim][OAc] e bagaço dissolvido, LI+BM, resultante da dissolução é encaminhada para o *MIXER TANK* PPT1, onde é combinada com o fluxo de etanol. A mistura resultante é resfriada até a temperatura em que é conduzida a precipitação, no TC3. No FILTRO2, bloco SEP, o precipitado é separado da fase líquida. A essa é adicionada água no

*MIXER TANK* PPT2 e a mistura gerada é resfriada no TC4. O sólido obtido é então isolado da fração líquida por meio do FILTRO3, bloco *SEP*. Por fim, a solução contendo [emim][OAc], etanol, água e bagaço ainda dissolvido é submetida a sequência de micro e ultrafiltração no MUFILTRO, também simulada pelo bloco *SEP*. Ao final dessa sucessão de filtrações tem-se duas correntes, a LICORMAE constituída de [emim][OAc], etanol e água e a SOLUTO, composta por celulose, hemicelulose e lignina.

#### 4.4.3. BALANÇO DE MASSA DO PRÉ-TRATAMENTO

Os dados referentes ao balanço de massa da dissolução, bem como da precipitação por meio da adição de água foram retirados de Karatzos, Edye e Doherty (2012). Primeiramente, os autores apresentam dados obtidos para um pré-tratamento conduzido a 150°C durante 90 minutos, com 5% de biomassa no líquido iônico, base mássica, sendo esses dados dispostos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Dissolução do bagaço de cana-de-açúcar no [emim][OAc]

Sólidos não dissolvidos (%)	Sólidos dissolvidos e recuperados (%)	Dissolvido e não recuperado (%)	Total dissolvido (%)	Razão mássica entre não recuperado e total dissolvido
4	56	40	96	0,42

Adaptado de KARATZOS, EDYE E DOHERTY, 2012.

Os valores em porcentagem foram calculados em relação à quantidade de bagaço de cana inicial, ou seja, não tratado. Os sólidos não dissolvidos representam o material residual obtido após o pré-tratamento. Já os sólidos dissolvidos e recuperados são constituídos pela fração da biomassa que foi solubilizada e posteriormente precipitada, por meio da adição de água na razão mássica de 0,5 água/líquido iônico. A quantidade referente ao material dissolvido e não recuperado corresponde à fração não precipitada após a adição de água, na razão mencionada anteriormente. Por fim, a porção total dissolvida diz respeito ao material dissolvido após os 90 minutos de pré-tratamento.

Karatzos, Edye e Doherty apontam que as condições de processo estudadas, 150°C e 90 minutos, são severas e podem promover degradação da matéria prima e do solvente utilizado, assim sendo, avaliam um pré-tratamento conduzido a 150°C, porém durante 35 minutos e 2,5% de biomassa no [emim][OAc], em base mássica. Essa concentração foi ajustada, pois, no caso do pré-tratamento a uma carga de biomassa 5%, a solução resultante era muito viscosa e assim, de difícil agitação. Para os demais líquidos iônicos estudados pelo grupo, a concentração inicial de 5% foi mantida. Após o pré-tratamento, o material dissolvido foi



precipitado por meio da adição de água, na razão mássica de 0,5 água/líquido iônico. Os dados referentes à composição da matéria-prima não tratada, bem como do material precipitado foram medidos e apresentados pelos autores, em base seca, sendo esses valores exibidos na Tabela 4.4. Como a soma das composições de ambas as amostras resultam em um valor ligeiramente acima de 100% os dados foram normalizados, a fim de atingir esse total, estes também são apresentados na Tabela 4.4. Os valores de desvios correspondem às incertezas das medições de composição fornecidas pelos autores, para a base não normalizada.

**Tabela 4.4** – Composição da matéria-prima não tratada e do material precipitado

Amostra	Recuperação mássica (%)	Cinzas (%)	Lignina (%)	Glucano (%)	Xilana (%)	Arabinana (%)	Grupos acetila (%)	Total (%)
Matéria-prima não tratada	-	3,100	26,200	44,900	22,200	1,500	3,110	101
		3,069*	25,938*	44,451*	21,978*	1,485*	3,079*	100
Material precipitado	66	5,700	15,800	68,200	13,300	1,580	1,420	106
		5,377*	14,906*	64,340*	12,547*	1,491*	1,340*	100
Desvio	-	± 0,4	± 0,5	± 0,2	± 0,5	± 0,08	± 0,05	-

Adaptado de KARATZOS, EDYE E DOHERTY, 2012. \*Dados normalizados

No trabalho de Karatzos, Edye e Doherty, a celulose é apresentada como Glucano, o polissacarídeo constituído de monômeros de D-glicose. Já a hemicelulose é apresentada de forma fracionada, como xilana e arabinana, polissacarídeos formados por monômeros de xilose e arabinose, respectivamente. Na composição da biomassa apresentada pelos autores não há a parcela referente aos extrativos, pois esses foram removidos do bagaço previamente, por meio de extração com água e etanol. Logo, a fração de grupos acetila diz respeito à quantidade desse grupo funcional presente na hemicelulose, conforme descrito pelos autores.

A recuperação mássica do material precipitado, presente na Tabela 4.4 representa a quantidade de matéria recuperada em relação à quantidade de bagaço de cana inicial não tratado. De acordo com os autores, o material precipitado é composto por material não dissolvido e material dissolvido e recuperado, sendo que a proporção de cada não fora medida, porém poderiam ser estimadas com base nos dados apontados na Tabela 4.3. Da mesma forma, ainda baseado na Tabela 4.3, pode-se calcular a quantidade de bagaço dissolvida para essas condições de pré-tratamento, 150°C e 35 minutos, nesse caso, por meio da razão mássica entre o material não recuperado e o total dissolvido.

Tendo como base de cálculo 100 gramas de matéria-prima e utilizando os dados presentes na Tabela 4.4 pode-se obter a quantidade em massa de cada componente presente na matéria-prima não tratada e no material precipitado, presentes na Tabela 4.5. A presença de

uma maior quantidade de cinzas no material precipitado, em relação à quantidade presente na matéria-prima, 0,480 gramas, é justificada pelos desvios dos valores da composição desses materiais, além da normalização dos dados, que converte proporcionalmente esses valores para a base 100%, obtendo valores que podem divergir ligeiramente do real.

**Tabela 4.5** – Massa dos constituintes na biomassa não tratada e no material precipitado

<b>Componente</b>	<b>Matéria-prima não tratada (g)</b>	<b>Material precipitado (g)</b>
Cinzas	3,069	3,549
Lignina	25,938	9,838
Glucano	44,451	42,464
Xilana	21,978	8,281
Arabinana	1,485	0,984
Grupos acetila	3,079	0,884
Total	100	66

Como as 66 gramas de material precipitado correspondem à massa de biomassa não dissolvida junto com a de biomassa dissolvida e precipitada, a diferença entre esse valor e a quantidade de matéria-prima inicial não tratada refere-se à quantidade de material não recuperado, no caso, 34 gramas. Logo, com base na razão entre material não recuperado e total dissolvido, presente na Tabela 4.3, obtém-se a massa total dissolvida de 80,952 gramas.

Uma vez que 80,952 g representam a quantidade total de matéria-prima dissolvida e que para a simulação são necessários valores específicos de cada substância, estipulou-se que cada componente da biomassa é dissolvido de forma uniforme, ou seja, uma dissolução individual para cada componente de 80,952%, relação entre a massa total dissolvida e matéria-prima total não tratada. Embora na prática essa dissolução uniforme provavelmente não deva ocorrer – podendo haver alguns desvios – essa aproximação foi utilizada nesse trabalho devido à falta de um balanço de massa um pouco mais detalhado. A dissolução dos extrativos do bagaço, não contemplados em Karatzos, Edye e Doherty (2012), porém considerados nessa dissertação, também foi definida como 80,952%.

Já a quantidade de material não dissolvido foi obtida pela diferença entre a massa de matéria-prima não tratada e a de material dissolvido. As massas de cada fração, material dissolvido e material não dissolvido, estão dispostas na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6** – Composição do material dissolvido e do material não dissolvido

<b>Componente</b>	<b>Matéria-prima não tratada, MPNT (g)</b>	<b>Material dissolvido, MD (g)</b>	<b>Razão·100 MD/MPNT (%)</b>	<b>Material não dissolvido (g)</b>
Cinzas	3,069	2,484	80,952	0,585
Lignina	25,938	20,997	80,952	4,941
Glucano	44,451	35,984	80,952	8,467
Xilana	21,978	17,792	80,952	4,186
Arabinana	1,485	1,202	80,952	0,283
Grupos acetila	3,079	2,484	80,952	0,586
Total	100	80,952	80,952	19,048

Quanto a massa de material dissolvido e recuperado, essa é calculada por meio da diferença entre o material precipitado e o não dissolvido. Por fim, quantidade de biomassa ainda dissolvida, não recuperada, após a adição de água é obtida mediante a subtração do material dissolvido pelo material dissolvido e recuperado. A quantidade de cinzas presente no material não recuperado apresentou um valor negativo, o mesmo do excedente apontado na discussão da Tabela 4.5, logo, esse valor foi corrigido para 0. As massas de material dissolvido e recuperado, tal como a de material não recuperado são exibidos na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** – Composição do material dissolvido e recuperado e do material não recuperado

<b>Componente</b>	<b>Material dissolvido e recuperado (g)</b>	<b>Material não recuperado (g)</b>
Cinzas	2,964	0,000
Lignina	4,897	16,100
Glucano	33,997	1,987
Xilana	4,095	13,697
Arabinana	0,701	0,501
Grupos acetila	0,298	2,195
Total	46,952	34,480

Nessa dissertação, água é adicionada após a precipitação com etanol, logo a composição do material dissolvido, antes da sua adição, será diferente dos representados na Tabela 4.6. Assim, para que os dados de material dissolvido e recuperado, após a adição de água, dispostos na Tabela 4.7, possam ser utilizados no balanço de massa do processo proposto, esses devem ser representados de uma forma mais geral, como solubilidade dos componentes na solução, contendo determinada massa de água e líquido iônico.

Para a base de cálculo de 100g de biomassa não tratada e uma fração de 2,5% de biomassa no líquido iônico, são necessários 4000 gramas desse solvente para a realização do pré-tratamento. Dado que a precipitação do material dissolvido foi realizada via adição de água em uma razão mássica de 0,5 em relação à quantidade de líquido iônico, 2000g de água devem ser utilizadas para a precipitação. Assim, com base na massa de solvente, [emim][OAc] e água,

presente no sistema e da quantidade material não recuperado, presente na Tabela 4.7, estima-se a solubilidade dos componentes da biomassa, reportados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8** – Solubilidade dos componentes da biomassa no sistema água-[emim][OAc]

<b>Componente</b>	<b>Solubilidade (g/g de solvente )</b>
Cinzas	0
Lignina	$2,683 \cdot 10^{-3}$
Glucano	$3,312 \cdot 10^{-4}$
Xilana	$2,283 \cdot 10^{-3}$
Arabinana	$8,354 \cdot 10^{-5}$
Grupos acetila	$3,658 \cdot 10^{-4}$

Na simulação, a hemicelulose é representada pela xilana, por ser o polissacarídeo presente em maior quantidade na sua composição. Assim sendo, na etapa de precipitação por adição de água utilizou-se a solubilidade da xilana, para calcular a quantidade de hemicelulose precipitada. Ademais, no trabalho de Karatzos, Edye e Doherty não é reportado a temperatura da água utilizada para a precipitação, apenas que essa é destilada. Visto que geralmente, quanto menor a temperatura, menor a solubilidade de solutos em solventes, estipulou-se uma temperatura de 25°C para a água utilizada, bem como a temperatura de trabalho do vaso onde é realizada sua adição.

Por sua vez, os dados utilizados para o balanço de massa da precipitação do material rico em celulose – por meio da adição de etanol – foram extraídos de Castro et al. (2014). Em seu trabalho, Castro e colaboradores apresentam a solubilidade da celulose, hemicelulose e lignina em sistemas contendo composições variadas de etanol e [emim][OAc] a 25°C, conforme disposto na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9** – Solubilidade da celulose, hemicelulose e lignina no sistema etanol-[emim][OAc]

<b>X<sub>[emim][OAc]</sub></b>	<b>Celulose (g/ g de solvente)</b>	<b>Hemicelulose (g/ g de solvente)</b>	<b>Lignina (g/ g de solvente)</b>
0	< 0,001	< 0,001	< 0,001
0,2	< 0,001	< 0,001	> 0,200
0,4	< 0,001	< 0,001	> 0,200
0,6	0,010	0,020	> 0,200
0,8	0,040	0,050	-
1	0,150	0,050	-

Adaptado de CASTRO et al., 2014.

Como foram utilizadas substâncias puras e isoladas para a medição, os dados de solubilidade devem sofrer alguma alteração quando esses componentes estiverem presentes juntos no mesmo sistema e com outros constituintes minoritários da biomassa, devido às suas interações intermoleculares. Ademais, outro fator que contribui para a alteração desses valores

é a diferença no arranjo estrutural da celulose, hemicelulose e lignina quando *in natura*. Porém, apesar de possuírem certa limitação de representatividade, esses valores de solubilidade foram utilizados nesse trabalho, por promoverem uma boa estimativa e pela falta de dados mais precisos.

Por meio da Tabela 4.9 observa-se que para obter a recuperação máxima de celulose e hemicelulose é necessário reduzir a fração molar de [emim][OAc] no sistema a, no mínimo, 0,4. Logo, para a precipitação do material rico em celulose utilizou-se uma massa de etanol que promove essa diluição.

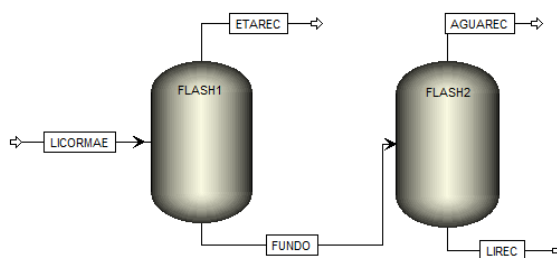
Nenhum dos trabalhos utilizados, para a realização do balanço de massa do fracionamento do bagaço, apresenta informações sobre a solubilidade dos extrativos nos sistemas [emim][OAc]-água e [emim][OAc]-etanol. Em Sluiter et al. (2005) é indicado que a parcela dos extrativos solúveis em água, presentes na biomassa, compreendem a materiais inorgânicos, açúcares com a sacarose, compostos hidrogenados, além de outros. Em contrapartida, a parte dos extrativos solúveis em etanol inclui ceras, clorofila e outros componentes secundários. Por sua vez, Viell et al. (2013a), após o pré-tratamento de faia com [emim][OAc], apontam que o material precipitado com etanol é amplamente composto por carboidratos, por outro lado, o material obtido com o adição de água é rico em lignina e extrativos. Ademais, o balanço de massa reportado por Viell e colaboradores, relata que não há cinzas na biomassa tratada, sendo esse componente removido durante pré-tratamento. Dessa forma, considerou-se no presente trabalho que a adição de etanol precipita toda a cinza dissolvida, já o acréscimo de água remove todos os extrativos dissolvidos, representados pela sacarose e pelo ácido trans-aconítico.

#### **4.5. SEPARAÇÃO DOS SOLVENTES**

A solução contendo [emim][OAc], água e etanol, resultante da sequência micro e ultrafiltração, pode ser submetida a diferentes operações unitárias, com o intuito de separar os solventes e purificá-los. Desse modo, diferentes fluxogramas foram avaliados.

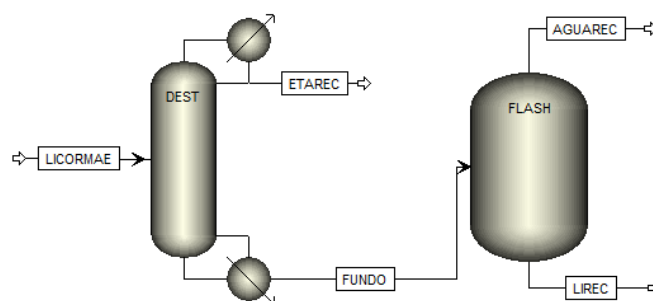
Em um fluxograma, a separação da mistura foi promovida por meio de um flash, obtendo como produto de topo uma corrente composta principalmente por etanol e uma de fundo contendo principalmente água e [emim][OAc]. Essa operação unitária é relevante nesse caso, pois, de acordo com Ge et al. (2008), a presença de, no mínimo, 4,8% em massa de [emim][OAc] no sistema é capaz de quebrar o azeótropo formado entre etanol e água, além de ampliar a volatilidade relativa desses. Por fim, a corrente de fundo foi submetida a outro flash,

como o objetivo de separar a água do líquido iônico. Para a simulação dos dois vasos flash utilizou-se o bloco *FLASH2*. O fluxograma proposto está apresentado na Figura 4.5.



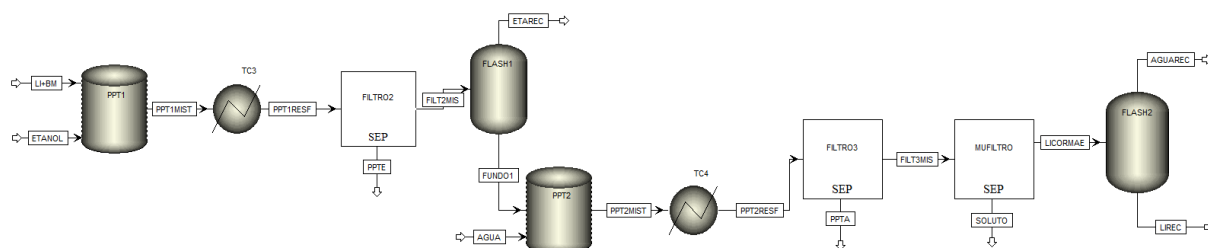
**Figura 4.5** – Recuperação por Flash

Outra operação unitária considerável para a separação da mistura etanol, água e [emim][OAc] é a destilação, gerando um destilado constituído majoritariamente de etanol e uma mistura composta basicamente de líquido iônico e água, como produto de fundo. Esse é então destinado a um vaso flash, separando a água do [emim][OAc]. A coluna de destilação foi simulada por meio do bloco rigoroso *RADFRAC* e para o vaso flash foi empregado o bloco *FLASH2*. O fluxograma desse processo está disposto na Figura 4.6.



**Figura 4.6** – Recuperação por destilação e Flash

A fim de se evitar um sistema contendo a mistura etanol-água, um fluxograma no qual cada anti-solvente é separado logo após seu uso, por meio de um flash, também foi avaliado. Essa disposição visa aproveitar a alta volatilidade relativa dos pares etanol-[emim][OAc] e água-[emim][OAc]. Nesse caso também foi usado o bloco *FLASH2* para simular os vasos flash. Esse fluxograma é representado na Figura 4.7.



**Figura 4.7** – Recuperação individual por Flash



$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (4.5)$$

$$\tau_{ij} = \exp(a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij}\ln T + d_{ij}T + e_{ij}/T^2) \quad (4.6)$$

$$z = 10 \quad (4.7)$$

Por outro lado, o modelo NRTL é determinado pelas equações 4.8 a 4.13, também na nomenclatura do Aspen Plus.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (4.8)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (4.9)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij}\ln T + f_{ij}T \quad (4.10)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15) \quad (4.11)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (4.12)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (4.13)$$

As constantes  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $e_{ij}$  e  $f_{ij}$  são parâmetros binários obtidos por regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor ou equilíbrio líquido-líquido. Valores desses parâmetros, para diversos sistemas, já estão embutidos na biblioteca de propriedades físicas do Aspen, tanto para o modelo UNIQUAC quanto para o NRTL. Porém, essa biblioteca não dispõe dos parâmetros binários do sistema em estudo, [emim][OAc]-etanol-água. Portanto, efetuou-se uma regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema, apresentados na Tabela 4.10, disponíveis no trabalho de Ge et al. (2008), com a temperatura em kelvin.

**Tabela 4.10** – Dados de ELV para o sistema água-etanol-[emim][OAc] a 100 kPa

T (K)	$x_{\text{etanol}}$	$w_{[\text{emim}][\text{OAc}]}$	$y_{\text{etanol}}$
380,12	0,9500	0,6003	0,9809
369,43	0,9500	0,5002	0,9771
361,94	0,9500	0,4001	0,9729
356,85	0,9500	0,3000	0,9687
353,76	0,9500	0,2000	0,9636
351,99	0,9500	0,0999	0,9567

Fonte: Ge et al. (2008)

Os dados referentes a  $x_{\text{etanol}}$  representam as frações molares do etanol na fase líquida em uma base livre de líquido iônico, ou seja, composições calculadas considerando apenas a quantidade de etanol e água no sistema. Já  $w_{[\text{emim}][\text{OAc}]}$ , as frações mássicas do [emim][OAc] na fase líquida. De acordo com Ge e colaboradores, a fase vapor é composta somente de etanol e água, uma vez que os líquidos iônicos apresentam uma volatilidade praticamente desprezível.



Visto que, para a regressão dos dados de equilíbrios são necessários os dados de composição em uma base que leve em consideração todos os componentes da mistura, os dados de  $x_{\text{etanol}}$  presentes na Tabela 4.10 foram convertidos para frações molares abrangendo todos os elementos do sistema. As frações mássicas do [emim][OAc] também foram transformados em frações molares, estando essas, bem como as frações do etanol, dispostas na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11** – Dados de ELV convertidos

T (K)	$x_{\text{etanol}}$	$x_{[\text{emim}][\text{OAc}]}$	$y_{\text{etanol}}$
380,12	0,6814	0,2827	0,9809
369,43	0,7524	0,2080	0,9771
361,94	0,8085	0,1489	0,9729
356,85	0,8540	0,1011	0,9687
353,76	0,8915	0,0616	0,9636
351,99	0,9231	0,0283	0,9567

Por fim, a qualidade da representação do sistema – pelo modelo termodinâmico – foi avaliada com base na RMSE, que indica a precisão dos dados estimados ( $\lambda_{\text{est}}$ ), por meio dos parâmetros ajustados após a regressão, em relação aos dados experimentais ( $\lambda_{\text{exp}}$ ). Esse erro foi calculado por meio da equação 4.14, conforme Castro et al. (2014), em que beta representa o número total de dados experimentais.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{\beta} (\lambda_{\text{exp}} - \lambda_{\text{est}})^2}{\beta}} \quad (4.14)$$

## 4.7. INSERÇÃO DOS COMPONENTES NO ASPEN PLUS

Dado que o Aspen Plus v. 8.6 não apresenta em seu banco de dados os principais componentes da biomassa lignocelulósica, bem como o líquido iônico selecionado, propriedades físicas de ambos foram inseridas no simulador.

### 4.7.1. BIOMASSA

Com relação às propriedades da biomassa, essas foram obtidas no banco de dados criado pelo NREL, para simulação de processos de produção de biocombustíveis a partir de matéria-prima lignocelulósica, presente em Wooley e Putsche (1996). O NREL também disponibiliza publicamente, em seu site, o arquivo contendo o banco de dados no formato input, para o Aspen Plus.

Os principais constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina foram inseridos como sólidos convencionais no simulador.

#### 4.7.2. LÍQUIDO IÔNICO

Em virtude da disponibilidade dos dados necessários, além de algumas aproximações, o [emim][OAc] foi adicionado como *conventional component*.

Conforme apontado por Wooley e Putsche (1996), a quantidade mínima de propriedades físicas para um componente convencional – requeridas pelo Aspen Plus – varia de acordo com o método de cálculo empregado. Para os modelos baseados em coeficientes de atividade, NRTL e UNIQUAC, as propriedades necessárias são temperatura e pressão crítica, entalpia de formação e calor específico no estado de gás ideal, pressão de vapor, entalpia de vaporização, densidade ou volume molar líquido (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2013).

As propriedades físicas utilizadas na simulação, bem como suas fontes estão dispostas nas subseções seguintes.

