

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Felipe Fernando Furlan

Desenvolvimento de ambiente integrado para
simulação e otimização estática da produção de etanol
a partir de bagaço de cana-de-açúcar por rota
bioquímica

SÃO CARLOS
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Felipe Fernando Furlan

Desenvolvimento de ambiente integrado para
simulação e otimização estática da produção de etanol
a partir de bagaço de cana-de-açúcar por rota
bioquímica

Dissertação apresentada à Coordenação do
Mestrado em Engenharia Química da Uni-
versidade Federal de São Carlos para a ob-
tenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano
Co-orientadora: Profa. Dra. Caliane Bastos Borba Costa

SÃO CARLOS
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F985da

Furlan, Felipe Fernando.

Desenvolvimento de ambiente integrado para simulação e otimização estática da produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar por rota bioquímica / Felipe Fernando Furlan. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
108 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Alcool. 2. Simulação de processos. 3. Hidrólise. I. Título.

CDD: 661.82 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
FELIPE FERNANDO FURLAN APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 23 DE FEVEREIRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Roberto de Campos Giordano
Orientador, UFSCar



Caliane Bastos Borba Costa
Co-orientadora, UFSCar



Antonio Maria Francisco Luiz José Bonomi
CTBE



Argimiro Resende Secchi
UFRJ

*Dedico esta dissertação
in memoriam de meu pai
cujo apoio foi pleno e que
me serviu de exemplo de
honestidade, trabalho e seriedade*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai (*in memoriam*), minha mãe e minhas irmãs, o apoio, a paciência e o carinho.

Aos orientadores prof. Roberto de Campos Giordano e profa. Caliane Bastos Borba Costa o incentivo e a orientação.

Aos professores Luiz Fernando Moura, Antonio José Gonçalves da Cruz, Raquel de Lima Camargo Giordano e José Antonio Silveira Gonçalves, as sugestões.

Aos professores Argimiro Resende Secchi e Rafael de Pelegrini Soares a assistência e as sugestões.

Aos amigos, a amizade e a ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial ao Eudoro Lemos, a paciência.

Ao prof. Carlos Ventura D'Alkaine os conselhos e o apoio.

À FAPESP o apoio financeiro.

*“Eu jamais iria para a fogueira por
uma opinião minha, afinal, não
tenho certeza alguma. Porém,
eu iria pelo direito de ter e mudar
de opinião, quantas vezes eu quisesse.”*

Friedrich Nietzsche

RESUMO

O bagaço de cana-de-açúcar tem se mostrado uma escolha interessante para a produção de etanol de segunda geração. Entretanto, sua utilização para este fim esbarra na restrição imposta pela autossuficiência energética da planta, além de serem necessárias considerações econômicas frente outras possíveis aplicações para o material. Este trabalho se propôs a desenvolver uma ferramenta para auxiliar nas decisões econômicas e de processo referentes à produção de etanol a partir do caldo e do bagaço de cana-de-açúcar, através da simulação e otimização estacionária de uma planta de produção de etanol de primeira e segunda geração. Uma nova abordagem para simulação de colunas de destilação estacionárias em simuladores baseados em equações foi proposta, empregando interpoladores multilineares. Tal abordagem permitiu a simulação do processo de produção de etanol, o qual emprega um trem de colunas de destilação na etapa de purificação do etanol que, de outra forma, teria apresentado problemas de convergência, especialmente durante a etapa de otimização, na qual diversas condições são testadas. Os resultados mostram que o interpolador conseguiu reproduzir o comportamento não linear do trem de colunas de destilação com precisão suficiente para o trabalho desenvolvido. A ferramenta desenvolvida foi testada para o caso da produção de etanol de segunda geração empregando o pré-tratamento *organosolv*. Os resultados mostram que o otimizador estocástico implementado foi capaz de encontrar a condição ótima para uma função objetivo representativa do fluxo de caixa da planta, o que é confirmado pelas curvas de nível obtidas para tal função. A ferramenta também permitiu a análise da distribuição do consumo de vapor na planta por setor, o que possibilita a determinação do impacto da segunda geração na demanda energética do processo.

Palavras-chave: Produção de etanol. Hidrólise do bagaço. Simulação de processos.

ABSTRACT

Sugarcane bagasse is an interesting option for second generation ethanol production. However, its use for this purpose is constrained by the energetic self-sufficiency of the industrial plant, apart from the necessary economic considerations, given other possible uses for sugarcane bagasse. It was proposed in this work the development of a tool to assist economic and process-related decisions regarding the production of ethanol from sugarcane juice and bagasse, through stationary simulation and optimization of the first and second generation ethanol production process. A new approach for distillation columns simulation using equation-based simulators was presented, using multilinear interpolation. This approach allowed the simulation of the process of ethanol production, which employs a set of distillation columns for ethanol purification, that would otherwise present convergence problems, especially during the optimization step in which several conditions are tested. Results show that the methodology was able to reproduce the nonlinear behavior of the set of distillation columns with enough precision for the work developed here. The tool was tested for second generation ethanol production using organosolv as pretreatment. The results show that the implemented stochastic optimizer was able to find the optimal condition for an objective function representing the cash flow of the plant, which was confirmed by the contour plots obtained for this function. The tool also allows the analysis of steam consumption distribution for each section of the industrial plant, which enables the determination of the impact of second generation ethanol production on the general process.

Keywords: Ethanol production. Bagasse hydrolysis. Process simulation.

LISTA DE FIGURAS

1	Sequência de reações enzimáticas envolvidas na fermentação alcoólica da glicose.	p. 32
2	Esquema simplificado do processo Melle-Boinot.	p. 34
3	Esquema simplificado do processo de fermentação contínua proposto por Andrietta (1994)	p. 35
4	Esquema simplificado do trem de colunas de destilação empregado na produção de AEHC.	p. 36
5	Estrutura básica dos materiais lignocelulósicos.	p. 39
6	Representação esquemática do mecanismo de ação das celulasas.	p. 45
7	Diagrama de blocos para o processo de produção de etanol a partir de biomassa.	p. 46
8	Categorias dos algoritmos de otimização.	p. 50
9	Evolução do PSO. (a) Iterações iniciais: busca global; (b) Próximo a convergência: busca local ao redor do ponto mais promissor.	p. 58
10	Diagrama do processo de produção de etanol 2G empregando explosão a vapor.	p. 70
11	Diagrama do processo de produção de etanol 2G empregando ácido diluído.	p. 72
12	Diagrama do processo de produção de etanol 2G empregando <i>organosolv</i>	p. 74
13	Imagem esquemática do trem de colunas de destilação empregada na purificação do etanol.	p. 78
14	Fluxograma completo da biorrefinaria no EMSO para o Caso 4.	p. 82
15	Curva de nível da função objetivo adimensionalizada para o caso 3.	p. 85
16	Curva de nível da função objetivo adimensionalizada para o caso 4.	p. 86

17	Fluxo de caixa (a) e a produção de etanol (b) em função da fração de bagaço desviado para a produção de etanol 2G para os três pré-tratamentos considerados	p. 89
18	Consumo energético por setor para os três pré-tratamentos estudados, empregando evaporadores ou membranas na concentração das pentoses. .	p. 91
19	Diferença no fluxo de caixa causada pela produção de etanol de segunda geração ou excedente de energia elétrica em função da relação entre os preços do etanol e da energia elétrica.	p. 92