##### 4.7.2.1. PROPRIEDADES ESCALARES

As propriedades físicas independentes da temperatura, denominadas nesse trabalho de escalares, estão apresentadas na Tabela 4.12.

**Tabela 4.12** – Propriedades físicas escalares do [emim][OAc]

Dados	Simbologia	Valor	Unidade	Referência
Massa molar	MM	170,212	g/mol	-
Temperatura crítica	T <sub>c</sub>	807,1	K	Valderrama e Rojas (2009)
Volume crítico	V <sub>c</sub>	544	cm <sup>3</sup> /mol	Valderrama e Rojas (2009)
Pressão crítica	P <sub>c</sub>	29,2	Bar	Valderrama e Rojas (2009)
Fator acêntrico de Pitzer	$\omega$	0,5889		Valderrama e Rojas (2009)
Fator de compressibilidade crítico	Z <sub>c</sub>	0,2367		Valderrama e Rojas (2009)
Temperatura normal de ebulição	T <sub>B</sub>	578,8	K	Valderrama e Rojas (2009)
Entalpia padrão de formação	$\Delta H_F^\circ$	-2,00·10 <sup>8</sup>	J/kmol	Shiflett et al. (2010) apud Viell (2014)

Os dados presentes em Valderrama e Rojas (2009) foram estimados por um método de contribuição de grupo, proposto pelos próprios autores. Já a entalpia padrão de formação do

[emim][OAc] foi aproximada a do [bmim][OAc], esta aproximação também foi realizada por Viell (2014), devido à falta dessa propriedade para o líquido iônico em estudo.

#### 4.7.2.2. PROPRIEDADES FUNÇÃO DA TEMPERATURA

A metodologia de inserção das propriedades do [emim][OAc], dependentes da temperatura, teve como base o trabalho de Viell (2014), com exceção do calor específico no estado de gás ideal e o volume molar líquido.

##### 4.7.2.2.1. DENSIDADE MOLAR NO ESTADO LÍQUIDO

Os dados de densidade molar líquido foram importados da biblioteca do NIST, por meio de sua interface no próprio simulador, que já fornece essa propriedade ajustada para o modelo DNLTMLPO, apresentado na equação 4.15, com temperatura em kelvin e  $\rho$  em  $\text{kmol/m}^3$ .

$$\rho_i^{*,l} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 \text{ para } C_6 \leq T \leq C_7 \quad (4.15)$$

Os parâmetros da equação 4.15 estão apresentados na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13** – Parâmetro DNLTMLPO

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$C_1$	7,8115	$C_5$	4
$C_2$	$-5,4062 \cdot 10^{-3}$	$C_6$	273,15
$C_3$	$2,8387 \cdot 10^{-6}$	$C_7$	363,15
$C_4$	0		

##### 4.7.2.2.2. CALOR ESPECÍFICO NO ESTADO DE GÁS IDEAL

Para o calor específico do [emim][OAc] no estado de gás ideal foi utilizado o polinômio CPIG do Aspen Plus, apresentado pela equação 4.16, com temperatura em kelvin e  $C_P$  em  $\text{kJ/kmol} \cdot \text{K}$ .

$$C_P^{*,ig} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 + C_{6i}T^5 \text{ para } C_{7i} < T < C_{8i} \quad (4.16)$$

Na definição do polinômio CPIG foram empregados os mesmos parâmetros do calor específico no estado líquido, uma aproximação que resultará erros negligenciáveis, uma vez que a fração de [emim][OAc] nas correntes no estado gasoso será desprezível, dado sua baixa volatilidade. Desta forma, a rotina padrão para cálculo da entalpia do componente puro

no estado vapor, HV00, com base no calor específico no estado de gás ideal, não foi alterada. Outro método que emprega essa propriedade é o HL00, para a estimativa da entalpia molar do componente puro no estado líquido, apesar disso este não foi modificado, pelo fato do modelo CPIG ser definido igualmente ao polinômio de calor específico no estado líquido.

Como definido em sua configuração padrão, o Aspen também utiliza o calor específico no estado de gás ideal para o cálculo da mudança de entalpia molar do componente puro no estado líquido, por meio do procedimento de cálculo DHL00. A determinação dessa entalpia também pode ser realizada com base no calor específico no estado líquido, utilizando-se a rotina de cálculo DHL09. Assim sendo, o método DHL00 foi substituído pelo DHL09, visto que a propriedade termodinâmica empregada nesse método apresenta uma maior confiabilidade. A mudança do método de cálculo da entalpia molar do componente puro no estado líquido é realizada na aba **Properties | Methods | Selected Methods | Routes**, conforme apresentado na Figura 4.9.

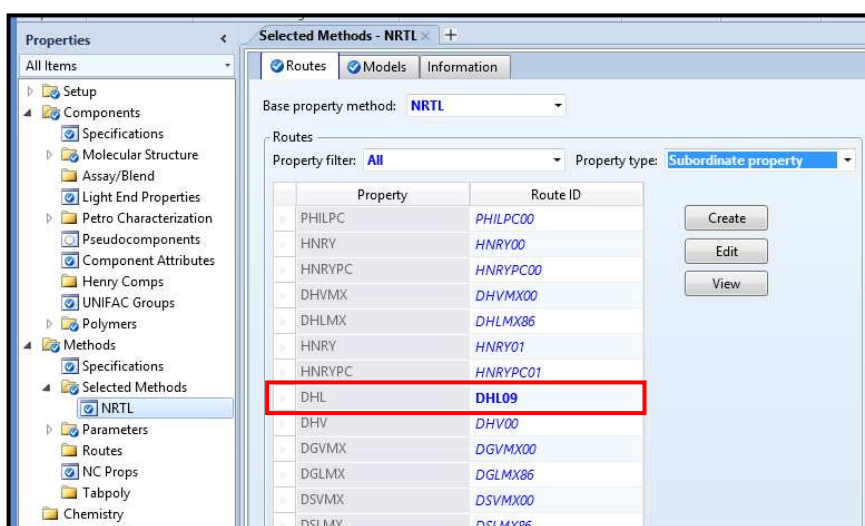


Figura 4.9 – Alteração do método de cálculo da entalpia molar do componente puro no estado líquido

#### 4.7.2.2.3. PRESSÃO DE VAPOR

A pressão de vapor é uma propriedade de difícil medição para substâncias que possuem baixa volatilidade, como os líquidos iônicos. Além do mais, esses solventes tendem a se decompor antes de alcançarem uma pressão de vapor mensurável, até mesmo para técnicas bem estabelecidas (AHRENBERG et al., 2016). Logo, poucos dados de pressão de vapor de líquidos iônicos foram publicados até agora (ASCHENBRENNER et al., 2009).

Na Tabela 4.14 estão dispostos valores experimentais dessa propriedade para determinados líquidos iônicos encontrados em literatura. Por meio desses dados nota-se uma semelhança da ordem de grandeza da pressão de vapor de líquidos iônicos distintos, com

exceção dos reportados por Aschenbrenner et al. (2009). Essa diferença se deve, provavelmente, pela precisão inferior da TGA, utilizada por Aschenbrenner e colaboradores, quando comparada com a *DFSC* e ao método de efusão de Knudsen, por exemplo, empregados nos trabalhos de Ahrenberg et al. (2014) e Paulechka et al. (2005), respectivamente.

**Tabela 4.14** – Exemplos de pressão de vapor de líquidos iônicos

Líquido Iônico	Temperatura (K)	Pressão de vapor (Pa)	Referência
[emim][NTf <sub>2</sub> ]	441,7	0,0062	Zaitsau et al. (2006)
	455,22	0,0165	
	484,16	0,1091	
	445,3	0,0069	Rocha et al. (2011)
	453,31	0,0121	
	471,35	0,0383	
	425	0,0059	Lovelock et al. (2010)
[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	450	0,0037	Ahrenberg et al. (2014)
	457,66	0,0122	Paulechka et al. (2005)
	497,53	0,152	
	437,84	0,0036	Zaitsau et al. (2006)
	457,66	0,0125	
	497,53	0,159	
	393,15	1,2	Aschenbrenner et al. (2009)
	463,07	0,0234	Rocha et al. (2011)
	480,96	0,073	
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	393,15	2	Aschenbrenner et al. (2009)
	490	0,011	Lovelock et al. (2010)

Nenhum estudo sobre a pressão de vapor do [emim][OAc] foi encontrado, assim, conforme Viell (2014), essa propriedade foi aproximada a do [emim][EtSO<sub>4</sub>], cuja pressão de vapor foi medida por Lovelock et al. (2010). Os dados experimentais obtidos pelo trabalho de Lovelock et al. (2010) foram ajustados à equação estendida de Antoine, PLXANT, mostrada na equação 4.17, por Viell (2014), com temperatura em kelvin e pressão em pascal.

$$\ln P_i^{*,l} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i}\ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \text{ para } C_{8i} \leq T \leq C_{9i} \quad (4.17)$$

Os parâmetros da equação estendida de Antoine estão dispostos na Tabela 4.15.

**Tabela 4.15** – Parâmetros PLXANT

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
C <sub>1</sub>	28,661	C <sub>6</sub>	0
C <sub>2</sub>	-16.238	C <sub>7</sub>	0
C <sub>3</sub>	0	C <sub>8</sub>	0
C <sub>4</sub>	0	C <sub>9</sub>	1.000
C <sub>5</sub>	0		

#### 4.7.2.2.4. CALOR ESPECÍFICO NO ESTADO LÍQUIDO

O modelo CPLIKC, representado pela equação 4.18, com temperatura em kelvin e C<sub>p</sub> em kJ/kmol·K, foi utilizado para adicionar o calor específico líquido no simulador. Em seu trabalho, Viell (2014), definiu o parâmetro C<sub>1</sub> com o valor de calor específico reportado por Freire et al. (2011); já os parâmetros C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> foram ajustados a partir dos dados presentes no trabalho de Strechan et al. (2008), de calor específico do [bmim][OAc].

$$C_{p,i}^{*,l} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + \frac{C_{5i}}{T^2} \text{ para } C_{6i} < T < C_{7i} \quad (4.18)$$

Os parâmetros do modelo CPLIKC estão exibidos na Tabela 4.16.

**Tabela 4.16** – Parâmetros CPLIKC

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
C <sub>1</sub>	319,1622	C <sub>5</sub>	0
C <sub>2</sub>	-0,5123	C <sub>6</sub>	0
C <sub>3</sub>	0,001696	C <sub>7</sub>	1.000
C <sub>4</sub>	0		

#### 4.7.2.2.5. ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

Assim como a pressão de vapor, a entalpia de vaporização para líquidos iônicos é difícil de medição. Os dados reportados no trabalho de Liu et al. (2010), obtidos por meio de simulação molecular dinâmica no software AMBER, foram ajustados por Viell (2014) com o modelo DHVLDP, mostrado na equação 4.19, com temperatura em kelvin e ΔH<sub>vap</sub> em kJ/kmol.

$$\Delta H_{vap,i} = C_{1i}(1 - T_{ri})^{(C_{2i} + C_{3i}T_{ri} + C_{4i}T_{ri}^2 + C_{5i}T_{ri}^3)} \text{ para } C_{6i} \leq T \leq C_{7i} \quad (4.19)$$

$$\text{Onde } T_{ri} = T/T_{ci}$$

Os parâmetros da equação 4.19 estão retratados na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17** – Parâmetros DHVLDP

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	200.100	<b>C<sub>5</sub></b>	0
<b>C<sub>2</sub></b>	0,1163	<b>C<sub>6</sub></b>	0
<b>C<sub>3</sub></b>	0	<b>C<sub>7</sub></b>	1.000
<b>C<sub>4</sub></b>	0		

## 5. AVALIAÇÃO DOS MODELOS TERMODINÂMICOS

A regressão dos dados de equilíbrio líquido-vapor presente na seção 4.6 foi efetuada no próprio Aspen. Para fração de [emim][OAc] na fase vapor estipulou-se um valor de  $10^{-10}$ , pois quando definida em 0 a regressão dificilmente convergia.

O menu **Properties| Regression** fornece diversas opções para a forma como a regressão é calculada. No que diz respeito a função objetivo, a generalização do método dos mínimos quadrados, máxima verossimilhança (*Maximum-likelihood*), é a padrão do Aspen. Essa função é formada por todas as variáveis medidas, temperatura, pressão, composição da fase líquida e vapor. Além da máxima verossimilhança, outras funções objetivo estão disponíveis no simulador para diferentes propósitos. A função de mínimos quadrados comum (*Ordinary least squares*) formada por pressão e a frações dos componentes na fase vapor para dados ELV isotérmicos, ou temperatura e composição da fase vapor para dados ELV isobáricos. O método de Barker (*Barker's method*) e o Barker modificado (*Modified Barker*), sendo o primeiro formado apenas por pressão e o último por pressão e composição da fase vapor. Também são concedidas pelo simulador as funções objetivo Coeficientes de atividade (*Activity coefficients*), Constantes de equilíbrio (*Equilibrium constants*) e Volatilidade relativa (*Relative volatility*) compostas pelos coeficientes de atividade, constantes de equilíbrio e volatilidade relativa tendo como base o primeiro componente, respectivamente. Dentre essas funções optou-se pela máxima verossimilhança, por abranger todas as variáveis presentes nos dados de ELV disponíveis para o sistema [emim][OAc]-etanol-água.

No que se refere ao algoritmo principal e ao método de inicialização, o Aspen recomenda os padrões Britt-Luecke e Deming, respectivamente. Dado que esses não apresentaram problemas de convergência foram utilizados ao longo de todas as regressões. No caso do número máximo de iterações, para o método de inicialização e algoritmo principal, o valor padrão foi trocado para 500, visto que em alguns casos para o valor *default*, a regressão não convergia.

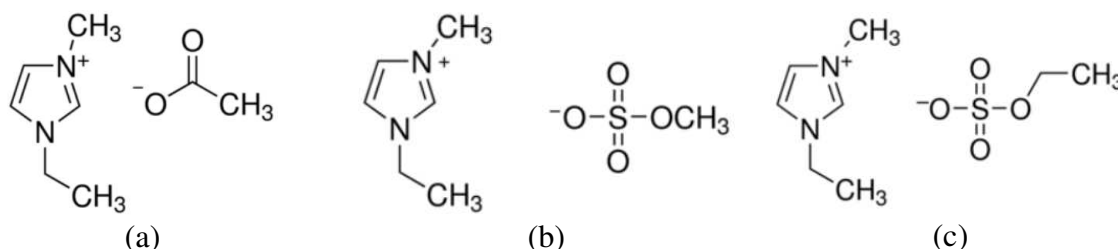
A condição de regressão descrita foi empregada tanto para o modelo UNIQUAC, quanto para o modelo NRTL.

### 5.1. UNIQUAC

Para realizar a regressão com o modelo UNIQUAC foi necessário adicionar duas outras propriedades do [emim][OAc] no Aspen, volume molecular de van der Waals e área



superficial de van der Waals, obtidas em Santiago, Santos e Aznar (2010). Como este trabalho não relatava tais propriedades para o [emim][OAc], foram utilizadas informações de dois líquidos iônicos distintos. No caso, o [emim][MeSO<sub>4</sub>] e o [emim][EtSO<sub>4</sub>], em razão de possuírem uma semelhança estrutural com o líquido iônico estudado, sendo suas fórmulas estruturais apresentadas na Figura 5.1.



**Figura 5.1** – Fórmula estrutural do: (a) [emim][OAc], (b) [emim][MeSO<sub>4</sub>] e (c) [emim][EtSO<sub>4</sub>]

A princípio, usou-se apenas o parâmetro binário  $b_{ij}$  de cada par do sistema para o ajuste do modelo, porém, nos casos em que a regressão convergia eram obtidos altos valores de RMSE. Desta forma, o parâmetro  $a_{ij}$  foi habilitado para auxiliar o ajuste. Na Tabela 5.1 estão dispostos as menores RMSE atingidas para cada um dos pares  $r$  e  $q$  analisados. Visto que as variáveis dos dados de ELV possuem ordem de grandezas distintas, seus respectivos erros foram calculados separadamente de forma a evitar que as RMSE decimais e centesimais fossem englobadas pelos desvios na classe das unidades ou dezenas e, que esses fossem atenuados pelos primeiros, caso medidos em uma RSME global.

**Tabela 5.1** – RMSE em função do volume molecular e área estrutural

Líquido Iônico	$r$	$q$	RMSE <sub>temperatura</sub>	RMSE <sub>pressão</sub>	RMSE <sub>composições</sub>
[emim][MeSO <sub>4</sub> ]	7,5774	6,028	15,025	0,164	0,0266
[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	8,3927	6,626	16,127	0,160	0,0272

Praticamente não houve diferença entre a melhor regressão de cada par, volume molecular e área estrutural, avaliado. Isso se deve ao fato de serem valores bem próximos. Logo, caso disponíveis dados de volume molecular e área estrutural para o [emim][OAc], provavelmente similares aos analisados dado a semelhança na estrutura desses líquidos iônicos, seriam obtidos RMSE análogos aos dispostos na Tabela 5.1. Ainda com base nesses dados pode-se afirmar que a representação do sistema [emim][OAc]-água-etanol pelo modelo UNIQUAC não é satisfatória, haja vista o alto erro na estimativa da temperatura e um considerável para as composições.

Valores dos parâmetros  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  ajustados pelas regressões referentes à Tabela 5.1, tal como os dados estimados por cada estão presentes no Apêndice A.

## 5.2. NRTL

Para as primeiras regressões com o modelo NRTL ajustou-se os parâmetros binários  $b_{ij}$  de cada par de componente do sistema, tal como os parâmetros  $c_{ij}$  de cada. Entretanto, essas não forneceram erros satisfatórios quando a regressão convergia. Assim, também foram empregados os parâmetros  $a_{ij}$  e  $d_{ij}$ , a fim de aprimorar o ajuste.

De forma análoga a realizada para a avaliação da regressão com o modelo UNIQUAC, as RMSE da temperatura, da pressão e das composições foram calculados separadamente. A melhor regressão resultou os erros presentes na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – RMSE para regressão com modelo NRTL

RMSE <sub>temperatura</sub>	RMSE <sub>pressão</sub>	RMSE <sub>composições</sub>
0,1822	0,000940	0,000159

As ordens de grandeza das raízes desses erros quadráticos médios indicam uma qualidade satisfatória da regressão, bem como a representação dos dados experimentais pelo modelo NRTL. Os parâmetros ajustados por essa regressão estão dispostos na Tabela 5.3, com temperatura em kelvin. Por outro lado, os dados estimados por estes e utilizados para calcular a RMSE estão presentes no Apêndice B.

**Tabela 5.3** – Parâmetros regredidos com modelo NRTL

Parâmetro	Valor	Valor	Valor
Componente i	Etanol	Água	Etanol
Componente j	Água	[emim][OAc]	[emim][OAc]
$a_{ij}$	-11,597	-70,292	-65,284
$a_{ji}$	-83,649	-100,000	-52,824
$b_{ij}$	3.172,463	30.000,000	30.000,000
$b_{ji}$	30.000,000	-30.000,000	17.326,320
$c_{ij}$	0,216	0,685	0,366
$d_{ij}$	-0,00805	-0,0110	-0,00307
Temperatura inferior	0,000	0,000	0,000
Temperatura superior	1.000,000	1.000,000	1.000,000

Outras informações relevantes para complementar a análise da qualidade da regressão são a soma dos erros quadrados ponderados, o teste de consistência e o desvio padrão de cada parâmetro ajustado, todas fornecidas pelo Aspen Plus na aba **Regression| Results**.

A soma dos erros quadrados ponderados foi calculada em 42,890. Os desvios dos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.4. Já o teste de consistência termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-vapor não foi realizado, visto que esse só possível para sistemas binários, sendo o em estudo um ternário.

Tabela 5.4 – Desvios padrão dos parâmetros regredidos com o modelo NRTL

Parâmetro	Valor	Valor	Valor
Componente i	Etanol	Água	Etanol
Componente j	Água	[emim][OAc]	[emim][OAc]
$a_{ij}$	11,806	0,163	0,742
$a_{ji}$	0,183	0,000	3,893
$b_{ij}$	4.196,123	0,000	0,000
$b_{ji}$	0,000	0,000	1.339,370
$c_{ij}$	0,165	0,0654	0,0220
$d_{ij}$	0,00233	0,000834	0,000231

De acordo com o próprio simulador, indícios de um ajuste insatisfatório são:

- Desvio padrão alto comparado com o valor do parâmetro. Além disso, desvio padrão com valor 0 para um parâmetro regredido indica que esse está no limite do intervalo de valores que pode assumir;
- Raiz dos erros quadrados residuais acima de 10, valor usual para dados de equilíbrio líquido-vapor;
- Os dados de equilíbrio líquido-vapor são rejeitados no teste de consistência termodinâmica.

Para os parâmetros  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$  e  $d_{ij}$  do par etanol-água foram obtidos desvios consideráveis, sendo esses para o  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  na ordem dos seus próprios valores. No caso dos parâmetros  $b_{ji}$  do par etanol-água,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$ , e  $b_{ji}$  do par água-[emim][OAc] e  $b_{ij}$  do etanol-[emim][OAc] observa-se que todos estão no limite do seu intervalo, uma vez que possuem o desvio padrão igual a zero. Os demais parâmetros apresentaram desvios padrão razoáveis quando comparados as suas respectivas grandezas.

A determinação da raiz dos erros quadrados residuais é semelhante à da RMSE, porém, tem como base a soma dos erros quadrados ponderados, número total de pontos de dados e número total de parâmetros conforme demonstrada na equação 5.1.

$$\text{Raiz dos erros quadrados residuais} = \sqrt{\frac{\text{soma dos erros quadrados ponderados}}{\beta - \pi}} \quad (5.1)$$

Para a soma dos erros quadrados ponderados de 42,890, 18 parâmetros ajustados e 48 pontos de dados, contando temperatura, pressão e composição de cada componente em cada fase, tem-se uma raiz dos erros quadrados residuais de 1,196. Um valor que indica uma regressão satisfatória, evidenciada anteriormente pelo RMSE. Já a consistência termodinâmica dos dados de equilíbrio não foi analisada, conforme discutido anteriormente.

Embora a RSME e a raiz dos erros quadrados residuais demonstrem um ajuste adequado dos dados experimentais, os altos desvios padrão de alguns parâmetros regredidos sugerem que a predição de cenários não descritos por esses dados, interpolações e mais ainda as extrapolações, apresentará certa inconsistência. Diversas outras regressões foram realizadas, alterando estimativa inicial dos parâmetros e métodos de convergência, entretanto, não foi possível aprimorar os resultados supracitados. No caso do desvio padrão ocorria uma alternância entre os parâmetros com desvios nulos e os com desvios altos.

Visto que o trabalho de onde foram retirados os dados de equilíbrio líquido-vapor também possui os parâmetros de interação binária para o modelo NRTL, simulações com esses parâmetros e os regredidos por meio do Aspen foram confrontadas a fim de avaliar a coerência dos dados estimados. Os parâmetros de interação binária para o sistema [emim][OAc]-etanol-água presentes em Ge et al. (2008) estão dispostos na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5** – Parâmetros presentes em Ge et al. (2008) para o modelo NRTL

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Valor</b>	<b>Valor</b>
Componente i	Etanol	Água	Etanol
Componente j	Água	[emim][OAc]	[emim][OAc]
$a_{ij}$	0,806535	0	0
$a_{ji}$	0,514285	0	0
$b_{ij}$	-266,5383	-1.726,8463	-1.536,5648
$b_{ji}$	444,8857	-1.057,2408	-994,2507
$c_{ij}$	0,4	0,3	0,3
$d_{ij}$	0	0	0

Ge e colaboradores afirmam que os parâmetros binários referentes ao par etanol-água foram extraídos de Tang et al. (2003) e fixados, juntamente com os  $c_{ij}$  dos pares água-[emim][OAc] e etanol-[emim][OAc], durante a regressão dos demais. Além disso, os autores apresentam os parâmetros  $b_{ij}$  e  $b_{ji}$  na forma de  $\Delta g_{ij}$  e  $\Delta g_{ji}$ . Diferentemente da terminologia do Aspen, equação 4.11,  $\tau_{ij}$  também pode ser definido conforme equação 5.2, de acordo com Revelli et al. (2010).