LISTA DE TABELAS

1	Composição básica da cana-de-açúcar	p. 26
2	Composição média do caldo de cana-de-açúcar	p. 28
3	Compostos empregados na simulação	p. 64
4	Composição média da cana que chega à usina.	p. 64
5	Principais dados dos evaporadores.	p. 67
6	Rendimento da fermentação para o etanol e subprodutos.	p. 67
7	Principais dados do sistema de cogeração.	p. 69
8	Principais dados utilizados na simulação da produção de etanol empregando explosão a vapor.	p. 71
9	Composição do bagaço em base seca após o tratamento com explosão a vapor.	p. 71
10	Principais dados utilizados na simulação da produção de etanol empregando ácido diluído.	p. 72
11	Composição do bagaço em base seca após o tratamento com ácido diluído e após deslignificação com soda.	p. 72
12	Principais dados utilizados na simulação da produção de etanol empregando <i>organosolv</i>	p. 74
13	Composição do bagaço em base seca após o pré-tratamento <i>organosolv</i> e após a deslignificação com soda.	p. 74
14	Principais dados referentes a hidrólise da celulose e fermentação da xilose.	p. 75
15	Principais dados utilizados na simulação do trem de colunas de destilação.	p. 77
16	Principais dados utilizados na simulação do trem de colunas de destilação.	p. 79
17	Pontos escolhidos para a validação das respostas obtidas pelas malhas de interpolação.	p. 79

18	Erros relativos e absolutos máximos obtidos pelas duas malhas para cada variável resposta.	p. 80
19	Preços unitários das matérias-primas e produtos envolvidos na produção de bioetanol.	p. 83
20	Valores para as variáveis de decisão para os casos 2, 3 e 4.	p. 84
21	Demanda de vapor do processo e excedente de energia elétrica produzida para os Casos 2, 3 e 4, comparados ao Caso 1.	p. 85
22	Porcentagem de energia elétrica produzida por cada turbina para os casos estudados.	p. 86
23	Dados econômicos utilizados no estudo da influência do tipo de pré-tratamento na viabilidade econômica da biorrefinaria.	p. 87

SUMÁRIO

1	Introdução	p. 21
1.1	Contextualização e motivação	p. 21
1.2	Objetivo	p. 22
1.3	Organização	p. 22
2	Revisão Bibliográfica	p. 25
2.1	Produção de etanol a partir do caldo de cana-de-açúcar	p. 25
2.1.1	Colheita e limpeza	p. 26
2.1.2	Extração dos açúcares	p. 27
2.1.3	Tratamento físico	p. 28
2.1.4	Tratamento químico	p. 29
2.1.5	Concentração	p. 31
2.1.6	Fermentação	p. 31
2.1.7	Destilação	p. 35
2.1.8	Cogeração de energia	p. 38
2.2	Produção de etanol de segunda geração por rota bioquímica	p. 38
2.2.1	Hidrólise da celulose	p. 39
2.2.2	Pré-tratamentos do bagaço de cana-de-açúcar visando a hidrólise enzimática	p. 41
2.2.3	Ação das enzimas celulolíticas	p. 43
2.3	Outros processos de aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar	p. 47
2.3.1	Gaseificação	p. 47

2.3.2	Pirólise	p. 48
2.4	Otimização de processos	p. 49
2.4.1	Categorias de otimização	p. 50
2.4.2	Obstáculos para se otimizar	p. 52
2.4.3	Formulação geral do problema de otimização	p. 52
3	Metodologia	p. 59
3.1	O software EMSO	p. 59
3.1.1	Adição de <i>plug ins</i>	p. 60
3.1.2	Adição de <i>Solvers</i>	p. 60
3.2	Interpolador	p. 61
4	Modelagem matemática da biorrefinaria	p. 63
4.1	Implementação de modelos das unidades de processo da biorrefinaria no EMSO	p. 63
4.1.1	Correntes	p. 63
4.1.2	Composição da cana-de-açúcar	p. 64
4.1.3	Operação unitária de limpeza	p. 65
4.1.4	Moagem	p. 65
4.1.5	Tratamento Físico	p. 65
4.1.6	Tratamento Químico	p. 66
4.1.7	Concentração	p. 66
4.1.8	Fermentação	p. 67
4.1.9	Destilação	p. 68
4.1.10	Cogeração de energia	p. 68
4.1.11	Pré-tratamento do bagaço	p. 69
5	Resultados	p. 77

5.1	Interpolador Multilinear	p. 77
5.2	Estudo da robustez da ferramenta na otimização da planta de produção de etanol	p. 80
5.3	Estudo econômico da biorrefinaria	p. 86
6	Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	p. 95
6.1	Conclusões	p. 95
6.2	Sugestões de trabalhos futuros	p. 96
	Referências Bibliográficas	p. 99
	Apêndice A – Modelos matemáticos da biorrefinaria	p. 105
A.1	corrente mássica	p. 105
A.2	Caixa-preta com duas entradas e duas saídas	p. 106
A.3	Evaporador	p. 107

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e motivação

O Brasil destaca-se no ramo de combustíveis renováveis graças ao etanol de cana-de-açúcar. Esse combustível automotivo foi originalmente introduzido no Brasil pelo Programa Nacional do Álcool - Proálcool (ZANIN et al., 2000) para contornar a alta do petróleo dos anos 70. Após passar por um período de baixa durante os anos 90, o programa acabou por se consolidar no país, sendo que hoje cerca de 95% dos carros vendidos são *flex-fuel* e operam com uma mistura entre etanol e gasolina (Anfavea¹, 2010 apud FREITAS; KANEKO, 2011).

Recentemente, com a alta nos preços dos alimentos entre os anos de 2007 e 2008, houve uma pressão sobre os biocombustíveis, que foram acusados de causar parcialmente tal aumento dos preços. Porém, estudos recentes apresentam outro ponto de vista sobre o assunto, mostrando que no mesmo período houve um aumento generalizado das *commodities*, inclusive o petróleo, o que causou um efeito de repercussão no crescimento dos preços (BRAHMBHATT; CANUTO; VOSTROKNUTOVA, 2010). Um modo de aliar a produção de biocombustíveis com o de alimentos, de modo a evitar problemas futuros com o uso de terras é a produção de etanol de segunda geração, obtido a partir de materiais lignocelulósicos. Tal rota de produção de etanol se aproveitaria da fração dos rejeitos agrícolas ricos em materiais lignocelulósicos para produzir biocombustíveis.

Uma outra abordagem é aproveitar resíduos do próprio processo de produção de etanol de primeira geração para complementar a produção. Esse é o caso do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, sendo que o primeiro ainda tem a vantagem de já estar presente na usina, não necessitando gastos com transporte. Dessa maneira, aumenta-se a produção de etanol por hectare de área plantada, diminuindo a pressão sobre a produção de alimentos.

¹ANFAVEA, B. A. I. A. *Brazilian Automotive Industry Yearbook*. São Paulo, 2010

Entretanto, o bagaço já é utilizado como fonte de energia nas usinas, servindo de combustível para caldeiras. Além disso, existe o crescente incentivo para a produção de excedente de energia elétrica por parte das usinas, para venda para as concessionárias de energia elétrica. Assim, várias plantas de produção de açúcar e álcool têm investido em caldeiras e turbinas de alta pressão, no intuito de aumentar seu excedente energético.

Contudo, fica a dúvida de qual uso alternativo para o bagaço irá gerar maiores lucros. Além disso, essa dúvida não tem uma resposta única, dada a volatilidade dos preços tanto do etanol quanto da energia elétrica. O preço médio para a energia elétrica ofertada por usinas de biomassa foi de R\$ 154,18/MWh em agosto de 2010 para R\$ 102,41/MWh em agosto de 2011 (Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, 2011a, 2011b), enquanto para o etanol o preço pago ao produtor variou entre R\$ 1,63 e R\$ 0,83 por litro de etanol no mesmo período (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA, 2011). Dessa forma, torna-se necessária uma ferramenta que permita obter o melhor perfil de utilização para o bagaço em função dos preços atuais no mercado, sem deixar de considerar a restrição energética imposta pela autossuficiência da planta industrial.