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (5.2)$$

Desta forma, os parâmetros binários fornecidos na forma de  $\Delta g_{ij}$  e  $\Delta g_{ji}$  foram convertidos em  $b_{ij}$  e  $b_{ji}$  dividindo-os pela constante universal dos gases,  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

A coerência termodinâmica dos dados estimados por meio dos parâmetros fornecidos em Ge et al. (2008) e dos regredidos no Aspen foi avaliada através do cálculo do ponto de bolha de misturas com diferentes composições de etanol, água e [emim][OAc]. A temperatura nesse ponto foi estimada com o bloco *FLASH*, definindo a fração de vapor

produzido em 0 e a pressão de operação de 1 bar. Os pontos de bolhas obtidos estão expostos na Tabela 5.6, sendo a coluna  $T_{\text{bolha artigo}}$  referente aos valores estimados com os parâmetros de Ge e colaboradores e a  $T_{\text{bolha regressão}}$  aos parâmetros regredidos no Aspen, ambas as temperaturas em grau Celsius.

**Tabela 5.6** – Ponto de bolha para diferentes frações molares da mistura [emim][OAc]-etanol-água

$X_{\text{[emim][OAc]}}$	$X_{\text{água}}$	$X_{\text{etanol}}$	$T_{\text{bolha artigo}}$	$T_{\text{bolha regressão}}$
0,00	0,50	0,50	79,50	98,81
0,20	0,60	0,20	104,11	113,32
0,40	0,40	0,20	139,15	124,96
0,60	0,20	0,20	199,37	143,62

Para uma solução equimolar de etanol-água já é observada uma divergência entre os pontos de bolhas estimados. De acordo com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor extraídos da interface do NIST no Aspen Plus, presentes no Anexo I, uma mistura equimolar de etanol e água começa a ebulir em 79,88°C, quando sujeita a uma pressão de 101,32 kPa. Esse valor comprova a inconsistência na previsão de condições não descritas nos dados de equilíbrio, utilizados para regressão no Aspen, pelos parâmetros ajustados, sugerida anteriormente com base nos seus devidos padrões. Em contrapartida, a temperatura estimada com os parâmetros de Ge e colaboradores é praticamente idêntica à reportada na série experimental do NIST. Outro detalhe a ser notado é a influência da composição do [emim][OAc] na temperatura que se inicia a evaporação da solução. Dado a sua elevada temperatura de ebulição, 304,85 °C, espera-se que o aumento da sua concentração na mistura promova um impacto considerável no ponto de bolha dessa. Tal impacto é notável nos resultados da simulação com os parâmetros binários de Ge e colaboradores, porém, bem mais tênues nos estimados pelos parâmetros ajustados na regressão do Aspen.

Na tentativa de melhorar a qualidade da predição dos modelos foram conduzidas outras regressões, tanto para o pacote NRTL quanto para o UNIQUAC, ajustando somente os parâmetros de interação entre o líquido iônico e os solventes. Nesses casos, os parâmetros de interação binária do par etanol-água não foram regredidos, sendo utilizados os presentes na biblioteca do Aspen. Entretanto, não se obtiveram valores satisfatórios de RMSE, todos acima dos apresentados anteriormente.

Dessa forma, optou-se por conduzir as simulações empregando os parâmetros presentes em Ge et al. (2008), devido a sua maior coerência termodinâmica.

Nessa dissertação foram simuladas condições de operações que fazem uso da extrapolação do modelo – devido à falta de dados com uma representatividade mais ampla do sistema [emim][OAc]-etanol-água –, sendo que isso gera resultados com certa divergência do fenômeno real. Porém, para o nível de estudo, uma síntese de processo, essas estimativas são satisfatórias.

## 6. DISSOLUÇÃO E FRACIONAMENTO DA BIOMASSA

Nas subseções seguintes são apresentados, separadamente, os resultados e discussões dos balanços mássicos e energéticos das etapas de dissolução e fracionamento. Esses balanços não levam em consideração a implantação dos ciclos dos solventes, caso fossem considerados, promoveriam uma ligeira alteração nos dados apresentados, devido à baixa carga de biomassa praticada, 2,5% em massa, e da diferença de composição entre material reciclado e fresco. Ademais, como a energia necessária para o condicionamento dos solventes à sua temperatura de utilização varia de acordo com as condições dos seus ciclos, essa carga térmica é apresentada na seção de avaliação dos fluxogramas.

### 6.1. DISSOLUÇÃO

Essa etapa se inicia com a mistura do [emim][OAc], previamente aquecido até 150°C a 1 atm, com o bagaço de cana-de-açúcar, a 25°C e 1 atm. A vazão de cada componente presente nessas correntes está apresentada na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1** – Composição das correntes de líquido iônico e biomassa

Componente	Correntes (kg/h)	
	Biomassa	Líquido iônico
Celulose	2.461,35	
Hemicelulose	1.454,23	
Lignina	1.318,62	
Ácidos Orgânicos	26,64	
Sacarose	246,85	
Cinzas	166,81	
[emim][OAc]		226.956,98
Água		1.140,49
Total	5.674,49	228.097,47

Por intermédio desses dados nota-se que a vazão necessária de [emim][OAc] para realizar o pré-tratamento do bagaço de cana é muito expressiva, cerca de 40,20 kg de líquido iônico/kg de bagaço. Tal vazão se deve a baixa concentração de biomassa empregada, que por sua vez é limitada pela alta viscosidade do líquido iônico, a qual dificulta a transferência de massa durante essa etapa. De modo a contornar esse empecilho se tem estudado a utilização de co-solventes (ZHAO et al., 2013; MINNICK et al., 2016; STOLARSKA et al., 2017; SÁNCHEZ et al., 2018). Essas substâncias são misturadas ao líquido iônico com intuito de se obter uma solução de menor viscosidade, auxiliando assim a dissolução da biomassa. Andanson

et al. (2014), por exemplo, apontam que ao empregar soluções de DMSO com [bmim][OAc], o tempo e a temperatura necessários para a dissolução são reduzidos, quando comparados a essa etapa conduzida com líquido iônico puro. Os autores afirmam que essa melhoria se deve a redução drástica da viscosidade do [bmim][OAc] promovida pelo uso do co-solvente. Assim como Andanson e colaboradores, Minnick et al. (2016) estabelecem que co-solventes auxiliam na dissolução, por meio da avaliação da performance de misturas de [emim][DEP] com DMSO, DMF e DMI. Assim sendo, os co-solventes se apresentam como uma atraente alternativa para aprimorar as condições operacionais da etapa de dissolução, concentração de biomassa, temperatura e tempo de residência, além de promover uma redução no consumo de líquido iônico, que impacta substancialmente no custo de operação. Nesta dissertação, o impacto da utilização de co-solventes no sistema em estudo não foi avaliado devido à falta de dados experimentais.

Ao término da dissolução, a mistura resultante é então separada em duas correntes, uma contendo o [emim][OAc] e a fração da biomassa dissolvida, a segunda com sólidos não dissolvidos contendo uma parcela do solvente, que naturalmente fica aderida ao sólido. As composições dessas correntes estão retratadas na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2** – Composição das correntes de mistura da dissolução, resíduo e líquido iônico com biomassa dissolvida

Componente	Mistura da dissolução	Correntes (kg/h)	
		Resíduo	Líquido iônico com biomassa dissolvida
Celulose	2.461,35	468,83	1.992,52
Hemicelulose	1.454,23	277,00	1.177,23
Lignina	1.318,62	251,17	1.067,45
Ácidos Orgânicos	26,63	5,07	21,56
Sacarose	246,85	47,02	199,83
Cinzas	166,81	31,77	135,04
[emim][OAc]	226.956,99	4.045,75	222.911,24
Água	1.140,49	20,33	1.120,16
Total	233.771,97	5.146,94	228.625,03

A perda de solvente no resíduo foi calculada com base nos dados experimentais presentes em Dibble et al. (2011). Nesse trabalho, celulose dissolvida no [emim][OAc] é precipitada por meio da adição de uma solução composta por etanol e acetona. O precipitado é então separado da solução por filtração e prensado, gerando ao final uma torta com 21% em massa de sólidos. Essa fração varia de acordo com a resistência da torta e composição do licor mãe e, embora essas no cenário simulado sejam diferentes das presentes em Dibble et al. (2011),



tal valor foi utilizado para fechar os balanços de massas nas etapas de separação sólido-líquido, devido à carência de dados mais representativos.

Nessa etapa, aproximadamente 4 t/h de [emim][OAc] são desperdiçadas com a corrente de resíduo, apesar de representar cerca de 1,8% do valor total adicionado inicialmente, o alto preço desse solvente torna essa perda bastante considerável. Atualmente, os líquidos iônicos são utilizados majoritariamente na academia, desta forma, não sendo representativo o preço desse tipo de solvente – relatado em site de fornecedores regulares – para utilização em larga escala. De acordo com Liang et al. (2018), uma significativa diferença no preço desses solventes é observada, 1 – 800 US\$/kg, devido à sua estrutura e escala de produção. No caso do [emim][OAc], um valor de 101 US\$/kg, para uma escala em toneladas, foi relatado em Viell (2014), dado obtido por meio de comunicação entre o autor e um membro da BASF. Desta forma, cerca de 408.620 US\$/h em [emim][OAc] seriam perdidos na corrente de resíduo.

Ainda em Dibble et al. (2011), parte do líquido iônico remanescente na torta de filtração é recuperada por meio de lavagens sucessivas com etanol e água, sendo gasto ao todo 6g do primeiro por grama de torta e 16g do segundo por grama de torta, gerando uma concentração de [emim][OAc] nessa inferior a 0,2% em massa. Os inconvenientes dessa prática são a necessidade de grandes quantidades de solventes para recuperar o líquido iônico na torta, pensando no processo em escala industrial, e o elevado gasto energético para recuperá-los e reciclá-los. Na grande maioria dos trabalhos experimentais a lavagem é realizada com água, entretanto, apenas em alguns essa etapa é quantificada, como em Dibble et al. (2011) e Underkofler et al. (2015), onde quantidades significativas desse solvente são empregadas. Dessa forma, outras metodologias de filtração devem ser pesquisadas a fim de minimizar a perda de líquido iônico nessa operação unitária, mas que não requeiram etapas subsequentes dispendiosas, como evaporação de solventes de lavagem pouco voláteis. Um exemplo seria a utilização de auxiliares filtrantes, conforme apresentado em Kinnarinen, Golmaei e Häkkinen (2013), que contribuem para a redução da umidade da torta por meio do incremento da sua porosidade e rigidez. Pela falta de dados de métodos menos onerosos para recuperar o [emim][OAc] presente na torta de filtração, tal fração foi considerada como perda.

## **6.2. FRACIONAMENTO DA BIOMASSA**

Na primeira fase do fracionamento, por volta de 16,01 kg de etanol anidro/kg de bagaço são adicionados à corrente de [emim][OAc] com bagaço dissolvido, proveniente da etapa anterior. A mistura resultante é então resfriada a 25°C, com o intuito de promover a

precipitação reportada em Castro et al. (2014), sendo necessário a retirada de uma quantidade de energia na ordem de 15,17 MJ/kg de bagaço. Dado a alta viscosidade do sistema composto por líquido iônico e biomassa dissolvida, seu resfriamento antes da etapa de fracionamento seria muito custoso. Como ao juntar o anti-solvente a viscosidade do sistema é reduzida, promovendo ganho no coeficiente global de troca térmica, o arrefecimento é efetuado após tal junção.

Assim, com a adição de etanol e diminuição da temperatura da mistura ocorre a formação de um precipitado que é posteriormente separado por meio de filtração, originando duas correntes, precipitado e solução, cujas composições estão apresentadas na Tabela 6.3.

**Tabela 6.3** – Composição das correntes obtidas mediante a adição de etanol

Componente	Alimentação do filtro	Correntes (kg/h)	
		Precipitado	Solução
Celulose	1.992,52	1.677,63	314,89
Hemicelulose	1.177,23	862,34	314,89
Lignina	1.067,45	0	1.067,45
Ácidos Orgânicos	21,56	0	21,56
Sacarose	199,83	0	199,83
Cinzas	135,04	135,04	0
[emim][OAc]	222.911,24	7.123,65	215.787,59
Água	1.483,60	47,41	1.436,19
Etanol	90.497,50	2.892,06	87.605,44
Total	319.485,97	12.738,13	306.747,84

Cerca de 84% da celulose dissolvida é recuperada nessa etapa, no caso da hemicelulose, uma fração levemente inferior, aproximadamente 73%. Com base nos dados de Castro et al. (2014), para as quantidades de [emim][OAc] e etanol empregadas, até 62.978,47 kg/h de lignina continuariam dissolvidas. Conforme debatido previamente na seção 4.4.3, essas quantidades devem sofrer alterações em um processo real, tendo em vista o método utilizado por Castro e colaboradores para quantificar a solubilidade dos componentes da biomassa em solução de líquido iônico com anti-solvente.

A fim de promover a segunda precipitação, o sistema deve conter aproximadamente 19,01 kg de água/kg de bagaço. Como certa quantidade desse componente já está presente na solução oriunda da etapa anterior, 106.457,61 kg/h são adicionados. Devido ao calor de mistura, a temperatura da solução resultante é elevada a 48,87°C, sendo assim necessário a retirada de uma quantidade de energia na ordem de 5,10 MJ/kg de bagaço, para condicioná-la a 25°C. Esse caráter exotérmico da mistura é reportado em Hall et al. (2012), onde afirma-se que a adição de

água, até mesmo em pequenas quantidades, no [emim][OAc] provoca um aumento rápido e significativo na temperatura da mistura.

Dessa forma, com a adição de água e condicionamento da mistura, gera-se um precipitado que é seguidamente separado mediante filtração, resultando duas correntes, precipitado 2 e solução 2, cujas composições estão apresentadas na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4** – Composição das correntes obtidas mediante a adição de água

Componente	Alimentação do filtro	Correntes (kg/h)	
		Precipitado 2	Solução 2
Celulose	314,90	207,71	107,19
Hemicelulose	314,89	0	314,89
Lignina	1.067,45	198,89	868,56
Ácidos Orgânicos	21,56	21,56	0
Sacarose	199,83	199,83	0
Cinzas	0	0	0
[emim][OAc]	215.787,59	1.239,49	214.548,10
Água	107.893,80	619,75	107.274,05
Etanol	87.605,44	503,21	87.102,23
Total	413.205,46	2.990,44	410.215,02

No precipitado é recuperado aproximadamente 66% da celulose remanescente em solução após a primeira precipitação. Por outro lado, apenas 18,63% da lignina dissolvida é regenerada nessa corrente. Karatzos, Edye e Doherty (2012) descrevem tentativas de remover a lignina restante no [emim][OAc] utilizando adições consecutivas de água, em razões mássicas água/[emim][OAc] na ordem 2 e 3,5. Entretanto, os autores apontam que ao final dessas adições somente uma pequena parcela de lignina é removida da solução, sendo obtido um material constituído predominantemente por hemicelulose, cerca de 70% em massa, não se apresentando como uma abordagem interessante para aplicação industrial. Além disso, as correntes do processo decorrente dessa abordagem apresentariam vazões enormes, o que resultaria em CAPEX e OPEX muito elevados.

A remoção da celulose, hemicelulose e lignina ainda em solução é então realizada por meio de uma sequência de micro e ultrafiltração. De acordo com Lipscomb et al. (2013), ao final dessa sequência apenas solutos de tamanhos semelhantes ao líquido iônico e a água permanecem em solução. Embora os autores não apresentem as condições, temperatura e pressão, em que essas operações foram realizadas, Seader, Henley e Roper (2011) assinalam que em bioprocessos essas operações unitárias são comumente conduzidas entre 4 a 30°C, com uma perda de carga de 5 a 50 psi. Dessa forma, no presente trabalho a sequência de filtrações

foi simulada a 25°C e 1 atm, sendo obtidas as correntes cujas constituições estão dispostas na Tabela 6.5.

**Tabela 6.5** – Composição das correntes obtidas após sequência de micro e ultrafiltração

Componente	Correntes (kg/h)		
	Alimentação do filtro	Retido	Filtrado
Celulose	107,19	107,19	0
Hemicelulose	314,89	314,89	0
Lignina	868,56	868,56	0
Ácidos Orgânicos	0	0	0
Sacarose	0	0	0
Cinzas	0	0	0
[emim][OAc]	214.548,10	2.547,38	212.000,72
Água	107.274,05	1.273,69	106.000,36
Etanol	87.102,23	1.034,19	86.068,04
Total	410.215,02	6.145,90	404.069,12

A umidade presente na torta de filtração, resultante da micro e ultrafiltração, foi estimada de forma análoga a das etapas anteriores. No que diz respeito a fração sólida obtida, essa é composta em sua maioria de lignina e hemicelulose, cerca de 67 e 24%, respectivamente, em base mássica. O filtrado, por sua vez, é formado por uma alta vazão de solução contendo [emim][OAc], etanol e água, a qual implicará um elevado consumo energético na etapa de regeneração dessas substâncias. Tal vazão é consequência da baixa carga de sólidos praticada na dissolução, que demanda grandes quantidades de anti-solventes para realizar as precipitações.

Dessa forma, nota-se que possibilitar a dissolução em concentrações maiores de biomassa é o ponto chave para aprimorar as condições operacionais e, conseqüentemente, a atratividade do pré-tratamento com líquidos iônicos.

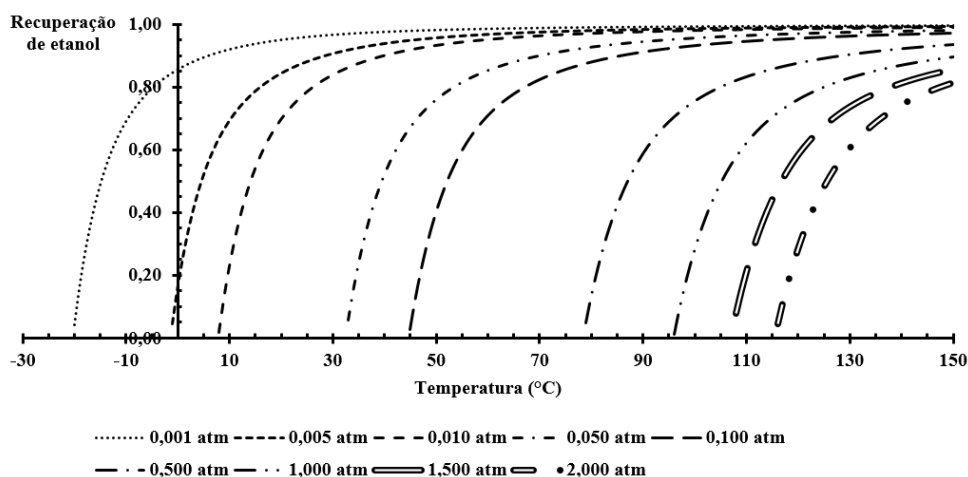
## 7. AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DOS SOLVENTES

As análises para definir as condições operacionais de cada etapa de separação foram realizadas com os fluxogramas operando sem o reciclo dos solventes recuperados e são apresentadas a seguir. Entretanto, ao final de cada subseção são apontadas as alterações decorrentes do emprego dos reciclos.

### 7.1. FLUXOGRAMA 1 – SEPARAÇÃO DA MISTURA [EMIM][OAC]-ETANOL-ÁGUA POR VASO FLASH

Conforme apresentado na seção 4.5, essa configuração de processo é formada por dois vasos flash. O primeiro visa a obtenção de um produto de topo rico em etanol, o segundo, por outro lado, uma corrente composta majoritariamente por água.

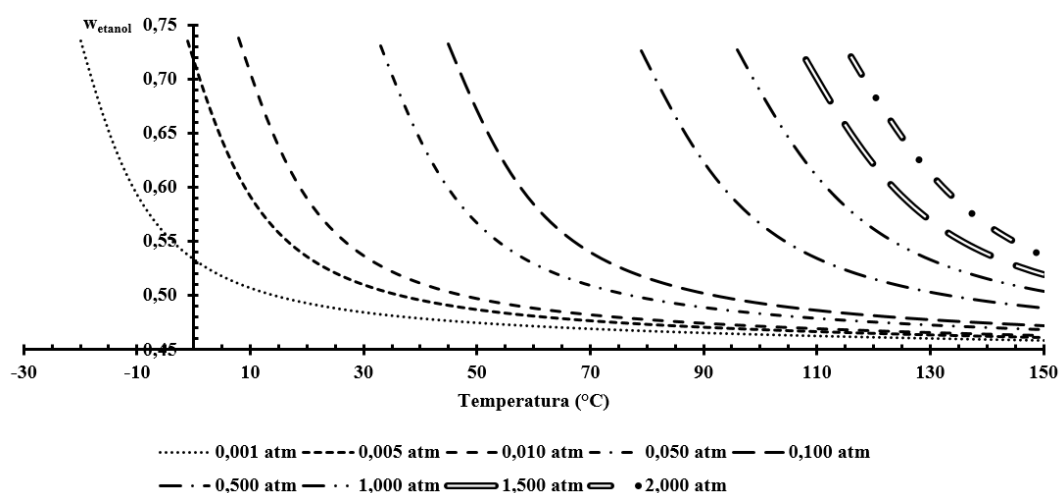
Para a realização do cálculo Flash duas variáveis do bloco devem ser especificadas, no caso, definiram-se a temperatura e pressão de operação. Após essa especificação, a influência dessas variáveis na separação do primeiro vaso foi avaliada por meio de uma análise de sensibilidade. Para pressão estipulou-se um intervalo de estudo de 0,001 atm até 2 atm, de acordo com Jorish (2015), 0,001 atm representa o limite inferior da faixa de vácuo brando, abaixo desse valor a operação do flash certamente se tornaria mais onerosa e complicada. No caso da temperatura, a mínima investigada variou de acordo com a pressão, sendo estabelecida a temperatura no ponto de bolha da mistura. A máxima temperatura examinada, por outro lado, foi definida em 150°C, valor no qual a fração de etanol recuperado se tornava praticamente constante para todas as pressões analisadas. Na Figura 7.1 está representada a influência da temperatura e pressão de operação do vaso flash na fração de recuperação de etanol como produto de topo.



**Figura 7.1** – Influência das condições de operação do flash na recuperação de etanol

A redução da pressão favorece a recuperação de etanol, uma vez que temperaturas cada vez menores são necessárias para iniciar a evaporação da mistura. Nos casos de operação de um vaso pressurizado, 1,5 e 2 atm, a regeneração do etanol fica em torno de 85%, porém, uma temperatura de 150°C é necessária para promover tal recuperação, muito acima do limite estabelecido para os processos de separação, 100°C, com o intuito de minimizar ou até mesmo evitar decomposição térmica do [emim][OAc]. Para o tanque Flash trabalhando em pressão atmosférica é possível proporcionar a separação do etanol à 100°C, embora essa seja muito baixa, 28% aproximadamente. Deste modo, para se obter recuperações satisfatórias desse solvente, em temperaturas que impossibilitem a decomposição do [emim][OAc], deve-se operar o vaso flash sob vácuo.

Dado que certa quantidade de água também evapora durante essa etapa, a pureza do etanol recuperado também deve ser avaliada com intenção de especificar a operação do Flash. Na Figura 7.2 é exibida a fração mássica do etanol recuperado para diferentes condições de temperatura e pressão do flash.