1.2 Objetivo

Dentro desse contexto o presente trabalho tem por objetivo criar uma ferramenta que permita a otimização estacionária de uma planta de produção de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar. Tal aplicativo possibilitará identificar situações de preços correntes de mercado que tornem interessante a produção de etanol de segunda geração, além de permitir a obtenção de dados interessantes sobre a segunda geração, como o consumo energético da mesma, facilitando o estudo de sua integração com o etanol de primeira geração.

1.3 Organização

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica englobando plantas de produção de etanol, produção de etanol de segunda geração, bem como outras alternativas para o uso de materiais lignocelulósicos e uma breve revisão sobre otimização de processos.

O Capítulo 3 traz a metodologia empregada neste trabalho. Neste capítulo

são apresentados o simulador utilizado e suas principais características, bem como os algoritmos implementados, que foram necessários neste trabalho.

Os modelos matemáticos para os principais equipamentos empregados na produção de etanol de primeira e segunda geração são apresentados no Capítulo 4. Neste capítulo também são apresentados os diagramas de blocos das três alternativas modeladas para o pré-tratamento do bagaço.

O Capítulo 5 é responsável por apresentar os principais resultados obtidos nesse trabalho, assim como uma breve discussão sobre as implicações destes.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo foi organizado por segmentos temáticos. De início, descreve-se a tecnologia atual de produção de etanol de primeira geração (Seção 2.1). A seguir apresentam-se as tecnologias envolvidas com a produção de etanol de segunda geração (a partir do bagaço da cana, Seção 2.2). Outros usos do bagaço também são descritos, como a gaseificação (Seção 2.3.1), e a pirólise (Seção 2.3.2). Na sequência são apresentados os principais conceitos envolvidos na otimização de processos (Seção 2.4), incluindo uma descrição do otimizador global empregado neste trabalho.

2.1 Produção de etanol a partir do caldo de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar pertence ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas. Ela é composta por um sistema radicular, folhas e colmos. O colmo é a parte da cana-de-açúcar que apresenta maior valor econômico, pois é neste que a maior parte da sacarose é estocada. Este também possui fibras que influenciam no processamento da cana não só no que se refere à quantidade como também à sua natureza. Altos teores de fibras na cana dificultam a extração do caldo, enquanto baixos teores desta podem diminuir a produção de bagaço e conseqüentemente levar a um desequilíbrio energético na biorrefinaria, pois a queima do bagaço é responsável pela produção do vapor que alimenta toda a planta industrial (JESUS, 2000). A composição básica da cana-de-açúcar é apresentada na Tabela 1.

Na sequência são descritas as etapas envolvidas no processo de produção do etanol, a partir da cana-de-açúcar, por uma destilaria autônoma, ou seja, uma usina que produz somente etanol, como apresentado por Dias (2008).

Tabela 1 – Composição básica da cana-de-açúcar

Componente	Teor (% em massa)
Sólidos Totais	24 a 27
Sólidos solúveis	10 a 16
Fibras (base seca)	11 a 16
Água	73 a 76

Fonte: Reproduzido de DIAS, 2008.

2.1.1 Colheita e limpeza

A colheita da cana-de-açúcar pode ser realizada manualmente, com facões, ou por cortadeiras mecânicas. No caso da colheita manual é necessário realizar a queima da cana previamente, pois as folhas da planta podem cortar os trabalhadores rurais. Em grande parte das regiões onde a colheita mecânica é utilizada, a cana é previamente queimada, pois isso aumenta o rendimento das colheitadeiras, além de diminuir o arraste de terra e o desgaste dos equipamentos. Contudo, no estado de São Paulo a queima da cana-de-açúcar tem eliminação prevista para 2021 para as áreas com mais de 150 ha e declividade inferior a 12%, onde a colheita mecânica já é possível, e para 2031 nas demais áreas (SÃO PAULO (Estado), 2002). Após a colheita, a cana é transportada para a usina predominantemente por meio de caminhões.