**Figura 7.2** – Influência das condições de operação do flash na fração mássica do etanol recuperado

Mediante essa avaliação nota-se uma relação de perde e ganha entre o grau de pureza do etanol e sua fração de recuperação. No caso de um produto de topo com pouco menos de 75% em massa de etanol foram obtidas, em todas as condições investigadas, recuperações inferiores a 10%. Por outro lado, recuperações de etanol acima de 80% apresentaram composições mássicas desse componente abaixo de 55%. Em ambos os casos a quantidade de água presente no etanol regenerado é considerável, assim sendo, possivelmente sua seletividade na precipitação do material rico em celulose seria significativamente inferior à de uma linha com etanol fresco.

Como separações sucessivas por vasos flash da mistura residual de etanol, água e [emim][OAc] resultariam em produtos de topo com cada vez mais água, e que para atingir uma pureza satisfatória do etanol recuperado seria necessário destilar o vapor produzido – operação que foge da proposta do fluxograma 1 e que é estudada no fluxograma 2 – não foram efetuadas outras análises para o fluxograma 1.

Por fim, observa-se que o aumento da volatilidade relativa do par etanol-água gerado pela presença do [emim][OAc] no sistema não é suficiente para viabilizar a separação desses componentes por um simples tambor flash.

## **7.2. FLUXOGRAMA 2 – SEPARAÇÃO DA MISTURA [EMIM][OAc]-ETANOL-ÁGUA POR DESTILAÇÃO**

Nessa proposta de processo a mistura contendo [emim][OAc], etanol e água é submetida primeiramente a uma destilação, recuperando o etanol como destilado e como produto de fundo uma solução formada basicamente por água e [emim][OAc]. Essas substâncias são posteriormente separadas num vaso flash.

Para as avaliações iniciais, determinação da pressão de operação, grau de recuperação do etanol e composição do destilado foi utilizado o bloco *DSTWU*, dado a simplicidade das informações requeridas para a simulação da coluna quando comparado ao bloco rigoroso *RadFrac*, cuja utilização não se faz relevante nesse primeiro momento.

O projeto de uma coluna de destilação se inicia com a definição da sua pressão de operação, além do nível de recuperação dos componentes de interesse. Caso possível, o funcionamento da coluna deve ocorrer à pressão atmosférica a fim de se reduzir custos de operação e com equipamentos acessórios, como bombas à vácuo, no caso da necessidade de se operar abaixo de 1 atm. Entretanto, quando a temperatura no refeedor é limitada pela decomposição de algum composto de interesse – como no presente caso a 100°C para evitar degradação do [emim][OAc] – operações à vácuo podem ser indispensáveis.

Dessa forma, a pressão da coluna foi especificada analisando-se as temperaturas do destilado e do refeedor. Para uma coluna operando a 1 atm e promovendo frações de recuperação de 0,99 e 0,089 de etanol e água, respectivamente, que resulta em um destilado com 90% em massa de etanol, o refeedor apresenta uma temperatura de 116,86°C. Por outro lado, uma temperatura de 109,85°C é obtida para uma coluna cujas recuperações de etanol e água são 80 e 7,2%, na devida ordem, produzindo um produto de topo com mesma composição adquirida no cenário anterior. Esse grau de recuperação do etanol, 80%, foi estabelecido como

o valor mínimo a ser atingido. Visto que as temperaturas estimadas estão acima do máximo definido para impedir a degradação do [emim][OAc], a redução da pressão da coluna se faz necessária.

De acordo com Seader, Henley e Roper (2011), a pressão de operação do vaso de refluxo deve corresponder a uma temperatura do destilado de 6 a 28°C acima da água de resfriamento usada no condensador. O emprego dessa utilidade é fundamental para tornar a operação à vácuo economicamente praticável (KISS, 2013). Assim, para uma água de resfriamento a 25°C e utilizando o limite superior do intervalo supracitado, que proporciona uma maior força motriz para a troca térmica, tem-se a temperatura necessária para o produto de topo de 53°C. A pressão da coluna é então estabelecida como a pressão do ponto de bolha do destilado a 53°C. Como essa varia de acordo com a composição mistura, valores foram estimados para diferentes composições de etanol, sendo os resultados apresentados na Tabela 7.1.

**Tabela 7.1** – Pressão no ponto de bolha para misturas etanol-água a 53°C

$w_{\text{etanol}}$	Pressão no ponto de bolha (atm)
0,90	0,331
0,95	0,335
1,00	0,337

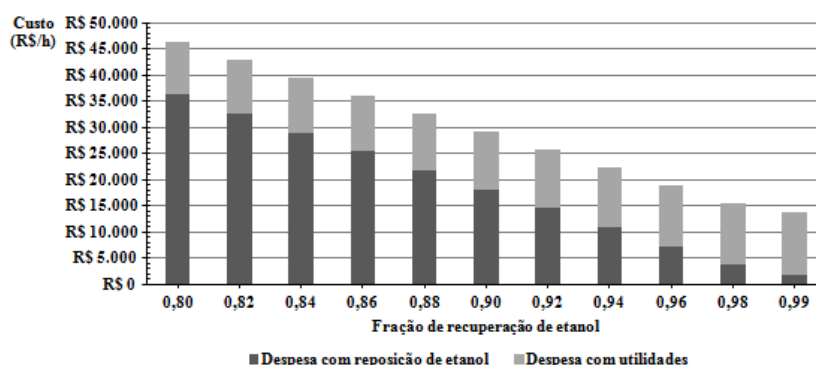
Como é desejado um destilado com uma fração mássica de etanol superior a 90% foram calculadas apenas as pressões no ponto de bolha de soluções com composições que atendem essa restrição. Para esse intervalo nota-se que a pressão varia ligeiramente com o aumento da quantidade de etanol na mistura. Dessa forma, estipulou-se em 0,33 atm a pressão de operação da coluna.

Ao definir a pressão em 0,33 atm deve-se checar novamente se o limite de temperatura no refeedor é respeitado. Para frações de recuperação de 0,99 para o etanol e 0,089 para a água e pressão da coluna em 0,33 atm, obteve-se uma temperatura no refeedor de 87,08°C. Em todas as simulações não foi considerada perda de carga ao longo da coluna, logo tanto a pressão do condensador quanto a do refeedor foram fixadas em 0,33 atm. Para o caso de frações de recuperação de etanol e água na ordem de 0,80 e 0,072, respectivamente, calculou-se uma temperatura de 81,19°C. Dado que esses valores se encontram bem abaixo do limite estabelecido de 100°C, definiu-se a pressão de operação em 0,33 atm.

O grau de recuperação do etanol, por sua vez, foi definido mediante a uma análise superficial dos custos de sua reposição e operação da coluna. O primeiro corresponde à despesa



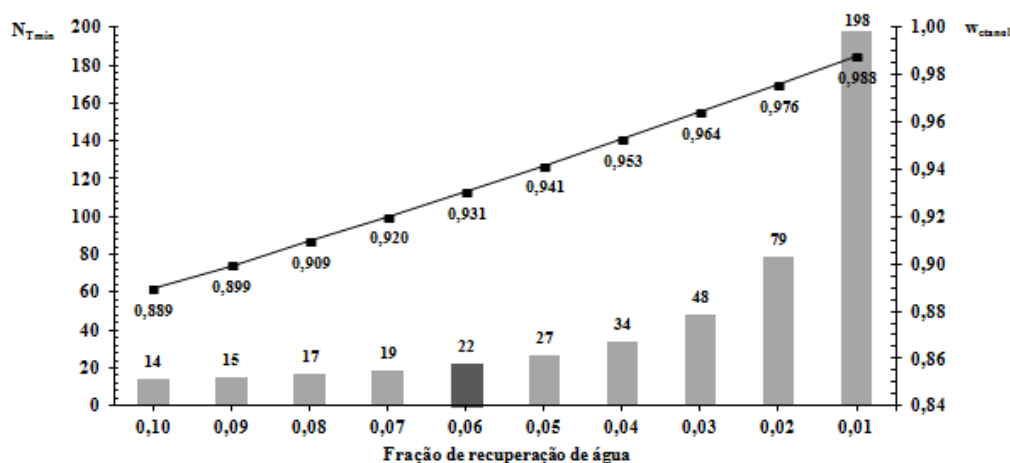
para repor a quantidade que deixa a coluna com o produto de fundo, uma vez que essa é separada posteriormente junto com a água presente nessa corrente, porém, como constituinte minoritário. Já o último diz respeito ao consumo de utilidades, água de resfriamento no condensador e vapor no refeedor. Para colunas operando a uma razão de refluxo 30% maior que o valor mínimo e produzindo destilados com 90% em massa de etanol foram estimados os gastos dispostos na Figura 7.3. A memória de cálculo dos custos é apresentada no Apêndice C.



**Figura 7.3** – Despesas com utilidades e reposição de etanol em função de sua fração de recuperação

Com base nos valores apresentados nota-se que o desembolso com reposição de etanol é mais expressivo e impactante no custo total que as despesas com utilidades, essas crescem sutilmente ao longo do intervalo analisado. Assim, a recuperação de etanol foi definida em 99%, pois, quando comparada a recuperação mínima, 80%, seu custo é acerca de 70% inferior.

Ao estabelecer a pressão de operação, tal como do grau de recuperação do etanol, analisou-se então o número mínimo de estágios teóricos necessários para produzir destilados com diferentes graus de pureza, com a finalidade de fixar sua composição. Essa avaliação foi realizada variando a fração de recuperação da água no produto de topo, sendo os resultados retratados na Figura 7.4.



**Figura 7.4** – Número mínimo de estágios ( $N_{Tmín}$ ) e fração mássica de etanol ( $w_{etanol}$ ) no destilado para diferentes recuperações de água

Por meio desse estudo observa-se que para produzir um produto de topo com no mínimo 90% em massa de etanol é necessária uma coluna com 16 pratos teóricos. Por outro lado, recuperações de água inferiores a 0,03 exigem equipamentos muito grandes, para recuperações de 0,02 e 0,01, por exemplo, colunas com no mínimo 79 e 198 estágios teóricos, respectivamente. Desta forma, decidiu-se pela obtenção de um destilado com 93% em massa de etanol, referente a uma recuperação de água de 0,06, dado que para essa composição necessita-se de uma coluna com tamanho razoável, 22 pratos teóricos, apenas 6 a mais que no caso da constituição mínima de 90%. Além disso, a partir da composição definida, incrementos significativos nessa são acompanhados de aumentos consideráveis do número mínimo de estágios. Esse acréscimo no tamanho da coluna seria justificado caso a seletividade do etanol – na etapa de precipitação da celulose – fosse extremamente sensível ao seu teor de água, que impactaria na funcionalidade da corrente de etanol reciclado, porém nenhum estudo referente a essa influência foi encontrado.

Ainda voltado para a Figura 7.4 nota-se que, para uma recuperação de água de 0,01 é obtido um produto de topo com 98,8%. De acordo com a série *azetotropic data 015*, extraída da interface do NIST no Aspen, a mistura etanol-água a uma pressão de 37.440 Pa – aproximadamente 0,37 atm – apresenta um azeótropo com composição molar de etanol de 0,92, em base mássica 0,967. Já com os parâmetros de interação binária empregados nas simulações é estimado, a 0,33 atm, um azeótropo com fração mássica de etanol de 0,998, conforme apresentado na Figura 7.5. Essa divergência de 3,19%, em relação ao valor experimental, se deve provavelmente a extrapolação do modelo termodinâmico, ou seja, simulação de condições não descritas pelos dados de equilíbrio líquido-vapor utilizados para determinar os parâmetros de interação binária etanol-água ou; a erros resultantes no próprio cálculo desses parâmetros. Entretanto, como a composição definida para o destilado, 93% em massa de etanol, está abaixo do valor experimental do azeótropo, a condição de separação estipulada não desrespeita o fenômeno real.

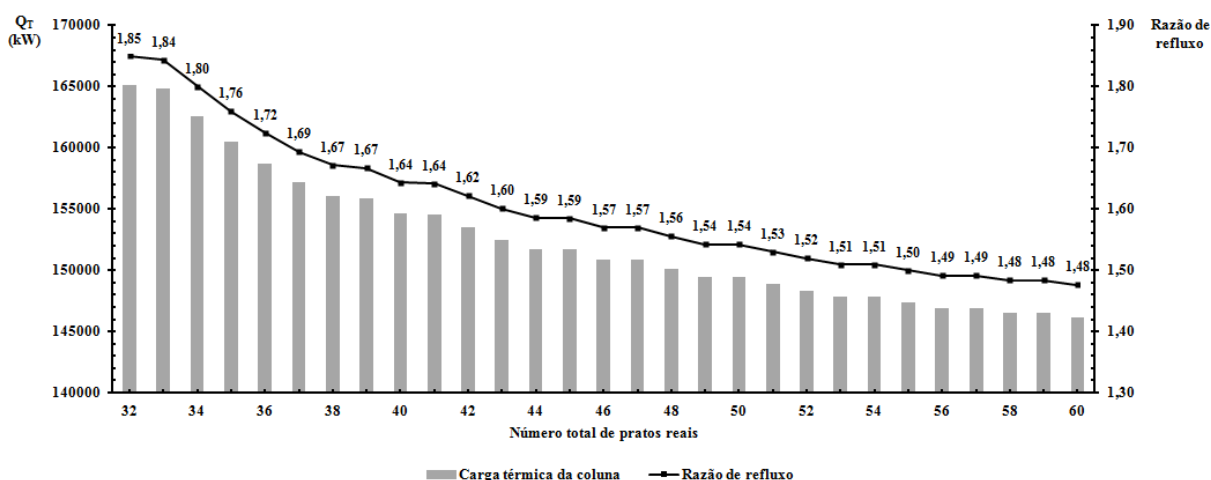
AZEOTROPE SEARCH REPORT			
Physical Property Model: NRTL Valid Phase: VAP-LIQ			
Mixture Investigated For Azeotropes At A Pressure Of 0,33 ATM			
The Azeotrope			
01	Number Of Components: 2	Temperature 52,57 C	
	Homogeneous	Classification: Unstable node	
		MOLE BASIS	MASS BASIS
	H2O	0,0060	0,0024
	ETHANOL	0,9940	0,9976

**Figura 7.5** – Investigação do azeótropo etanol-água a 0,33 atm

Ao estabelecer a pressão de operação da destilação, tal como a composição do destilado pode-se então analisar a influência do número de pratos na razão de refluxo e carga térmica da coluna, além do impacto do estágio de alimentação no perfil de composição e demanda energética do refeedor e condensador. Nessas avaliações a destilação foi simulada pelo bloco *RadFrac*. No caso da avaliação do número de pratos, o estágio de alimentação foi estipulado de forma a manter uma razão de 0,656 com o número total de estágios. Tal razão foi calculada com base no número de pratos atuais e prato de alimentação resultantes da modelagem com o bloco *DSTWU*.

O número mínimo de estágios calculados pelo bloco *DSWTU* representa um valor teórico, assumindo a condição de equilíbrio em cada estágio, o número de pratos reais é então obtido por meio da eficiência dos pratos. De acordo com Kister (1992), essa eficiência gira em torno de 60% em processos industriais. Maldonado (2013) estudou a destilação extrativa da mistura etanol-água – empregando o [emim][OAc] como solvente – e apontou eficiências de prato para o sistema entre 60 – 80%. Esse parâmetro é influenciado pelas condições de operação da coluna, pela seção em que o estágio se encontra – retificação ou esgotamento – bem como pelas propriedades das substâncias e suas interações. Para as simulações da coluna *RadFrac* adotou-se uma eficiência de prato média de 70%, definida como eficiência de Murphree. Assim, com 22 estágios teóricos e uma eficiência de 70% têm-se 32 pratos reais mínimos para realizar a separação.

Para a produção de um destilado com determinada composição, o aumento do número de estágios empregados resulta em uma diminuição tanto da razão de refluxo como da carga térmica da coluna. Porém, essa redução passa a não ser tão expressiva a partir de certo número de estágios, conforme observado na Figura 7.6.

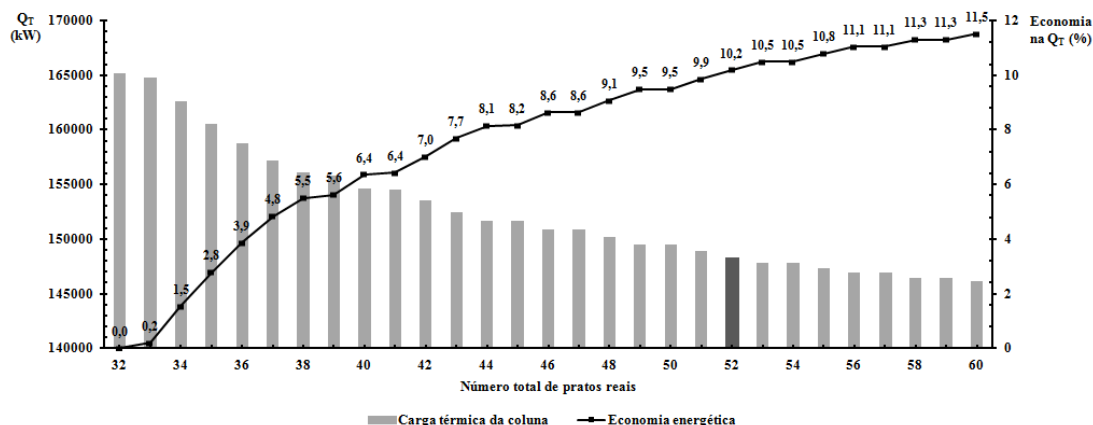


**Figura 7.6** – Influência do número de pratos reais na carga térmica (QT) e razão de refluxo

Para o sistema em estudo nota-se que a carga térmica da coluna e a razão de refluxo sofrem alterações pouco significativas partir de 52 estágios. No caso da primeira, o valor de 165.147 kW é obtido para uma destilação com 32 pratos, diminuindo para 148.318 kW utilizando 52 estágios e para 146.103 kW com 60 pratos. Já as razões de refluxo correspondentes a esses números de pratos são, respectivamente, 1,85, 1,51 e 1,48. Ao comparar tais valores de razão de refluxo com os apresentados no Apêndice C nota-se uma divergência, resultante da diferença dos métodos de cálculo utilizados para obtê-los. Os dados presentes na Figura 7.6 são frutos de simulações com o bloco *RadFrac*, enquanto que os dispostos no Apêndice C com o bloco *DSTWU*. No último, a mínima razão de refluxo é determinada por meio do método de Underwood, que assume uma volatilidade relativa constante dos componentes chave a uma temperatura média da coluna (KISTER, 1992). No entanto, para sistemas onde nem todos componentes da alimentação estão presentes no destilado ou no produto de fundo e a suposição de volatilidade relativa constante não é válida, esse método pode fornecer uma razão de refluxo mínima com erros apreciáveis (SEADER, HENLEY e ROPER, 2011). No caso em estudo, a volatilidade relativa do par etanol-água é fortemente influenciada pela presença do [emim][OAc], cuja composição varia ao longo da coluna, além disso, esse componente não está presente no destilado, enquadrando o sistema em análise na situação supracitada e justificando a discordância das razões de refluxo obtidas pelos dois blocos. Como os valores obtidos desse parâmetro pelo método de Underwood serviram apenas para padronizar o cenário da avaliação da fração de recuperação de etanol, a validade e a decisão tomada mediante essa não são comprometidas.

A definição do número de estágios é geralmente realizada com base no custo total da coluna, composto pelos custos de instalação e operação. O primeiro diz respeito ao tamanho da coluna e seus acessórios. O incremento no número de pratos promove um aumento na altura da coluna e, em contrapartida, uma redução no seu diâmetro, uma vez que a razão de refluxo, para obter o mesmo destilado, diminui. Visto que para calcular essa parcela do custo total é necessário realizar o dimensionamento da coluna – o que foge do escopo desse trabalho – tal parcela não foi considerada para a determinação do número de estágios da coluna. Por outro lado, o custo de operação é determinado pelo consumo de utilidades tanto no condensador como no refeedor, e o consumo de energia elétrica para o funcionamento de bombas. A estimativa do último também não se enquadra nos objetivos dessa dissertação. Desta forma, a economia na carga térmica da coluna, em relação ao número mínimo de pratos, promovida pelo incremento desse serviu como base para a escolha da quantidade de estágios e razão de refluxo.

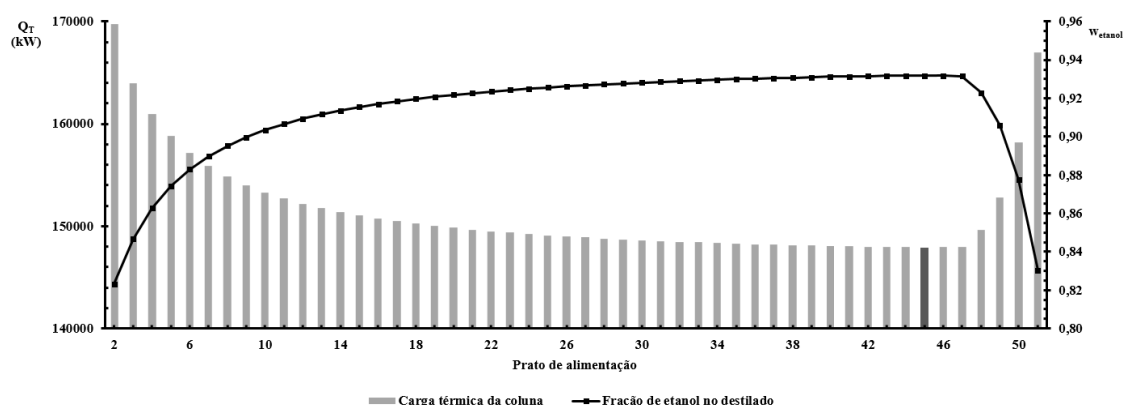
Na Figura 7.7 estão representadas a redução no consumo total de energia da coluna, soma dos módulos dos calores do condensador e refeedor – em relação ao valor mínimo de estágios – bem como esse consumo em função do número de pratos.



**Figura 7.7** – Economia energética em relação ao número de estágios mínimo

Conforme esperado, devido à análise anterior, ganhos pouco expressivos na economia da carga térmica são obtidos para colunas com mais de 52 estágios, que possivelmente não compensam o aumento do seu tamanho, pois, por sua vez, promove um acréscimo no custo de instalação. Assim sendo, definiu-se uma coluna com 52 estágios e uma razão de refluxo molar de 1,519.

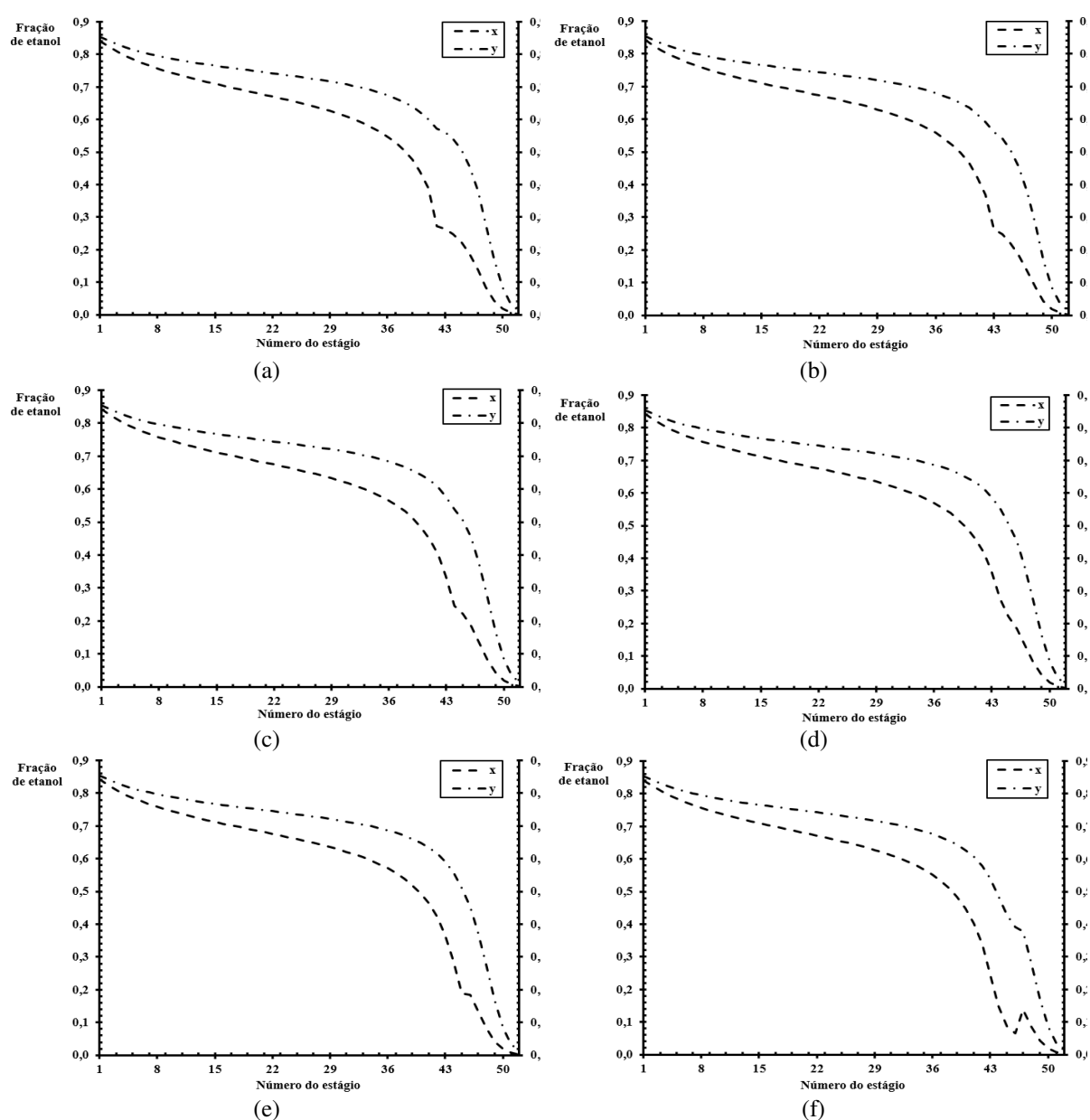
O estágio de alimentação da corrente de entrada foi o último parâmetro da coluna a ser estabelecido. Para defini-lo, avaliou-se sua influência na carga térmica da coluna, soma dos calores do refeedor e condensador, e composição do destilado para a razão de refluxo e número de pratos estabelecidos anteriormente. Essa influência é representada na Figura 7.8.



**Figura 7.8** – Carga térmica da coluna e fração mássica de etanol no destilado em função do prato de alimentação

Ao realizar a alimentação nos extremos da coluna, em pratos próximos ao condensador ou do refeedor, nota-se um maior consumo energético, acompanhado de uma menor parcela de etanol no produto de topo. No caso da alimentação ocorrendo no prato 2, 3 ou 4, por exemplo, a carga térmica da coluna seria de 169.715 kW, 163.975 kW e 160.960 kW,

respectivamente, acompanhadas das seguintes frações mássicas de etanol no destilado, 0,823, 0,847 e 0,863. Já utilizando o estágio 49, 50 ou 51, como prato de alimentação, a coluna teria uma demanda energética de 152.808 kW, 158.167 kW ou 167.015 kW, na devida ordem, junto das seguintes composições mássicas de etanol no produto de topo, 0,906, 0,878 e 0,831. Em compensação, o intervalo composto pelos estágios 36 a 47 contém os melhores valores das variáveis analisadas, levemente variantes em torno de 147.900 kW e 0,93. Dessa forma, para definir o prato de alimentação, avaliou-se então o impacto desse no perfil de composição do etanol – produto principal da destilação – ao longo da coluna. Na Figura 7.9 são apresentados os melhores perfis obtidos.



**Figura 7.9** – Perfil de composição do etanol para diferentes estágios de alimentação: (a) 42, (b) 43, (c) 44, (d) 45, (e) 46 e (f) 47

Com base na Figura 7.9, constata-se que o menor distúrbio no perfil de concentração do etanol ao longo da coluna é obtido com a corrente de entrada sendo alimentada no prato 45, portanto, estabeleceu-se tal como o estágio de alimentação.

Os parâmetros da coluna, definidos com as análises e discussões precedentes, estão agrupados e dispostos na Tabela 7.2.

**Tabela 7.2** – Parâmetros da coluna de destilação

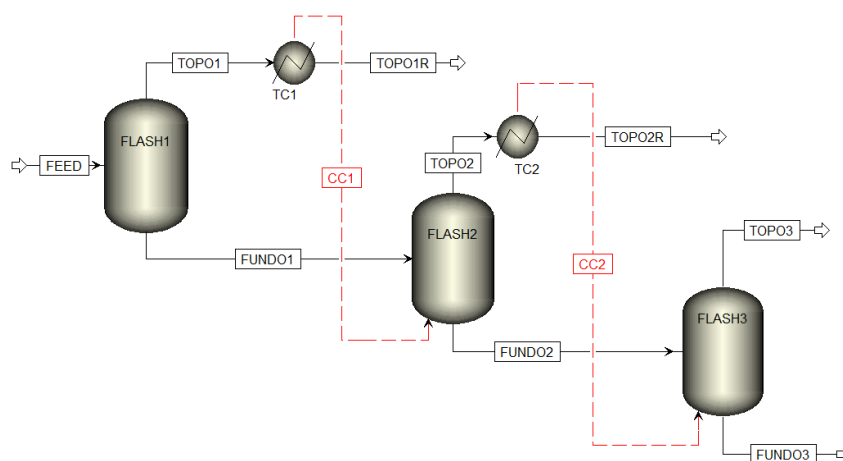
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Número de estágios	52	
Estágio de alimentação	45	
Eficiência de prato	0,7	
Razão de refluxo	1,519	Molar
Pressão de operação	0,330	atm
Carga térmica		
Condensador	-63.993,36	kW
Refervedor	83.946,99	kW

Uma vez que quase todo etanol presente na corrente de alimentação da coluna a deixa como destilado, o produto de fundo é composto, basicamente, de [emim][OAc] e água. Como o líquido iônico será reciclado para o pré-tratamento, esse solvente deve possuir um teor de umidade que não prejudique o desempenho dessa etapa. Assim sendo, o grau de separação, da solução contendo [emim][OAc] e água, foi estipulado com base na influência do último na fase de dissolução.

De acordo com Balensiefer et al. (2010), a fração de água no líquido iônico não pode ser superior à 15%, em massa, visto que uma quantidade excessiva dessa substância resulta na precipitação de celulose. Em contrapartida, Gericke et al. (2011) observaram a precipitação de celulose dissolvida no [emim][OAc] quando solventes próticos, etanol e água por exemplo, estavam presentes em quantidades superiores a 18,2%, composição em base mássica do solvente prótico na solução com [emim][OAc]. Hauru et al. (2012), por sua vez, observaram que para uma solução de [emim][OAc], água e celulose, com 9% em massa dessa biomolécula, sua regeneração se inicia quando a fração de água atinge 16%. No caso de uma solução com 1% em massa de celulose, a regeneração se inicia a uma composição de água de 18,32%, também em base mássica. Já Le et al. (2014) apontaram que a presença de água, entre 10 – 15% em massa, em soluções de [emim][OAc]-celulose, provoca a coagulação da celulose. E que acima de 20% de água, na mistura [emim][OAc]-água, não é possível dissolver celulose. Por fim, Olsson et al. (2014) observaram a inibição da dissolução e conversão de celulose para

concentrações de água superiores a 10% em massa, em solução com o [emim][OAc]. Porém, essa concentração varia de acordo com a celulose empregada e sua concentração no [emim][OAc]. Por meio desses trabalhos observa-se que, a partir de 10%, a presença de água no [emim][OAc] passa a impactar o pré-tratamento da biomassa. Portanto, decidiu-se por regenerar um líquido iônico com 5% em massa de água, de forma a se obter uma folga em relação ao valor em que a dissolução começa a ser prejudicada.

Uma forma de reduzir o consumo energético de uma separação por vaso flash é utilizando uma configuração múltiplo efeitos, nessa o vapor produzido no efeito anterior é aproveitado no aquecimento do efeito seguinte (KAKAC, 1991). Na Figura 7.10 é apresentado um exemplo de arranjo com 3 efeitos, na forma como foi simulado no Aspen Plus. Apenas as entalpias de condensação dos vapores produzidos são usadas para fornecer a energia requerida nos vasos 2 e 3. Para isso, esses vapores são destinados a trocadores de calor, que possuem como especificação mudança de temperatura e fração de vapor na saída, ambas nulas e, que geram as correntes de calor CC1 e CC2.



**Figura 7.10** – Exemplo de flash três efeitos, como simulado no Aspen Plus

Para estabelecer as condições de operação dos efeitos, a fim de minimizar a energia consumida no primeiro vaso, usou-se a ferramenta de otimização do Aspen Plus. Nessa foram definidas as restrições e função objetivo, exemplificadas para o caso de 3 efeitos, a seguir:

- Função objetivo: Minimizar  $Q_1$
- Restrições:
  - $T_1 \leq 100^\circ\text{C}$
  - $T_1 - T_2 \geq 10^\circ\text{C}$
  - $T_2 - T_3 \geq 10^\circ\text{C}$
  - $P_1 > P_2$



- $P_2 > P_3$
- $P_3 \geq 0,001 \text{ atm}$
- Fração mássica de [emim][OAc] no produto de fundo do último efeito = 0,95
- Variáveis manipuladas:  $T_1$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$

A primeira restrição, conforme discutido anteriormente em outra seção, diz respeito a máxima temperatura de operação permitida a fim de se evitar a degradação do líquido iônico. A segunda e a terceira asseguram a utilização do calor de condensação do vapor produzido no flash anterior, para o aquecimento do efeito subsequente. De acordo com Billet (2010), a mínima diferença entre os efeitos deve ser de 10°C, dessa forma, adotou-se tal valor na definição das restrições. A quarta e a quinta restrição garantem que a temperatura de evaporação no efeito seguinte seja inferior à do anterior, possibilitando o cumprimento das duas restrições anteriores. O limite inferior de pressão do último efeito, 0,001 atm, condiz com o valor mínimo estipulado para qualquer operação do processo, definido e justificado no início da seção 7.1. Por fim, a última, restrição referente a fração mássica de [emim][OAc] na corrente de fundo do último efeito é determinada de forma a evitar queda no desempenho do pré-tratamento.

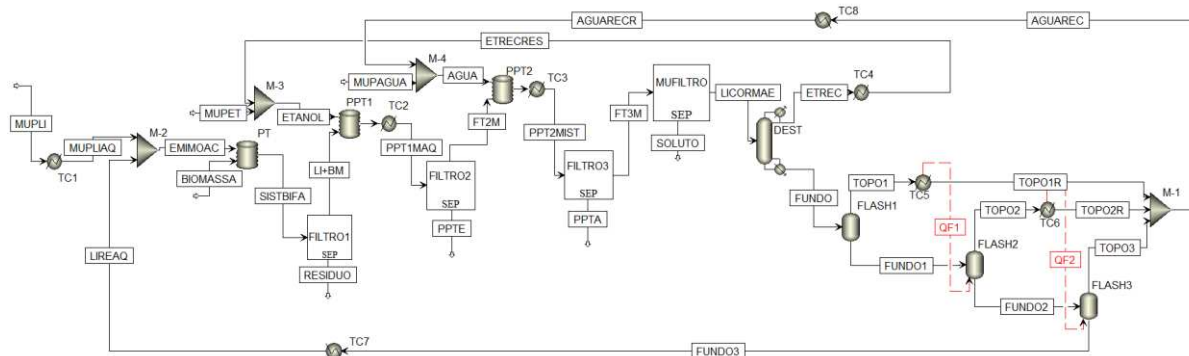
Na Tabela 7.3 são apresentadas as energias necessárias para promover o grau de separação determinado pela última restrição, em consequência do número de efeitos empregados. Os cenários com 1 efeito foram obtidos por meio de uma análise de sensibilidade. Por sua vez, os dados para os casos de 2 e 3 efeitos são respostas da otimização realizada pelo Aspen. Em cenários com mais efeitos não foi possível respeitar as restrições, dessa forma foram descartados.

**Tabela 7.3** – Consumo energético em função do número de efeitos empregados, separação [emim][OAc]–água

Número de efeitos	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Consumo energético (kW)
1	99,00	0,006	65.111,10
1	64,00	0,001	58.568,48
2	Efeito: 1. 74,31 2. 64,29	Efeito: 1. 0,101 2. 0,001	29.029,63
3	Efeito: 1. 93,95 2. 74,18 3. 64,15	Efeito: 1. 0,330 2. 0,064 3. 0,001	21.019,50

Em termos de consumo de energia nota-se que a separação por meio de múltiplos efeitos é consideravelmente mais econômica que a realizada com um único efeito. Com base no primeiro e último cenários, por exemplo, os com maior e menor demanda energética, respectivamente, a economia é de 67,72%. Ao comparar os casos de múltiplos efeitos entre si nota-se que essa economia também é bem expressiva, 27,59%, empregando 3 efeitos. Assim

sendo, estabeleceu-se essa, 3, a quantidade de efeitos utilizadas para separar a água do [emim][OAc]. O arranjo das etapas de recuperação de etanol e purificação do líquido iônico, resultante da definição do número de efeitos empregados, está exibido na Figura 7.11.



**Figura 7.11 – Fluxograma 2**

Com a análise e definição de todos os parâmetros das operações unitárias empregadas pode-se então realizar o reciclo dos solventes regenerados e determinar as correntes de *make-up*, que repõem as perdas ocorridas ao longo do processo. As composições das correntes que compõem esses dois grupos – reciclo e *make-up* – estão dispostas na Tabela 7.4. O reciclo de [emim][OAc] corresponde ao produto de fundo do último efeito, o de água à união dos produtos de topo dos efeitos e o de etanol ao destilado da coluna de destilação.

**Tabela 7.4** – Composição das correntes de reciclo e *make-up*

Corrente\Composição	Vazão <sub>[emim][OAc]</sub> (kg/h)	Vazão <sub>Etanol</sub> (kg/h)	Vazão <sub>Água</sub> (kg/h)	Total (kg/h)
Reciclo <sub>[emim][OAc]</sub>	212.526,18	0,63	11.642,88	224.169,69
<i>Make-up</i> <sub>[emim][OAc]</sub>	14.430,81		72,52	14.503,32
Reciclo <sub>Etanol</sub>		86.280,60	6.395,61	92.676,21
<i>Make-up</i> <sub>Etanol</sub>		4.285,87	17,21	4.303,08
Reciclo <sub>Água</sub>		106,66	8.8224,60	8.8331,26
<i>Make-up</i> <sub>Água</sub>			2.544,92	2.544,92

A quantidade reciclada de [emim][OAc] representa uma recuperação global desse componente de 93,64%, o montante de etanol, 95,27%, e o de água, 81,57%. No que diz respeito às perdas, no caso do líquido iônico, são oriundas das filtrações, onde uma parcela desse composto fica retida na torta. Quanto às perdas de etanol e água, essas são resultantes tanto das filtrações como da destilação e do flash múltiplos efeitos. De acordo com Underkofler (2015), para assegurar a viabilidade econômica do processo em larga escala, a recuperação global de líquido iônico deve ser maior que 99%. Assim sendo, métodos factíveis para aumentar a recuperação do licor mãe na filtração devem ser desenvolvidos, a fim de minimizar a perda de líquido iônico no processo e torná-lo viável, conforme já apontado na seção 6.1.

A quantidade de energia requerida por cada etapa do processo – destilação, flash múltiplo efeitos, condicionamento do *make up* de [emim][OAc] e das linhas de reciclo – é apresentada na Tabela 7.5, sendo o consumo total, e o da destilação, a soma em módulo dos individuais.

**Tabela 7.5** – Consumo de energia nas etapas do processo

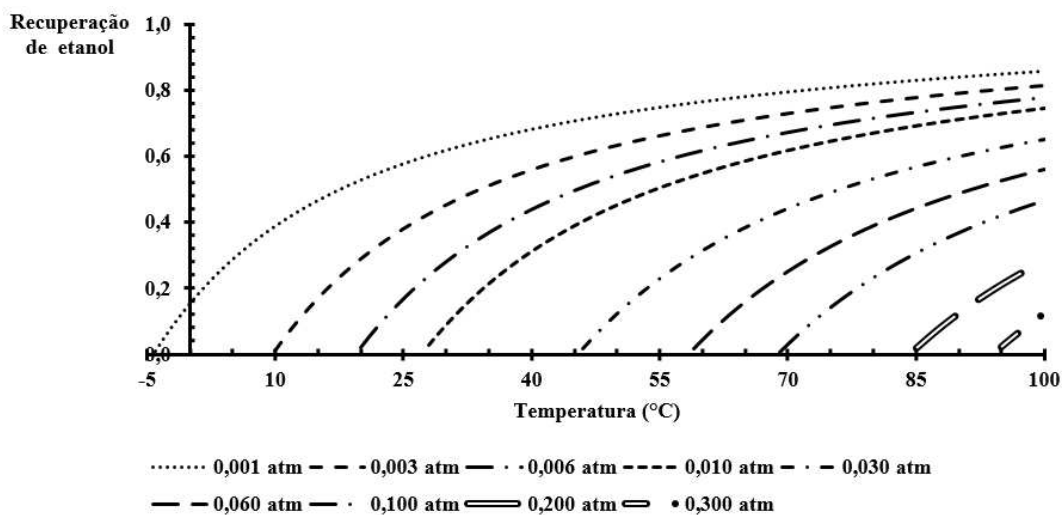
<b>Etapas do processo</b>	<b>Consumo energético (kW)</b>
Aquecimento do <i>make up</i> de [emim][OAc]	1.135,82
Aquecimento do reciclo de [emim][OAc]	13.226,08
Resfriamento do reciclo de Etanol	-1.924,12
Resfriamento do reciclo de Água	-24.397,62
Destilação	149.788,43
Condensador	-64.854,99
Refrervador	84.933,44
Flash múltiplo efeitos	20.534,22
Total	211.006,29

O condicionamento das correntes de *make up* e reciclo de líquido iônico compreende ao aquecimento até a temperatura em que ocorre a etapa de dissolução, 150°C. No caso dos reciclos de etanol e água, um resfriamento até 25°C. Para o último, a demanda de energia é relativamente elevada, visto que essa é composta pelo calor latente referente a condensação do vapor produzido no último efeito da sequência de vasos flash. Por fim, nota-se que a elevada demanda energética desse fluxograma, cerca de 133,87 MJ/kg de bagaço, possui como constituinte majoritário a carga térmica da destilação, responsável por cerca de 71% do dispêndio total. Tamanho consumo se deve as altas vazões de solventes, resultantes da baixa concentração de biomassa praticada no pré-tratamento. Embora a condução desta etapa à maiores concentrações seja essencial para reduzir o montante de solventes empregados – consequentemente o consumo energético do processo – essa prática promoveria maiores perdas de solventes nas tortas de filtração, reforçando os apontamentos anteriores da necessidade de métodos mais eficientes para recuperação de licor mãe nessa operação unitária.

### **7.3. FLUXOGRAMA 3 – SEPARAÇÃO INDIVIDUAL POR FLASH**

Nessa configuração de processo, cada anti-solvente é recuperado logo após sua utilização. De acordo com o apontado na seção 4.5 essa disposição objetiva se beneficiar da alta volatilidade relativa dos pares [emim][OAc]-etanol e [emim][OAc]-água, evitando o contato direto dos anti-solventes.

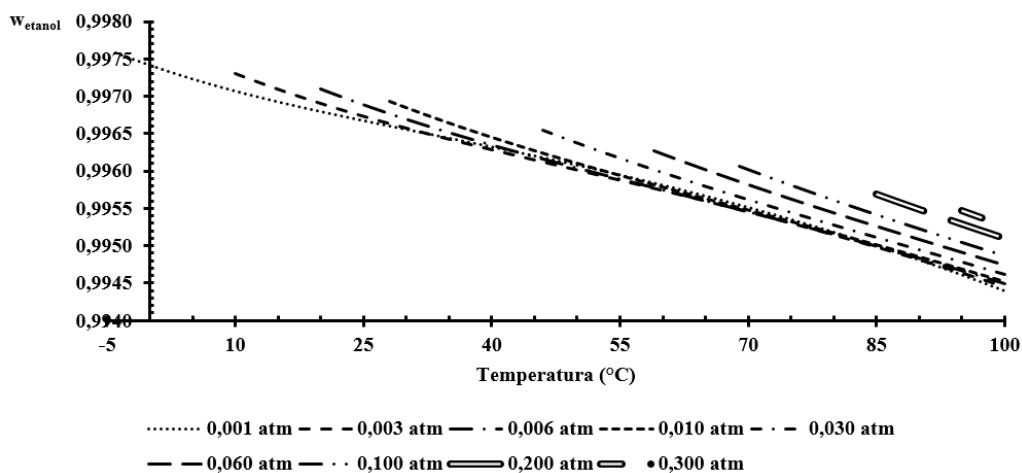
De forma análoga a realizada no Fluxograma 1, primeiramente foi avaliado o impacto da temperatura e pressão de operação do vaso flash na recuperação de etanol como produto de topo, sendo esse representado na Figura 7.12. O conhecimento da fração de etanol, passível de ser recuperada, também será fundamental para a definição de uma restrição na otimização da separação por flash múltiplos efeitos.



**Figura 7.12** – Impacto da temperatura e pressão do vaso Flash na recuperação do etanol

A recuperação máxima de etanol, 85,82%, é atingida à maior temperatura permitida de forma a evitar degradação térmica do [emim][OAc], 100°C, e à pressão mínima estipulada para operação, 0,001 atm. Entretanto, para alcançar recuperações consideráveis, próximas à máxima, deve-se trabalhar com pressões inferiores a 0,01 atm. Também se observa por meio da Figura 7.12 que para a formação de vapor no vaso Flash, a temperaturas inferiores a 100°C, essa operação não pode ocorrer a pressão atmosférica, e sim, abaixo de 0,3 atm.

No que diz respeito à fração mássica de etanol no vapor produzido, essa é retratada na Figura 7.13 em função da pressão e temperatura de operação do vaso flash.



**Figura 7.13** – Influência das condições de operação do flash na fração mássica do etanol recuperado

Para todo o intervalo avaliado observa-se uma alta composição de etanol recuperado na fase vapor, acima de 0,994. Esse fato se deve a baixa concentração de água nas correntes de [emim][OAc] e etanol frescos, sendo que ao empregar o reciclo do montante recuperado dessas substâncias tal composição certamente diminuirá, uma vez que esses estarão mais carregados de umidade. Desta forma, até a aplicação da corrente de reciclo, a concentração do etanol recuperado não representa um parâmetro que interfere na definição das condições de operação.

De forma a minimizar o consumo de energia nessa etapa analisou-se a operação de flash múltiplos efeitos, de forma análoga a realizada no fluxograma anterior. Para essa avaliação adotou-se basicamente a mesma configuração da otimização realizada no fluxograma 3, com exceção da restrição referente a fração mássica de [emim][OAc] na corrente de fundo do último efeito, sendo essa substituída pela seguinte:

- Vazão mássica de etanol no produto de fundo do último efeito  $\leq 17.521$  kg/h

O valor mínimo estipulado para a vazão de etanol no produto de fundo representa uma recuperação de 80% desse componente pela fase vapor. Para a definição dessa restrição não se utilizou a maior quantidade de etanol capaz de ser recuperada, uma vez que tal valor é obtido apenas em um par de temperatura e pressão do flash, assim sendo, restringiria o intervalo de avaliação dessas variáveis pela otimização. Na Tabela 7.6 estão dispostas as energias necessárias para promover o grau de separação determinado por essa restrição, em função do número de efeitos empregados.

**Tabela 7.6** – Consumo energético em função do número de efeitos empregados, separação [emim][OAc]–etanol

Número de efeitos	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Consumo energético (kW)
1	72,00	0,001	29.296,64
1	100,00	0,004	34.454,28
2	Efeito: 1. 81,84 2. 71,84	Efeito: 1. 0,061 2. 0,001	20.836,21
3	Efeito: 1. 91,85 2. 81,85 3. 71,85	Efeito: 1. 0,164 2. 0,036 3. 0,001	18.735,15

Tal como apontado anteriormente, na avaliação do fluxograma 3, a separação por meio de múltiplos efeitos promove uma redução significativa no gasto energético. No caso em questão, em relação a operação com efeito simples com menor consumo de energia, ocorre uma economia de 28,88% desse para a utilização de dois efeitos e de 36,05% para três efeitos. Já ao comparar esses dois últimos, observa-se uma redução de 10% na demanda de energia

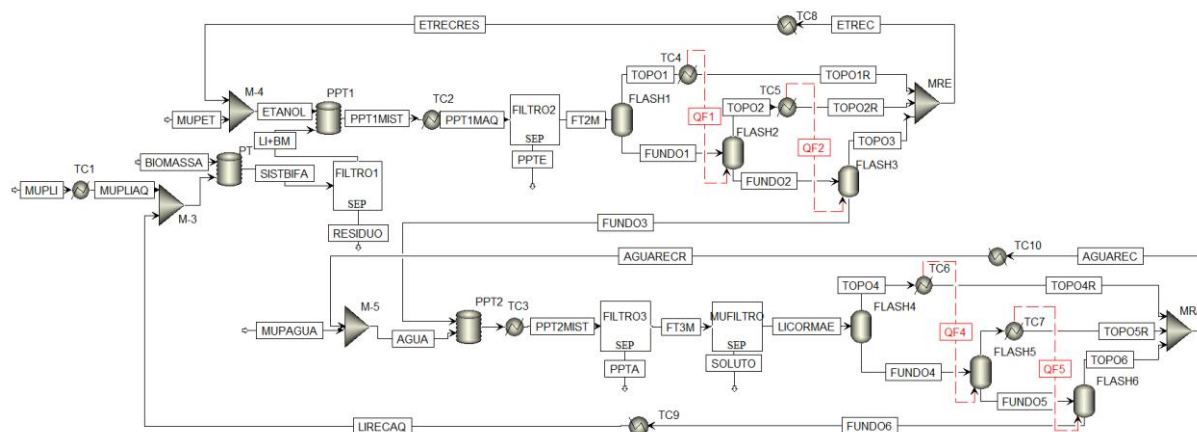
trabalhando com 3 efeitos ao invés de 2. Desta forma, definiu-se como três a quantidade de efeitos utilizados para recuperar etanol do [emim][OAc].

Para a definição das condições operacionais e configuração da etapa de recuperação da água, presente na mistura constituída predominantemente por essa substância e [emim][OAc], também foi avaliado o consumo energético da separação flash ocorrendo com diferentes quantidades de efeitos, sendo os resultados reportados na Tabela 7.7. Para a otimização dos múltiplos efeitos foram empregadas as mesmas restrições e função objetivo definidas para o caso do fluxograma 3, inclusive a restrição referente a fração mássica de [emim][OAc] na corrente de fundo do último efeito, igual a 0,95.

**Tabela 7.7** – Consumo energético em função do número de efeitos empregados, separação [emim][OAc]–água

Número de efeitos	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Consumo energético (kW)
1	65,00	0,001	83.979,82
1	97,00	0,005	90.357,62
2	Efeito: 1. 91,55 2. 64,54	Efeito: 1. 0,274 2. 0,001	52.642,73
3	Efeito: 1. 100,00 2. 74,24 3. 64,24	Efeito: 1. 0,520 2. 0,079 3. 0,001	41.607,81

Assim como nas avaliações anteriores, o cenário referente a separação com três efeitos foi o que apresentou o melhor resultado, no que diz respeito ao consumo energético. Ao comparar este com o menor valor obtido por efeito simples, constata-se uma economia de 50,46%. No caso de se trabalhar com três efeitos, ao contrário de dois, esta economia se torna na casa de 21%. Portanto, estabeleceu-se como três a quantidade de efeitos utilizados para recuperar água do [emim][OAc]. O arranjo das etapas de recuperação de etanol e purificação do líquido iônico, resultante da definição do número de efeitos empregados em cada, está exibido na Figura 7.14.



Com o reciclo dos reagentes recuperados ocorre uma mudança na composição das correntes, que ao manter a otimização dos efeitos ativa, promove uma alteração nas condições operacionais destes, bem como em suas demandas de energia. Essas novas condições estão reportadas na Tabela 7.8.

**Tabela 7.8** – Consumo energético e condição operacional dos efeitos, com o reciclo dos solventes

Separação	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Consumo energético (kW)
[emim][OAc]- etanol	Efeito: 1. 100,00	Efeito: 1. 0,541	29.992,93
	2. 76,47	2. 0,069	
	3. 66,47	3. 0,001	
[emim][OAc]- água	Efeito: 1. 100,00	Efeito: 1. 0,849	52.971,49
	2. 74,72	2. 0,127	
	3. 64,72	3. 0,001	

Para a sequência de vasos flash responsável pela separação de etanol do [emim][OAc] observa-se um aumento de 60,09% no consumo energético, em relação ao valor praticado antes do emprego dos reciclos. Tal acréscimo se deve a maior concentração de água na corrente de entrada dessa sequência, junto com sua contribuição para o aumento da entalpia específica da mistura. Já para a recuperação de água do [emim][OAc] ocorre um incremento de 27,31% na carga térmica, decorrente de uma maior quantidade de etanol presente na corrente de alimentação dessa etapa, proveniente – predominantemente – da linha de reciclo de água.

A composição das correntes de reciclo e *make-up* estão expostas na Tabela 7.9. O reciclo de etanol corresponde à união dos produtos de topo obtidos na primeira sequência de vasos flash. Já o de água, a junção dos produtos de topo da segunda. E a corrente de fundo do último efeito desta representa o de [emim][OAc].

**Tabela 7.9** – Composição das correntes de reciclo e *make-up*

Corrente\Composição	Vazão <sub>[emim][OAc]</sub> (kg/h)	Vazão <sub>Etanol</sub> (kg/h)	Vazão <sub>Água</sub> (kg/h)	Total (kg/h)
Reciclo <sub>[emim][OAc]</sub>	213.351,00	501,80	10.727,57	224.580,37
<i>Make-up</i> <sub>[emim][OAc]</sub>	13.606,36		68,37	13.674,73
Reciclo <sub>Etanol</sub>		85.951,01	26.795,22	112.746,23
<i>Make-up</i> <sub>Etanol</sub>		4.053,25	16,28	4.069,53
Reciclo <sub>Água</sub>		92.384,59	95.544,23	187.928,81
<i>Make-up</i> <sub>Água</sub>			2.808,33	2.808,33

A vazão reciclada de [emim][OAc] corresponde a uma recuperação global desse solvente de 94%, o montante de etanol, 94,9%, e o de água, 85,3%. Assim como no fluxograma 3, as perdas de líquido iônico ocorrem nas filtrações; enquanto as de etanol e água, nas filtrações e nas sequências de vasos flash.

Em relação à composição dos reciclados, no de etanol obteve-se uma fração mássica desse componente de 0,76. Por outro lado, no de água, foi atingida uma parcela desta de 0,51, também em base mássica. Como mencionado na avaliação do fluxograma 1, essa concentração consideravelmente inferior à da alimentação de etanol fresco, que possui 99,6% em massa dessa substância, possivelmente causaria uma queda na seletividade da primeira etapa de precipitação. No entanto, não foi encontrado em literatura estudos que validassem esse pressuposto e que possibilitassem sua análise quantitativa. No reciclo de água, o acúmulo excessivo de etanol – parcela não recuperada durante a primeira sequência de vasos flash – representa um aumento indevido na carga térmica da etapa de recuperação de água e do condicionamento de seu reciclo.

Ao ser comparado com o anterior, o fluxograma 3 apresenta recuperações ligeiramente superiores para o [emim][OAc] e água, porém, levemente inferior para o etanol. Embora pequena, essa diferença na recuperação do líquido iônico resultaria numa economia apreciável no desembolso de sua reposição, haja vista seu preço elevado. Mesmo assim, essa recuperação atingida no fluxograma 3 foi inferior ao valor mínimo definido por Underkofler (2015), 99%, para que o emprego do líquido iônico seja economicamente viável. Em contrapartida, as concentrações dos solventes recuperados, com exceção a do [emim][OAc], foram substancialmente inferiores às obtidas no fluxograma 2.

Por fim, o consumo energético de cada etapa do processo – flash múltiplo efeitos, condicionamento do produto de fundo do último efeito para recuperação de etanol, do *make up* de [emim][OAc] e das linhas de reciclo – é reportado na Tabela 7.10, sendo o consumo total a soma em módulo dos individuais.

**Tabela 7.10** – Consumo de energia nas etapas do processo

<b>Etapa do processo</b>	<b>Consumo energético (kW)</b>
Aquecimento do <i>make up</i> de [emim][OAc]	1.070,93
Aquecimento do reciclo de [emim][OAc]	12.727,96
Resfriamento do reciclo de Etanol	-18.795,32
Resfriamento do reciclo de Água	-37.991,71
Flash múltiplo efeitos recuperação de etanol	29.992,93
Resfriamento da corrente de fundo do último efeito para recuperação de etanol	-15.609,80
Flash múltiplo efeitos recuperação de água	52.971,49
Total	169.160,14

O condicionamento da corrente de fundo do último efeito para recuperação de etanol compreende ao resfriamento dessa, após ser combinada com a corrente de água, para 25°C, temperatura na qual ocorre a precipitação. Assim como no fluxograma 2, observa-se uma



demanda energética relativamente elevada nos resfriamentos dos ciclos de etanol e água, visto que essas são compostos pelos calores latentes referentes a condensação dos vapores produzidos no último efeito de cada sequência de vasos flash.

Apesar do fluxograma 3 também possuir um elevado consumo energético total, por volta de 107,32 MJ/kg de bagaço, tal valor corresponde a uma diminuição de cerca de 20% no dispêndio do fluxograma 2. Como resultado, o Fluxograma 3 se apresenta como mais atrativo, tendo em vista sua menor demanda de energia, tal como a recuperação ligeiramente superior do solvente chave, [emim][OAc]. Mesmo assim, esta recuperação ainda não foi suficiente, com base na afirmação de Underkofler (2015), de modo a ser viável a utilização do líquido iônico, corroborando mais uma vez a necessidade de métodos que possibilitem uma maior recuperação de licor mãe da torta de filtração; ou de outras metodologias de condução do pré-tratamento com líquidos iônicos.

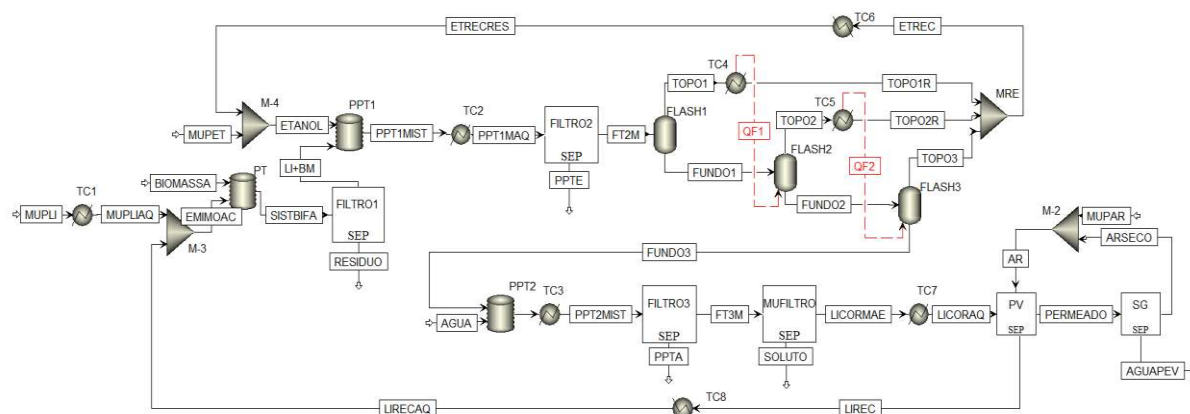
#### **7.4. FLUXOGRAMA 4 – SEPARAÇÃO INDIVIDUAL POR FLASH E PERVAPORAÇÃO**

No quarto, e último, fluxograma o etanol é recuperado por meio de flash, já a água, por pervaporação. Para a separação do primeiro – antes do emprego das correntes de reciclo – as análises realizadas e os resultados obtidos foram os mesmos do fluxograma anterior, uma vez que a composição da corrente de alimentação dessa etapa, nessa fase inicial, é a mesma. Assim sendo, essas avaliações, bem como suas discussões, não serão reexibidas.

Na pervaporação, com base em Du (2012), uma mistura de água e [emim][OAc], com composição mássica inicial do último de 40%, pode ser concentrada até 95%, ao ser empregado ar como gás de transporte, com um ponto de orvalho inicial de  $-40^{\circ}\text{C}$ . A vazão dessa utilidade é definida de forma que o gás – cuja fração molar inicial de vapor de água é de  $1,61 \cdot 10^{-4}$  – tenha na saída uma fração desse de  $3,87 \cdot 10^{-3}$ . Diferentemente dos experimentos de Du (2012), no fluxograma 4 a mistura de alimentação da pervaporação contém certa quantidade de etanol, assim, por desconhecer o comportamento dessa substância nas condições do trabalho referenciado, na simulação foi considerado que todo esse etanol deixa a pervaporação na corrente de [emim][OAc] concentrado. Desta forma, para a alimentação composta por 211.773 kg/h de [emim][OAc], 105.606 kg/h de água e 16.639 kg/h de etanol são necessárias 40.667,6 t/h de gás, aproximadamente 122 kg de gás/kg de solução, para pervaporar 94.460 kg/h de água, produzindo, como retido, uma mistura composta por 95%, em base mássica e livre de etanol, de [emim][OAc].

Essa demanda extremamente alta de gás poderia ser reduzida ao ser praticada uma pervaporação híbrida – utilizando simultaneamente gás de transporte e bomba a vácuo – ou até mesmo eliminada, conduzindo essa operação unitária somente com a bomba a vácuo, de acordo com Lipnizki e Field (2001). Entretanto, estes autores avaliaram diferentes metodologias de pervaporação para a recuperação de compostos orgânicos de águas residuais; para o sistema do presente trabalho não foi encontrado outros estudos sobre essa operação unitária, impossibilitando assim análises quantitativas de outros cenários.

Após a pervaporação, a água pervaporada deve ser removida do gás a fim de possibilitar seu reciclo. Conforme Schulz (2012), o único meio disponível para secagem do ar a pontos de orvalhos negativos é a secagem por adsorção. Nesta operação, o ar úmido passa por uma torre preenchida com material adsorvente, que tem como função reter vapor de água. Quando saturado, o adsorvente é regenerado por meio da passagem de ar seco – previamente aquecido ou não – que é posteriormente purgado para a atmosfera, junto da umidade removida (ATLAS COPCO, 2016). Para uma avaliação mais detalhada da etapa de secagem do gás é necessário a utilização do Aspen Adsim, software específico para a simulação e otimização de processos de adsorção. No entanto, o Aspen Adsim não foi utilizado, sendo a etapa de secagem representada pelo bloco *SEP*, que origina a linha de purga, correspondente a água pervaporada, e a de gás seco, com fração molar de vapor de água de  $1,61 \cdot 10^{-4}$ . O arranjo das etapas de recuperação de etanol e purificação do líquido iônico, bem como de secagem do gás empregado na pervaporação, está exibido na Figura 7.15.



**Tabela 7.11** – Consumo energético e condição operacional dos efeitos, com o reciclo dos solventes

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Consumo energético (kW)
Efeito: 1. 100,00	Efeito: 1. 0,562	
2. 52,90	2. 0,027	20.458,93
3. 42,90	3. 0,001	

Para esta operação, separação de etanol do [emim][OAc], observa-se um aumento no consumo energético de 9,2%, em relação ao valor praticado antes do emprego dos reciclos, cujo a causa é a mesma apresentada na avaliação do fluxograma 3.

A composição das correntes de reciclo e *make-up* estão exibidas na Tabela 7.12. O reciclo de etanol corresponde à união dos produtos de topo obtidos na sequência de vasos flash.

**Tabela 7.12** – Composição das correntes de reciclo e *make-up*

Corrente\Composição	Vazão <sub>[emim][OAc]</sub> (kg/h)	Vazão <sub>Etanol</sub> (kg/h)	Vazão <sub>Água</sub> (kg/h)	Vazão <sub>Ar</sub> (kg/h)	Total (kg/h)
Reciclo <sub>[emim][OAc]</sub>	212.411,00	6.872,13	11.183,73		230.466,86
<i>Make-up</i> <sub>[emim][OAc]</sub>	14.546,49		73,10		14.619,59
Reciclo <sub>Etanol</sub>		80.796,54	10.876,38		91.672,92
<i>Make-up</i> <sub>Etanol</sub>		3.012,17	12,10		3.024,27
<i>Make-up</i> <sub>Água</sub>			97.483,29		97.483,29
Reciclo <sub>Ar</sub>			4.100,97	40.785.040	40.789.140,97

A quantidade reciclada de [emim][OAc] representa uma recuperação global desse componente de 93,59%, o montante de etanol, 89,21%. Ambas inferiores às obtidas nos fluxogramas anteriores. No caso da água, toda a vazão pervaporada é purgada durante a secagem do gás, sendo assim necessário sua reposição integral. Por outro lado, todo o gás empregado na pervaporação advém de reciclo.

As diferentes recuperações globais de [emim][OAc] dos fluxogramas são resultado das suas configurações e das vazões de seus reciclos. No fluxograma 3, o qual possui a maior recuperação de líquido iônico, as vazões de etanol e água regenerados também são as maiores, assim sendo, ao serem reutilizados, em suas respectivas etapas de precipitação, promovem uma maior diluição do [emim][OAc] na mistura, minimizando assim sua perda pela torta de filtração, cuja umidade possui a mesma composição do licor mãe. Em contrapartida, a ligeira diferença entre as recuperações dos fluxogramas 2 e 4 se deve, principalmente, a ordem das etapas de separação. No fluxograma 4, o etanol é recuperado antes da adição de água, o que resulta em uma maior concentração do [emim][OAc] na etapa em que esta é adicionada, diferentemente do fluxograma 2 onde o etanol ainda está presente, ocasionando perdas superiores nas duas últimas filtrações.

No que diz respeito à concentração dos solventes reciclados, o etanol apresenta uma de 88,14%, base mássica; valor superior ao obtido no fluxograma 3, 76,23%, mas menor que os 93% do fluxograma 2. Já o [emim][OAc] apresenta uma concentração de 92,17%, base mássica, na sua linha de reciclo. Esse valor é ligeiramente inferior ao obtido nos fluxogramas anteriores, 95%, porém, suficiente para que não ocorra prejuízo no desempenho da etapa de dissolução. Devido à impossibilidade de se avaliar outras condições operacionais da pervaporação – pela falta de dados experimentais – a concentração do [emim][OAc] reciclado não foi aprimorada.

Por último, o consumo energético de cada etapa do processo – flash múltiplo efeitos, condicionamento do produto de fundo do último efeito, da alimentação da pervaporação, do *make up* de [emim][OAc] e das linhas de reciclo – está disposto na Tabela 7.13, sendo o consumo total a soma em módulo dos individuais.

**Tabela 7.13** – Consumo de energia nas etapas do processo

<b>Etapa do processo</b>	<b>Consumo energético (kW)</b>
Aquecimento do <i>make up</i> de [emim][OAc]	1.144,92
Aquecimento do reciclo de [emim][OAc]	17.334,04
Resfriamento do reciclo de Etanol	-14.112,38
Flash múltiplo efeitos recuperação de etanol	20.458,93
Resfriamento da corrente de fundo do último efeito para recuperação de etanol	-10.053,41
Aquecimento da corrente de alimentação da pervaporação	3.991,59
<b>Total</b>	<b>67.095,27</b>

Embora ainda elevado, o consumo energético total do fluxograma 4, 42,57 MJ/kg de bagaço, foi o menor entre os obtidos, representando uma redução de 68,20% no consumo do fluxograma 2 e de 60,33% do fluxograma 3. Outro ponto positivo do fluxograma 4 é a menor exposição do [emim][OAc] a temperaturas próximas ao limite estabelecido para evitar sua degradação, uma vez que a remoção da água por pervaporação é realizada a uma temperatura branda, 40°C. Por outro lado, a purga integral desse solvente é um aspecto desfavorável do fluxograma, passível de remediação ao se utilizar na pervaporação uma bomba à vácuo no lugar do gás de transporte, a fim de torná-lo mais atrativo. Além disso, assim como nos demais, também pelo mesmo motivo, a recuperação de [emim][OAc] no fluxograma 4 não foi suficiente para viabilizar sua aplicação industrial.

Ainda em relação ao consumo energético do fluxograma 4, outro ponto relevante é o consumo de energia elétrica para o transporte do gás empregado na pervaporação, tendo em vista sua vazão elevada. Apesar de ser uma informação ligeiramente destoante das presentes

nesse trabalho – normalmente avaliada em um estudo mais detalhado –, esta evidencia outro dispêndio significativo, considerando uma aplicação industrial. Para a movimentação de grandes volumes de gás são utilizados ventiladores, que, geralmente, promovem um aumento de pressão não maior que 20 kPa (KUTZ, 2006). De acordo com Perry e Green (1999), esse tipo de equipamento apresenta uma eficiência de operação na faixa de 40 – 80%. Assim, um ventilador – utilizado para movimentar 40.789,14 t/h de gás – que provoca um acréscimo de pressão de 20 kPa, necessita de uma potência motriz (*brake horsepower*) de 271,97 a 543,93 MW, dependendo de sua eficiência. Tal valor foi obtido por meio de simulação no Aspen Plus utilizando o bloco *Compr*, do tipo isentrópico, sendo que os demais tipos – Politrópico e deslocamento positivo – apresentavam valores com no máximo 0,89% de diferença. A energia elétrica consumida pelo ventilador é então calculada dividindo sua potência motriz pela eficiência do motor. Motores normalmente apresentam um fator de potência, quanto da potência elétrica consumida é convertida em trabalho útil, na faixa de 0,8 a 1 (EERE, 2003). Desta forma, adotando um fator de potência médio, o consumo elétrico desse equipamento é estimado em 302,18 – 604,37 MW, para a máxima e mínima eficiência de operação, respectivamente. Em ambos os casos, a energia elétrica necessária para a movimentação do gás é superior às demandas de energia dos fluxogramas 2 e 3, sendo o consumo elétrico para o cenário de mínima eficiência 58,98% maior que soma das cargas térmicas dos fluxogramas 2 e 3. Portanto, tamanho consumo elétrico reforça a necessidade de um aprimoramento na metodologia de condução da pervaporação, a fim de torná-la, consequentemente o fluxograma 4, mais atrativa e viável, técnica e economicamente.

Outra forma de se avaliar o desempenho do fluxograma 4 é por meio de sua comparação com outra metodologia de pré-tratamento. Por apresentar uma abordagem similar ao pré-tratamento estudado, o processo Organosolv proposto e analisado por Viell et al. (2013b) foi utilizado. Neste, etanol e água são empregados como solvente para o fracionamento de madeira em seus constituintes majoritários: celulose, hemicelulose e lignina. O fluxograma apontado por Viell e colaboradores apresentou – sem integração energética – uma demanda energética de 28,8 MJ/kg<sub>biomassa seca</sub>, sendo que esse valor abrange as seções de recuperação dos solventes, purificação dos produtos, bem como a de hidrólise enzimática. Na mesma base de medida, o fluxograma 4 apresenta um consumo de energia de 42,6 MJ/kg<sub>biomassa seca</sub>, 47,8% superior ao processo Organosolv considerado. A principal causa dessa diferença considerável reside na carga de biomassa praticada, 16,7%, base mássica, para esse processo Organosolv. Desta forma, essa comparação corrobora os apontamentos anteriores: que possibilitar o pré-

tratamento de biomassa com líquidos iônicos a concentrações de sólido mais elevadas é imperativo para aprimorar a competitividade desta metodologia.

## 8. CONCLUSÃO

Os modelos termodinâmicos mais utilizados em simulações com líquidos iônicos são os que se baseiam nos coeficientes de atividade dos componentes da mistura, NRTL e UNIQUAC. Com base nas raízes dos erros quadráticos médio obtidas após a regressão dos dados equilíbrio, 0,183 e 15,216, para os pacotes NRTL e UNIQUAC, respectivamente, observa-se que o primeiro modela melhor o sistema [emim][OAc]-etanol-água. No entanto, a ineficiência dos parâmetros ajustados com a regressão – em estimar cenários não descrito pelos dados experimentais – implicou na utilização dos parâmetros presentes em Ge et al. (2008) para a condução das simulações.

No que diz respeito ao pré-tratamento de biomassa com líquidos iônicos, a baixa concentração de sólidos praticada na fase de dissolução é um forte empecilho para a aplicação em escala industrial dessa metodologia, pois, confere a necessidade de uma quantidade muito expressiva do solvente. No caso estudado calculou-se que o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com [emim][OAc] requer cerca de 40,20 kg de [emim][OAc]/kg de bagaço. Assim, o desenvolvimento de líquidos iônicos menos viscosos, com preços razoáveis, bem como a utilização de co-solventes são alternativas a serem exploradas, com o intuito de possibilitar uma maior carga de biomassa na etapa de dissolução, e de tornar essa tecnologia mais atrativa e competitiva.

O balanço de massa da etapa de fracionamento aponta que a estratégia empregada não foi eficaz para promover as separações desejadas. Uma vez que a adição de água – que visava a precipitação de um material rico em lignina – resultou em um precipitado composto por 31,67% em massa desse componente, cerca de 18,63% do total ainda em solução antes da adição. Uma proposta mais vantajosa seria o fracionamento constituído apenas de uma precipitação, com água, posto que essa também promove a regeneração de uma quantidade significativa de celulose, e a sequência de micro e ultrafiltração. Além de simplificar essa etapa, bem como a de separação dos solventes, reduzindo custos de operação e instalação, tal configuração evitaria o consumo de etanol, substância que pode ser o produto de interesse do pré-tratamento.

Com relação aos fluxogramas propostos, observa-se que a recuperação global de [emim][OAc] e a demanda energética – dispostos na Tabela 8.1 – devem ser aprimoradas a fim de se viabilizar a utilização de líquidos iônicos.

**Tabela 8.1** – Recuperação global de [emim][OAc] e demanda energética de cada fluxograma

	<b>Recuperação global de [emim][OAc] (%)</b>	<b>Demanda energética (MJ/kg de bagaço)</b>
Fluxograma 1	-	-
Fluxograma 2	93,64	133,87
Fluxograma 3	94,00	107,32
Fluxograma 4	93,59	42,57

Em nenhum dos fluxogramas foi obtido uma recuperação de [emim][OAc] igual ou superior a 99%, valor mínimo apontado em Underkofler (2015) para que o uso do líquido iônico seja factível em processo industrial. Entretanto, a perda de [emim][OAc] se deve às filtrações e não às operações unitárias selecionadas para recuperar os solventes. Assim sendo, o desenvolvimento de métodos que possibilitem uma maior recuperação do licor mãe da torta de filtração é fundamental para a utilização de líquidos iônicos no pré-tratamento de biomassa.

A partir do consumo energético de cada fluxograma observa-se que o quarto é o mais atrativo entre eles, pois o deste representa 39,66% do consumo do fluxograma 2 e 31,80% do fluxograma 3. Apesar disso, a forma de condução da pervaporação deve ser aprimorada, a fim de possibilitar o reciclo da água pervaporada e a redução do consumo de gás – tendo em vista o expressivo consumo de energia elétrica para o transporte de 40.789,14 t/h desta utilidade ao longo do processo, entre 302,18 e 604,37 MW –, que é possível ao empregar uma bomba à vácuo em vez do gás de transporte.

Por fim, observa-se que a carência de dados de propriedades físicas e termodinâmicas dos líquidos iônicos, bem como de balanços de massa do pré-tratamento dificultam o desenvolvimento de outros trabalhos na área de simulação.



## 9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento desse trabalho foram observadas algumas oportunidades acerca do pré-tratamento de biomassa com líquidos iônicos, que além de aprimorar a qualidade da simulação, auxiliariam o progresso dessa área de pesquisa. Essas oportunidades são apresentadas a seguir.

Determinação de propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos líquidos iônicos, como calor específico, pressão de vapor, entalpia padrão de formação, temperatura de ebulição ou degradação, a fim de se evitarem aproximações com as propriedades de outros líquidos iônicos; ou a utilização de dados estimados por métodos de contribuição de grupo, promovendo assim uma maior confiabilidade dos dados obtidos por meio da simulação. Ademais, essas propriedades são fundamentais para a inserção dessa classe de solventes no simulador.

Medição de dados de equilíbrio líquido-vapor, ou equilíbrio líquido-líquido, para outros sistemas contendo líquidos iônicos, [emim][OAc]-água-acetona, por exemplo. Esses dados de equilíbrio são necessários para estimar os parâmetros de interação entre os solventes, não disponíveis para diversos sistemas contendo líquidos iônicos. Por sua vez, esses parâmetros são responsáveis por descrever a não idealidade do sistema em estudo, e quando adicionados no simulador conferem à simulação uma maior representatividade do fenômeno real.

Desenvolvimento de pesquisas acima do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com líquidos iônicos próticos, pois além de apresentarem resultados promissores para essa aplicação, possuem um menor custo que os líquidos iônicos apróticos. Além do mais, o campo de pesquisa sobre líquidos iônicos próticos ainda é bem incipiente, apresentando inúmeras oportunidades de estudos, como determinação de propriedades físicas e avaliação do pré-tratamento conduzido com soluções formadas por esses líquidos iônicos e co-solventes.

Determinar balanços de massas ou dados de solubilidade do pré-tratamento com outros sistemas de líquido iônico, anti-solvente, co-solvente e biomassa, a fim de possibilitar a avaliação da complexidade e viabilidade de outros processos.

Avaliar e desenvolver novos métodos que possibilitem uma maior recuperação de licor mãe das tortas de filtração, por ser o motivo da perda de líquido iônico no pré-tratamento e, pensando em trabalhos futuros, a maiores concentrações de sólidos tais perdas serão mais expressivas.

Estudar a purificação de líquidos iônicos experimentalmente por pervaporação, analisando membranas de diferentes composições, bem como as condições operacionais do processo, com base em parâmetros como fluxos das substâncias através da membrana e sua permeabilidade. Tais parâmetros são geralmente utilizados para avaliar o desempenho de uma membrana, de acordo com sua produtividade e capacidade de separar os componentes da mistura de entrada. A separação por meio dessa tecnologia é muito atrativa, uma vez que promove um menor gasto energético e diminui a exposição do líquido iônico a altas temperaturas, minimizando ou até mesmo evitando sua degradação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULWAHAB, M. **Modelling of ionic liquids' thermal separation and recycling in biomass fractionation**. Espoo, Finland, p.1-77, 2013, Master's thesis - School of Chemical Technology - Aalto University.
- AGBOR, V. B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D. B. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 675-685, 2011.
- AHRENBORG, M.; BRINCKMANN, M.; SCHMELZER, J. W. P.; BECK, M.; SCHMIDT, C.; KEßLER, O.; KRAGL, U.; VEREVKIN, S. P.; SCHICK, C. Determination of volatility of ionic liquids at the nanoscale by means of ultra-fast scanning calorimetry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 2971-2980, 2014.
- AHRENBORG, M.; BECK, M.; Neise, C.; KEßLER, O.; KRAGL, U.; VEREVKIN, S. P.; SCHICK, C. Vapor pressure of ionic liquids at low temperatures from AC-chip-calorimetry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 21381-21390, 2016.
- ANDANSON, J. M.; BORDES, E.; DEVÉMY, J.; LEROUX, F.; PÁDUA, A. A. H.; GOMES, M. F. C. Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 16, p. 2528-2538, 2014.
- ASCHENBRENNER, O.; SUPASITMONGKOL, S.; TAYLOR, M.; STYRING, P. Measurement of vapour pressures of ionic liquids and other low vapour pressure solvents. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1217-1221, 2009.
- ASPEN TECHNOLOGY INC. **Aspen Physical Property System: Physical Property Methods**. Burlington, MA, US, p. 1-234, 2013.
- ATLAS COPCO. **Whitepaper: Compressed air drying**. Belgium, p. 1-15, 2016, acessado 17/02/2018, disponível em: < <https://www.atlascopco.com/content/dam/atlas-copco/compressor-technique/oil-free-air/documents/2937016013%20whitepaper%20EN%20LR.pdf>>.

- BADGUJAR, K. C.; BHANAGE, B. M. Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 2-18, 2015.
- BALENSIEFER, T.; SCHROEDER, H.; FREYER, S.; D'ANDOLA, G.; MASSONNE, K. Method for producing glucose by enzymatic hydrolysis of cellulose that is obtained from material containing lingo-cellulose using an ionic liquid that comprises a polyatomic anion. **Celanese International Corporation**, US 2010/0081798 A1, 2010.
- BILLET, R. "Evaporation", **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley-VCH, v. 11, 7<sup>th</sup> edition, 2010.
- BONOMI, A.; MARIANO, A. P.; JESUS, C. D. F.; FRANCO, H. C. J.; CUNHA, M. P.; DIAS, M. O. S.; CHAGAS, M. F.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P. E.; FILHO, R. M. F.; JUNQUEIRA, T. L.; CARDOSO, T. F. **The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB)**. CNPEM, p. 1-124, 2012.
- BOSSLE, R. **Custo de produção estimado do etanol celulósico nas 6 maiores usinas do mundo**. novaCana.com, p. 1-15, acessado 17/08/2016, disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/custo-producao-etanol-celulosico-usinas-mundo-150316/>>.
- BRANDT, A.; GRÄSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 15, p. 550-583, 2013.
- CASTRO, M. C.; RODRÍGUEZ, H.; ARCE, A.; SOTO, A. Mixtures of Ethanol and the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate for the Fractionated Solubility of Biopolymers of Lignocellulosic Biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 11850-11861, 2014.
- CEPEA. **Preços do etanol**. CEPEA (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada), acessado 28/11/2017, disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>.
- CHEN, J. C. P.; CHOU, C. C. **Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufacturers and Their Chemists**. John Wiley & Sons Inc., 12<sup>th</sup> edition, p.33, 1993.

CLOUGH, M. T.; GEYER, K.; HUNT, P. A.; SON, S.; VAGT, U.; WELTON, T. Ionic liquids: not always innocent solvents for cellulose. **Green Chemistry**, v. 17. P. 231-243, 2015.

CONAB. **A geração termoeletrica com a queima de cana-de-açúcar no Brasil: Análise do desempenho da Safra 2009-2010**. CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO), p.1-160, 2011, acessado 19/06/2017, disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11\\_05\\_05\\_15\\_45\\_40\\_geracao\\_termo\\_baixa\\_res..pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_05_05_15_45_40_geracao_termo_baixa_res..pdf)>.

CONAB. **Perfil do Setor do Açúcar e do Etanol no Brasil: Edição para a safra 2012/13**. CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO), Brasília, p.1-57, 2017, acessado 01/05/2017, disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_01\\_05\\_15\\_02\\_45\\_perfil\\_sucroalcool2012e13.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_01_05_15_02_45_perfil_sucroalcool2012e13.pdf)>.

DEMARTINI, J. D.; PATTATHIL, S.; MILLER, J. S.; LI, H.; HAHN, M. G.; WYMAN, C. E. Investigating plant cell wall components that affect biomass recalcitrance in poplar and switchgrass. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 898-909, 2013.

DIAS, M. O. S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. Campinas, p. 1-277, 2011, Tese de doutorado - Faculdade de Engenharia Química - Unicamp.

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; MARCELO, P.; JESUS, C. D. F.; MANTELATTO, P. E.; ROSSELL, C. E. V.; FILHO, R. M.; BONOMI, A. Evaluation of different cogeneration systems in first and second generation ethanol production from sugarcane. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 30, p. 172-176, 2012.

DIBBLE, D. C.; LI, C.; SUN, L. GEORGE, A.; CHENG, A.; ÇETINKOL, Ö. P.; BENKE, P.; HOLMES, B. M.; SINGH, D.; SIMMONS, B. A. A facile method for the recovery of ionic liquid and lignin from biomass pretreatment. **Green Chemistry**, v.13, p. 3255-3264, 2011.

DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. **Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1<sup>st</sup> edition, 2008.

DU, X. **Membrane Drying of Ionic Liquid**. Toledo, OH, US, p. 1-139, 2012, PhD Thesis – University of Toledo, disponível em: < <http://utdr.utoledo.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1325&context=theses-dissertations>>.

EERE. **Improving Fan System Performance: a source for industry**. EERE (Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy), Washington, D.C., p.1-92, DOE/GO – 102003-1294, 2003, acessado 13/09/2018, disponível em: < <https://www.nrel.gov/docs/fy03osti/29166.pdf> >

ELGHARBAWY, A. A.; ALAM, Z.; MONIRUZZAMAN, M.; GOTO, M. Ionic liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v.109, p. 252-267, 2016.

FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.36, p. 1048-1066, 1997.

FERRO, V. R.; RIVA, J.; SANCHEZ, D.; RUIZ, E.; PALOMAR, J. Conceptual design of unit operations to separate aromatic hydrocarbons from naphtha using ionic liquids. COSMO-based process simulations with multi-component “real” mixture feed. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 94, p. 632-647, 2015.

FILHO, L. V. **A revolução na indústria da cana**. Revista Safra, p. 14-18, disponível em: < <http://cnpem.br/wp-content/uploads/2015/06/Revista-Safra-Junho2015-CLipping-CTBE.pdf>>

FREIRE, M. G.; TELES, A. R. R.; ROCHA, M. A. A.; SCHRÖDER, B.; NEVES, C. M. S. S.; CARVALHO, P. J.; EVTUGUIN, D. V.; SANTOS, L. M. N. B. F.; COUTINHO, J. A. P. Thermophysical characterization of ionic liquids able to dissolve biomass. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 4813-4822, 2011.

GE, Y.; ZHANG, L.; YUAN, X.; GENG, W.; JI, J. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, p. 1248-1252, 2008.

- GERICKE, M.; LIEBERT, T.; SEOUD, O. A. E.; HEINZE, T. Tailored Media for Homogeneous Cellulose Chemistry: Ionic Liquid/Co-solvent Mixtures. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, p. 483-493, 2011.
- GEORGE, A.; BRANDT, A.; TRAN, K.; ZAHARI, S. M. S. N. S.; KLEIN-MARCUSCHAMER, D.; SUN, N.; SATHITSUKSANO, N.; SHI, J.; STAVILA, V.; PARTHASARATHI, R.; SINGH, S.; HOLMES, M. B.; WELTON, T.; SIMMONS, B. A.; HALLET, P. J. Design of low-cost ionic liquids for lignocellulosic biomass pretreatment. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1728-1734, 2015.
- GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 11379-11448, 2015.
- HALL, C. A.; LE, K. A.; RUDAZ, C.; RADHI, A.; LOVELL, C. S.; DAMION, R. A.; BUDTOVA, T.; RIES, M. E. Macroscopic and Microscopic Study of 1-Ethyl-2-methylimidazolium Acetate-Water Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p.12810-12818, 2012.
- HAURU, L. K. J.; HUMMEL, M.; KING, A. W. T.; KILPELÄINEN, I.; SIXTA, H. Role of Solvent Parameters in the Regeneration of Cellulose from Ionic Liquid Solutions. **Biomacromolecules**, v. 13, p. 2896-2905, 2012.
- JORISH, W. **Vacuum Technology in the Chemical Industry**. John Wiley & Sons Inc., p.1-392, 2015.
- JUNQUEIRA, T. L.; DIAS, M. O. S.; CAVALETT, O.; CHARLES, D. F.; CUNHA, M. P.; ROSSELL, C. E. V.; FILHO, M. Economic and environmental assessment of integrated 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> generation sugarcane bioethanol production evaluating different 2nd generation process alternatives. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 30, p. 177-181, 2012.
- JUNQUEIRA, T.; GOUVEIA, V.; SAMPAIO, I.; MORAIS, E.; BONOMI, A. **Sugarcane biomass composition for the industrial simulations in the virtual sugarcane biorefinery (VSB)**. CNPEM, p. 1-15, 2015.
- KAKAC, S. **Boilers, Evaporators and Condensers**. John Wiley & Sons Inc., 1<sup>st</sup> ed, 1991.

- KARATZOS, S. K.; EDYE, L. A.; DOHERTY, W. O. S. Sugarcane bagasse pretreatment using three imidazolium-based ionic liquids; mass balances and enzyme kinetics. **Biotechnology for Biofuels**, v.5, 2012.
- KINNARINEN, T.; GOLMAEI, M.; HÄKKINEN, A. User of Filter Aids to Improve the Filterability of Enzymatically Hydrolyzed Biomass Suspensions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14955-14964, 2013.
- KISS, A. A. **Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications**. John Wiley & Sons Inc., 1<sup>st</sup> edition, 2013.
- KISTER, H. Z. **Distillation Design**. McGraw-Hill Inc., 1<sup>st</sup> edition, 1992.
- KUTZ, M. **Mechanical Engineers' Handbook: Energy and Power**. John Wiley & Sons Inc., 3<sup>rd</sup> edition, 2006.
- KUZMINA, O.; HALLETT, J. **Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids**. 1<sup>st</sup> edition. Amsterdam: Elsevier, p. 91, 2016, acessado 03/05/2017, disponível em: <  
[https://books.google.com.br/books?id=0iEtBAAQBAJ&pg=PA91&lpg=PA91&dq=1-Ethyl-3-methylimidazolium+acetate+decomposition&source=bl&ots=\\_5WeYtvjrd&sig=1FEQt8Z63YhrPi3RzIGgQ3ANhyU&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwiF8Yq35NPTAhXFkZAKHX7lAhIQ6AEIezAJ#v=onepage&q=1-Ethyl-3-methylimidazolium%20acetate%20decomposition&f=false](https://books.google.com.br/books?id=0iEtBAAQBAJ&pg=PA91&lpg=PA91&dq=1-Ethyl-3-methylimidazolium+acetate+decomposition&source=bl&ots=_5WeYtvjrd&sig=1FEQt8Z63YhrPi3RzIGgQ3ANhyU&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwiF8Yq35NPTAhXFkZAKHX7lAhIQ6AEIezAJ#v=onepage&q=1-Ethyl-3-methylimidazolium%20acetate%20decomposition&f=false)>.
- LARSON, E. D.; WILLIAMS, R. H.; LEAL, M. R. L. V. A review of biomass integrated-gasifier/gas turbine combined cycle technology and its application in sugarcane industries, with an analysis for Cuba. **Energy for Sustainable Development**, v.1, p. 54-76, 2001.
- LE, K. A.; RUDAZ, C.; BUDTOVA, T. Phase diagram, solubility limit and hydrodynamic properties of cellulose in binary solvents with ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v.105, p.237-243, 2014.
- LIANG, L.; YAN, J.; HE, Q.; LUONG, T.; PRAY, T. R.; SIMMONS, B. A.; SUN, N. Scale-up of biomass conversion using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as the solvent.



Green Energy & Environment, 2018. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.07.002>>

- LIPNIZKI, F.; FIELD, R. W. Integration of vacuum and sweep gas pervaporation to recover organic compounds from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v.22-23, p. 347-360, 2001.
- LIPSCOMB, G.; VARANASI, S.; PARIPATI, P.; DADI, A. P. **Ionic liquid recovery and purification in biomass treatment processes**. The University of Toledo & Suganit Systems Inc., US 2013/0292331 A1, 2013.
- LIU, H.; SALE, K. L.; HOLMES, B. M.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. Understanding the interactions of cellulose with ionic liquids: A molecular dynamics study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 4293-4301, 2010.
- LOVELOCK, K. R. J.; DEYKO, A.; LICENCE, P.; JONES, R. G. Vaporisation of an ionic liquid near room temperature. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 8893-8901, 2010.
- MAHMOOD, H.; MONIRUZZAMAN, M.; YUSUP, S.; MUHAMMAD, N.; IQBAL, T.; AKIL, H. M. Ionic liquids pretreatment for fabrication of agro-residue/thermoplastic starch based composites: A comparative study with other pretreatment technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 257-266, 2017.
- MALDONADO, E. Q. **On mass transfer in extractive distillation with ionic liquids**. Eindhoven, Netherlands, p.1-161, 2013, PhD Thesis - Department of Chemical Engineering and Chemistry - Technische Universiteit Eindhoven
- MÄKI-ARVELA, P.; ANUGWOM, I.; VIRTANEN, P.; SJÖHOLM, R.; MIKKOLA, J. P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 175-201, 2010.
- MILANEZ, A. Y.; NYKO, D.; VALENTE, M. S.; SOUSA, L. C.; BONOMI, A.; JESUS, C. D. F.; WATANABE, M. D. B.; CHAGAS, M. F.; REZENDE, M. C. A. F.; CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T. L.; GOUVÊIA, V. L. R. De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar uma avaliação do potencial competitivo e sugestões de política pública. **Biocombustíveis**, v. 41, p. 237-294, 2015.

- MINNICK, D. L.; FLORES, R. A.; DESTEFANO, M. R.; SCURTO, A. M. Cellulose Solubility in Ionic Liquid Mixtures: Temperature, Cosolvent and Antisolvent Effects. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, p. 7906-7919, 2016.
- MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, p. 1-56, 2010.
- OLSSON, C.; IDSTRÖM, A.; NORDSTIERNA, L.; WESTMAN, G. Influence of water on swelling and dissolution of cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 438-446, 2014.
- PARTHASARATHI, R.; BALAMURUGAN, K.; SHI, J.; SUBRAMANIAN, V.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. Theoretical Insights into the Role of Water in the Dissolution of Cellulose Using IL/Water Mixed Solvent Systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, p. 14339-14349, 2015.
- PAULECHKA, Y. U.; ZAITSAU, D. H.; KABO, G. J.; STRECHAN, A. A. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. **Thermochimica Acta**, v. 439, p. 158-160, 2005.
- PERRY, R. H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill Inc., 7<sup>th</sup> edition, 1999.
- PIEMONTE, V.; PAOLA, L.; IAQUANIELLO, G.; PRISCIANDARO, M. Biodiesel production from microalgae: ionic liquid process simulation. **Journal of Cleaner Production**, v. 111, p. 62-68, 2015.
- RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. Campinas, p. 1-447, 2010, Tese de doutorado - Faculdade de Engenharia Química - Unicamp.

- REIS, C. L. B.; SILVA, L. M. A.; RODRIGUES, T. H. S.; FÉLIX, A. K. N.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; CANUTO, K. M.; ROCHA, M. V. P. Pretreatment of cashew apple bagasse using protic ionic liquids: Enhanced enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 694-701, 2017.
- REVELLI, A.; MUTELET, F.; JAUBERT, J. (Vapor-Liquid) equilibria of binary mixtures containing light alcohols and ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 177-181, 2010.
- RIVA, J.; FERRO, V. R.; MORENO, D.; DIAZ, I.; PALOMAR, J. Aspen Plus supported conceptual design of the aromatic – aliphatic separation from low aromatic content naphtha using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid. **Fuel Processing Technology**, v. 146, p. 29-38, 2016.
- ROCHA, M. A. A.; LIMA, C. F. R. A. C.; GOMES, L. R.; SCHRÖDER, B.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; REBELO, L. P. N.; SHIMIZU, K.; LOPES, J. N. C.; SANTOS, L. M. N. B. F. High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended  $[C_nC_{1im}][Ntf_2]$  Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 10919-10926, 2011.
- ROCHA, E. G. A.; PIN, T. C.; RABELO, S. C.; COSTA, A. C. Evaluation of the use of protic ionic liquids on biomass fractionation. **Fuel**, v. 206, p. 145-154, 2017.
- RODRIGUES, A. P.; RODRIGUES, L.; VALIN, C. S.; BELON, J. G. O.; LUCCA, M. R. Z.; MACHADO, V. N. **Produção de açúcar e etanol safra 2014-2015**. UNICA (União da Indústria da Cana-de-Açúcar), 2015, acessado 17/10/2016, disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/pdfHPM.php?idioma=1&tipoHistorico=4&idTabela=1803&produto=&safra=2014/2015&safraIni=&safraFim=&estado=RS,SC,PR,SP,RJ,MG,ES,MS,MT,GO,DF,BA,SE,AL,PE,PB,RN,CE,PI,MA,TO,PA,AP,RO,AM,AC,RR>>.
- SÁNCHEZ, P. B.; GONZÁLEZ, B.; SALGADO, J.; PÁDUA, A. A. H.; GARCÍA, J. Cosolvent effect on physical properties of 1,3-dimethyl imidazolium dimethyl phosphate and some theoretical insights on cellulose dissolution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 114-120, 2018.

- SANTIAGO, R. S.; SANTOS, G. R.; AZNAR, M. UNIQUAC correlation of liquid–liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT–PCM approach. Part II. **Fluid Phase Equilibria**, v. 293, p. 66-72, 2010.
- SANTOS, M. F. R. F.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M. A. P. G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. **Economia & Energia**, v. 82, p. 1-20, 2011.
- SEADER, J.D.; HENLEY, E.J.; ROPER, D.K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. John Wiley & Sons Inc., 3<sup>rd</sup> edition, 2011.
- SHILL, K.; PADMANABHAN, S.; XIN, Q.; PRAUSNITZ, J. M.; CLARK, D. S.; BLANCH, H. W. Ionic liquid pretreatment of cellulosic biomass: Enzymatic hydrolysis and ionic liquid recycle. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 108, p. 511-520, 2011.
- SCHULZ. **Treinamento técnico e comercial: Tratamento e aplicação do ar comprimido**. P. 1-16, 2012, acessado 17/02/2018, disponível em: <<ftp://mecanica.ufu.br/LIVRE/SCHP/arquivos/schulz.pdf>>.
- SIGMA-ALDRICH. **Sigma-Aldrich**. Acessado 29/09/2016, disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>.
- SINNOT, R. K. **Chemical Engineering Design**. Elsevier Butterworth-Heinemann, v. 6, 4<sup>th</sup> edition, 2005.
- SOARES, P. A.; ROSSELL, C. E. V. **Conversão da celulose pela tecnologia Organosolv**. NAIPPE (Núcleo de Análise Interdisciplinar de Políticas e Estratégias da Universidade de São Paulo), v. 3, p. 1-29, 2004, disponível em:<[http://www.novacana.com/pdf/estudos/hidrolise\\_organoslov\\_NAIPPE.pdf](http://www.novacana.com/pdf/estudos/hidrolise_organoslov_NAIPPE.pdf)>.
- STOLARSKA, O.; PAWLOWSKA-ZYGATOWICZ, A.; SOTO, A.; RODRÍGUEZ, H.; SMIGLAK, M. Mixtures of ionic liquids as more efficient media for cellulose dissolution. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 277-285, 2017.
- STRECHAN, A. A.; PAULECHKA, Y. U.; BLOKHIN, A. V.; KABO, G. J. Low-temperature heat capacity of hydrophilic ionic liquids [BMIM][CF<sub>3</sub>COO] and [BMIM][CH<sub>3</sub>COO]

- and a correlation scheme for estimation of heat capacity of ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, p. 632-639, 2008.
- SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of Extractives in Biomass. **Laboratory Analytical Procedure (LAP)**, NREL, p.1-12, 2005.
- SUN, N.; RAHMAN, M.; QIN, Y.; MAXIM, M. L. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Green Chemistry**, v. 11, p. 646-655, 2009.
- TADESSE, H.; LUQUE, R. Advances on biomass pretreatment using ionic liquids: An overview. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 3913-3929, 2011.
- TANG, Y. T.; HUANG, H.; CHIEN, I. Design of a complete ethyl acetate reactive distillation system. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 36, p. 1382-1363, 2003.
- TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2<sup>nd</sup> edition, 2013.
- UNDERKOFER, K. A.; TEXEIRA, R. E.; PIETSCH, S. A.; KNAPP, K. G.; RAINES, R. T. Separation of Lignin from Corn Stover Hydrolysate with Quantitative Recovery of Ionic Liquid. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, p. 606-613, 2015.
- UNICA. **A sustentabilidade no setor sucroenergético brasileiro**. UNICA (União da Indústria da Cana-de-Açúcar), acessado 17/10/2016, disponível em: <<http://www.unica.com.br/sustentabilidade/>>.
- VALDERRAMA, J. O.; ROJAS, R. E. Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, p. 6890-6900, 2009.
- VIELL, J. **A Pretreatment Process for Wood Based on Ionic Liquids**. Aachen - Germany, p. 1-200, 2014, PhD Thesis - RWTH Aachen University, disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/36614137.pdf>>.
- VIELL, J.; WULFHORST, H.; SCHMIDT, T.; COMMANDEUR, U.; FISCHER, R.; SPIESS, A.; MARQUARDT, W. An efficient process for the saccharification of wood chips by

- combined ionic liquid pretreatment and enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 144-151, 2013a.
- VIELL, J.; HARWARDT, A.; SEILER, J.; MARQUARDT, W. Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? A conceptual design study. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 98-97, 2013b.
- WEERACHANCHAI, P.; LEE, J. Recyclability of an ionic liquid for biomass pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 336-343, 2014.
- WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. **NREL (National Renewable Energy Laboratory)**, p. 1-36, 1996.
- ZAITSAU, D. H.; KABO, G. J.; STRECHAN, A. A.; PAULECHKA, Y. U.; TSCHERSICH, A.; VEREVKIN, S. P.; HEINTZ, A. Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 7303-7306, 2006.
- ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3552-3599, 2010.
- ZAPATA, N. J. G. **Aconitic acid from sugarcane: Production and industrial application.** Baton Rouge - Louisiana - US, p. 1-182, 2007, PhD Thesis - Agricultural and Mechanical College - Louisiana State University.
- ZHAO, Y.; LIU, X.; WANG, J.; ZHANG, S. Insight into the Cosolvent Effect of Cellulose Dissolution in Imidazolium-Based Ionic Liquid Systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, p. 9042-9049, 2013.

## APÊNDICE A

Os parâmetros  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  que melhor ajustaram o modelo UNIQUAC, quando utilizados os dados de  $r$  e  $q$  do [emim][EtSO<sub>4</sub>], estão apresentados na Tabela A.1, com temperatura em kelvin.

**Tabela A.1** – Parâmetros binários regredidos com  $r$  e  $q$  do [emim][EtSO<sub>4</sub>]

Parâmetro	Valor	Valor	Valor
Componente i	Etanol	Água	Etanol
Componente j	Água	[emim][OAc]	[emim][OAc]
$a_{ij}$	0,100	0,100	0,100
$a_{ji}$	29,734	0,100	0,100
$b_{ij}$	-15.000,000	-15.000,000	-14.997,201
$b_{ji}$	-9.384,435	-15.000,000	-15.000,000
Temperatura inferior	0,000	0,000	0,000
Temperatura superior	1.000,000	1.000,000	1.000,000

As temperaturas, pressões e composições molares, tanto na fase líquida como vapor, estimadas por meio dos parâmetros da Tabela A.1, tal como os dados experimentais para comparação, estão exibidos na Tabela A.2, com temperatura em graus Celsius e pressão em bar.

**Tabela A.2** – Dados estimados pelos parâmetros regredidos com  $r$  e  $q$  do [emim][EtSO<sub>4</sub>]

$T_{exp}$	$T_{est}$	$X_{[emim][OAc], exp}$	$X_{[emim][OAc], est}$	$X_{água, exp}$	$X_{água, est}$	$X_{etanol, exp}$	$X_{etanol, est}$
106,97	95,93	0,2827	0,3333	0,0359	0,0668	0,6814	0,5999
96,28	85,21	0,2080	0,2039	0,0396	0,0757	0,7524	0,7204
88,79	73,39	0,1489	0,1256	0,0426	0,0676	0,8085	0,8068
83,70	65,60	0,1011	0,0877	0,0449	0,0548	0,8540	0,8575
80,61	61,84	0,0616	0,0602	0,0469	0,0489	0,8915	0,8910
78,84	58,87	0,0283	0,0325	0,0486	0,0459	0,9231	0,9216
$P_{exp}$	$P_{est}$	$Y_{[emim][OAc], exp}$	$Y_{[emim][OAc], est}$	$Y_{água, exp}$	$Y_{água, est}$	$Y_{etanol, exp}$	$Y_{etanol, est}$
1,0000	0,9925	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,19 \cdot 10^{-11}$	0,0190	0,0022	0,9809	0,9978
1,0000	1,1313	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,08 \cdot 10^{-11}$	0,0228	0,0016	0,9771	0,9984
1,0000	1,2774	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,08 \cdot 10^{-11}$	0,0270	0,0023	0,9729	0,9977
1,0000	1,2006	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,74 \cdot 10^{-11}$	0,0312	0,0074	0,9687	0,9926
1,0000	1,0156	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$6,52 \cdot 10^{-11}$	0,0363	0,0233	0,9636	0,9767
1,0000	0,8646	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$9,76 \cdot 10^{-10}$	0,0432	0,0835	0,9567	0,9165

Já os parâmetros  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  que resultaram no menor RMSE, para a regressão com  $r$  e  $q$  do [emim][MeSO<sub>4</sub>], estão dispostos na Tabela A.3, com temperatura em kelvin.

**Tabela A.3** – Parâmetros binários regredidos com r e q do [emim][MeSO<sub>4</sub>]

Parâmetro	Valor	Valor	Valor
Componente i	Etanol	Água	Etanol
Componente j	Água	[emim][OAc]	[emim][OAc]
$a_{ij}$	0,100	0,100	0,100
$a_{ji}$	31,152	0,100	0,100
$b_{ij}$	-15.000,000	-15.000,000	-14.997,201
$b_{ji}$	-9.916,583	-15.000,000	-15.000,000
Temperatura inferior	0,000	0,000	0,000
Temperatura superior	1.000,000	1.000,000	1.000,000

Da mesma forma que no caso anterior, as temperaturas, pressões e composições molares, tanto na fase líquida como vapor, estimadas por meio dos parâmetros da Tabela A.3, assim como os dados experimentais para comparação estão exibidos na Tabela A.4, com temperatura em graus Celsius e pressão em bar.

**Tabela A.4** – Dados estimados pelos parâmetros regredidos com r e q do [emim][MeSO<sub>4</sub>]

$T_{exp}$	$T_{est}$	$X_{[emim][OAc], exp}$	$X_{[emim][OAc], est}$	$X_{água, exp}$	$X_{água, est}$	$X_{etanol, exp}$	$X_{etanol, est}$
106,97	95,15	0,2827	0,3331	0,0359	0,0663	0,6814	0,6007
96,28	85,27	0,2080	0,2043	0,0396	0,0749	0,7524	0,7208
88,79	74,14	0,1489	0,1259	0,0426	0,0663	0,8085	0,8077
83,70	66,99	0,1011	0,0881	0,0449	0,0537	0,8540	0,8582
80,61	63,69	0,0616	0,0599	0,0469	0,0486	0,8915	0,8915
78,84	61,14	0,0283	0,0317	0,0486	0,0464	0,9231	0,9219
$P_{exp}$	$P_{est}$	$Y_{[emim][OAc], exp}$	$Y_{[emim][OAc], est}$	$Y_{água, exp}$	$Y_{água, est}$	$Y_{etanol, exp}$	$Y_{etanol, est}$
1,0000	0,9895	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,19 \cdot 10^{-11}$	0,0190	0,0023	0,9809	0,9977
1,0000	1,1338	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,07 \cdot 10^{-11}$	0,0228	0,0016	0,9771	0,9984
1,0000	1,2898	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,08 \cdot 10^{-11}$	0,0270	0,0023	0,9729	0,9977
1,0000	1,2021	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,74 \cdot 10^{-11}$	0,0312	0,0078	0,9687	0,9922
1,0000	1,0120	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$6,52 \cdot 10^{-11}$	0,0363	0,0239	0,9636	0,9761
1,0000	0,8636	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$9,76 \cdot 10^{-10}$	0,0432	0,0788	0,9567	0,9212



## APÊNDICE B

De forma análoga ao realizado no Apêndice A, as temperaturas, pressões e composições molares, das fases líquido e vapor, estimadas por meio dos parâmetros da Tabela 5.3, assim como os dados experimentais para comparação estão retratados na Tabela B.1, com temperatura em graus Celsius e pressão em bar.

**Tabela B.1** – Dados estimados pelos parâmetros regredidos com modelo NRTL

$T_{exp}$	$T_{est}$	$X_{[emim][OAc], exp}$	$X_{[emim][OAc], est}$	$X_{água, exp}$	$X_{água, est}$	$X_{etanol, exp}$	$X_{etanol, est}$
106,97	106,87	0,2827	0,2828	0,0359	0,0359	0,6814	0,6813
96,28	96,58	0,2080	0,2078	0,0396	0,0396	0,7524	0,7526
88,79	88,52	0,1489	0,1490	0,0426	0,0426	0,8085	0,8085
83,70	83,61	0,1011	0,1011	0,0449	0,0449	0,8540	0,8540
80,61	80,68	0,0616	0,0616	0,0469	0,0469	0,8915	0,8915
78,84	78,98	0,0283	0,0283	0,0486	0,0486	0,9231	0,9231
$P_{exp}$	$P_{est}$	$Y_{[emim][OAc], exp}$	$Y_{[emim][OAc], est}$	$Y_{água, exp}$	$Y_{água, est}$	$Y_{etanol, exp}$	$Y_{etanol, est}$
1,0000	1,0001	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	0,0190	0,01909	0,9809	0,98091
1,0000	0,9994	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	0,0228	0,02303	0,9771	0,97697
1,0000	1,0003	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$9,78 \cdot 10^{-11}$	0,0270	0,02682	0,9729	0,97318
1,0000	1,0016	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	0,0312	0,03157	0,9687	0,96843
1,0000	0,9985	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$	0,0363	0,03615	0,9636	0,96385
1,0000	0,9999	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$9,50 \cdot 10^{-11}$	0,0432	0,04354	0,9567	0,95646

A proximidade entre os valores experimentais e os dados estimados, observada por meio da Tabela B.1, elucida a qualidade da representatividade do sistema [emim][OAc]-etanol-água pelo modelo NRTL apontada na seção 5.2.

## APÊNDICE C

Para o levantamento do custo operacional da coluna de destilação, representado pelo consumo de utilidades – água de resfriamento e vapor – tal como o gasto com a reposição de etanol foram utilizados os balanços de massa e energia de colunas operando com uma razão de refluxo 30% superior a razão mínima a 0,33 atm e produzindo destilados com 90% em massa de etanol, como mencionado na seção 7.2. Tal razão de refluxo foi definida, pois, conforme Seader, Henley e Roper (2011) normalmente uma razão de refluxo 30% superior a razão mínima é empregada em colunas de tamanho mediano. Na Tabela C.1 estão dispostas, para os graus de separação analisados, a razão de refluxo e cargas térmicas, tanto do condensador, como do refeedor, correspondentes.

**Tabela C.1** – Razão de refluxo e carga térmica da coluna em função da recuperação de etanol

<b>Recuperação de etanol (%)</b>	<b>Razão de refluxo (molar)</b>	<b>Q<sub>refervedor</sub> (kW)</b>	<b>Q<sub>condensador</sub> (kW)</b>
80	2,656	100.055,675	-81.557,905
82	2,643	101.933,712	-83.292,146
84	2,629	103.798,957	-85.009,313
86	2,616	105.650,515	-86.708,723
88	2,602	107.488,800	-88.390,311
90	2,589	109.312,253	-90.052,720
92	2,575	111.121,706	-91.695,909
94	2,561	112.916,117	-93.318,721
96	2,547	114.694,314	-94.919,610
98	2,533	116.453,399	-96.495,064
99	2,526	117.321,967	-97.269,474

Com a energia a ser removida no condensador pode-se calcular a vazão necessária de água de resfriamento por meio da equação C.1.

$$\dot{m}_{\text{água resfriamento}} = \frac{|Q_{\text{condensador}}|}{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT} \quad (\text{C.1})$$

O denominador compreende a entalpia específica de aquecimento da água, sendo que sua temperatura de entrada no condensador foi considerada 25°C e a de saída 47,94°C, correspondente a 5°C abaixo da temperatura de condensação do destilado. De acordo com Sinnott (2005), esse valor diz respeito a diferença mínima praticada em trocadores de calor que utilizam água de resfriamento. O calor específico da água foi obtido em Perry e Green (1999), sendo essa propriedade definida pela equação C.2, com  $C_p$  em  $\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  e temperatura em kelvin.

$$C_p = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + C_5 T^4 \quad (\text{C.2})$$

Os parâmetros da equação C.2 estão apresentados na Tabela C.2, com  $T_{\min}$  e  $T_{\max}$  em kelvin.

**Tabela C.2** – Parâmetro da equação de calor específico da água

Parâmetro	Valor
$C_1$	276.370
$C_2$	-2.090,1
$C_3$	8,125
$C_4$	$-1,4116 \cdot 10^{-2}$
$C_5$	$9,3701 \cdot 10^{-6}$
$T_{\min}$	273,16
$T_{\max}$	533,15

Por sua vez, a vazão de vapor é estimada a partir da carga térmica do refulvador por meio da equação C.3, considerando o uso de vapor saturado.

$$\dot{m}_{\text{vapor}} = \frac{Q_{\text{Refulvador}}}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad (\text{C.3})$$

Para os cálculos adotou-se um vapor de baixa pressão saturado a 618,38 kPa e 160°C, que conforme Dimian e Bildea (2008) apresenta uma entalpia de vaporização de 2.083,2 kJ/kg.

Por fim, a quantidade de etanol a ser repostada foi obtida por meio da diferença entre a quantia necessária para realizar a primeira etapa de precipitação e presente no destilado. Na Tabela C.3 estão apresentadas as vazões de água de resfriamento, vapor e etanol de reposição, em função do seu grau de recuperação.

**Tabela C.3** – Massa de água de resfriamento, vapor e etanol de reposição em função do seu grau de recuperação

Recuperação de etanol (%)	$\dot{m}_{\text{água}}$ (kg/h)	$\dot{m}_{\text{vapor}}$ (kg/h)	$\dot{m}_{\text{etanol}}$ (kg/h)
80	3.143.010,731	172.907,273	17.213,608
82	3.209.843,494	176.152,729	15.492,247
84	3.276.018,217	179.376,078	13.770,887
86	3.341.508,682	182.575,775	12.049,526
88	3.406.312,340	185.752,534	10.328,165
90	3.470.376,848	188.903,662	8.606,804
92	3.533.700,724	192.030,598	6.885,443
94	3.596.239,306	195.131,539	5.164,082
96	3.657.933,024	198.204,459	3.442,722
98	3.718.646,557	201.244,354	1.721,361
99	3.748.490,118	202.745,335	860,680

No que diz respeito à preço, o da água varia muito com a localização, devido a sua disponibilidade, porém, pode-se assumir um valor de 0,5 US\$/tonelada (TOWLER e SINNOT, 2013). No caso do vapor, Towler e Sinnot (2013) apontam que seu custo é regido por diversos fatores, preço do combustível e água alimentados à caldeira, bem como sua eficiência, taxa de aquecimento entre outros, entretanto, os autores estimam em 4,03 \$/1.000lb a despesa para produzir um vapor de baixa pressão a 6 bar. Por fim, o preço do etanol anidro foi obtido em CEPEA (2017), 1,66 R\$/L, referente a média dos valores de 06/01/2017 até 24/11/2017. Para a conversão de dólares americanos em reais utilizou-se uma taxa de câmbio de 3,22 R\$/US\$. Dessa forma, têm-se os gastos apresentados na Tabela C.4.

**Tabela C.4** – Gastos com água, vapor e reposição de etanol em função do seu grau de recuperação

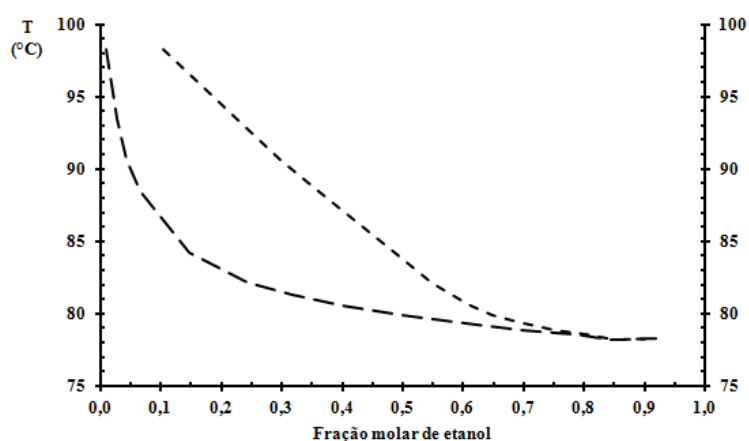
<b>Recuperação de etanol (%)</b>	<b>Gasto com água (R\$/h)</b>	<b>Gasto com vapor (R\$/h)</b>	<b>Gasto com reposição de etanol (R\$/h)</b>	<b>Custo total (R\$/h)</b>
80	5.060,25	4.946,62	36.278,35	46.285,22
82	5.167,85	5.039,47	32.650,51	42.857,83
84	5.274,39	5.131,68	29.022,68	39.428,75
86	5.379,83	5.223,22	25.394,84	35.997,89
88	5.484,16	5.314,10	21.767,01	32.565,27
90	5.587,31	5.404,25	18.139,17	29.130,73
92	5.689,26	5.493,71	14.511,34	25.694,31
94	5.789,95	5.582,42	10.883,50	22.255,87
96	5.889,27	5.670,33	7.255,67	18.815,28
98	5.987,02	5.757,30	3.627,83	15.372,16
99	6.035,07	5.800,24	1.813,92	13.649,23

## ANEXO I

Os dados de equilíbrio líquido-vapor utilizados para avaliar o ponto de bolha da mistura etanol-água, estimado pelos parâmetros regredidos pelo modelo NRTL e pelos presentes em Ge et al. (2008), estão apresentados na Tabela I.1. Esses valores correspondem à série *Binary VLE Isobaric VLE184* – retirados da interface do NIST no Aspen Plus –, com temperatura em graus Celsius e pressão de 101,32 kPa. O diagrama de fases dessa série é representado na Figura I.1.

**Tabela I.1** – Dados ELV etanol-água

T	X <sub>etanol</sub>	Y <sub>etanol</sub>
98,27471	0,0097	0,1035
93,47567	0,0270	0,2248
90,67623	0,0427	0,2967
88,42668	0,0646	0,3612
84,21778	0,1476	0,4870
82,17840	0,2444	0,5475
81,32865	0,3182	0,5810
80,57888	0,4013	0,6137
79,87909	0,5008	0,6485
79,42922	0,5884	0,6915
78,87939	0,6980	0,7520
78,52949	0,7857	0,8049
78,22958	0,8448	0,8515
78,27957	0,9190	0,9158



**Figura I.1** – Diagrama de fase etanol-água