A cana chega às usinas com certa quantidade de terra e outras impurezas que são arrastadas no processo de colheita. Essas impurezas podem diminuir o rendimento do processo ao aumentar a proliferação de micro-organismos concorrentes e prejudicar as etapas de purificação do caldo. Normalmente, a cana que chega nas usinas é descarregada em esteiras e, antes de entrar nas moendas, passa por uma lavagem com água (em circuito fechado) para retirar parte dessas impurezas. A principal desvantagem dessa limpeza é a perda considerável de açúcares que acarreta (cerca de 2%), principalmente na cana colhida mecanicamente, pois esta chega à usina picada. Por este motivo, a limpeza com água vem sendo substituída pela com ar, já que esta não acarreta perda de açúcar e ainda permite redução no consumo de água. Devem, então, ser utilizados, por exemplo, ventiladores para promover a separação de partículas vegetais e um sistema de ação mecânica para promover a separação das partículas minerais por meio de esteiras perfuradas (DIAS, 2008).

A cana limpa passa então por mesas de distribuição, sendo nivelada por meio de um conjunto de facas giratórias chamadas niveladores. Em seguida, as células da cana são abertas utilizando-se desfibradores que são uma série de martelos giratórios que

promovem o esmagamento da cana com o objetivo de facilitar a extração dos açúcares na etapa seguinte. Além disso, um eletroímã localizado na esteira retira eventuais materiais metálicos presentes na cana (CAMARGO et al., 1990).

2.1.2 Extração dos açúcares

A extração dos açúcares contidos nos colmos da cana-de-açúcar pode ser realizada tanto pelo emprego de moendas quanto difusores. No primeiro caso, a unidade de extração é composta por duas moendas independentes, para evitar paradas causadas pela quebra do equipamento ou por manutenções programadas, sendo que cada uma contém cerca de 6 ternos. Os ternos são unidades individuais de extração e cada um possui 4 rolos: pressão, entrada, saída e superior. Estes são usualmente acionados por turbinas a vapor, porém o uso de acionamento elétrico é tendência atual, em virtude da economia de energia que promove. A cana saída da etapa de limpeza e preparo entra no primeiro terno da moenda, no qual os açúcares são extraídos por compressão, a elevadas pressões. A cana segue até o último terno, no qual utiliza-se água de embebição com o intuito de aumentar o rendimento da extração do caldo. A água utilizada na embebição é proveniente do condensado dos evaporadores e sua temperatura é da ordem de 50 °C. O caldo obtido no último terno serve como embebição para o penúltimo terno e assim por diante, até o segundo terno (no primeiro terno não há necessidade de embebição). A moenda apresenta uma eficiência de extração entre 95 e 96%, podendo se aproximar de 98% (MARAFANTE, 1993; BEM; KOIKE; PASSARINI, 2003) e o bagaço obtido no último terno apresenta umidade em torno de 50% (CARVALHEIRA, 2009).

Outra opção para a extração dos açúcares é o uso de difusores. No difusor a extração é feita por lixiviação. O processo consiste na passagem de água com temperatura entre 70 e 80 °C em contracorrente com a cana. Para que o difusor apresente bom desempenho, a cana deve ser preparada para maximizar a abertura das células e permitir maior extração dos açúcares. A eficiência de extração nesta abordagem é de até 98% dos açúcares (MARAFANTE, 1993) porém o bagaço obtido ao final do processo tem umidade elevada, da ordem de 80% e, por isso, deve passar por um ou dois ternos de moenda para retirar parte da água e dos açúcares carregados.

Como vantagens do difusor em relação às moendas podem ser citados menor consumo de energia, menores índices de contaminação, menor desgaste (por não possuir partes móveis), menores quantidades de sólidos no caldo e nível de extração igual ou superior àquele das moendas. Apesar das vantagens do difusor, este não é amplamente

utilizado nas usinas provavelmente devido ao conservadorismo do setor e à possibilidade de investimento gradual que as moendas permitem, com a aquisição inicial de apenas 4 ternos, seguida da aquisição dos demais (DIAS, 2008).

O bagaço gerado no processo segue para a caldeira onde será queimado para produzir energia para toda a usina, com possibilidade de excedente de energia, dependendo da pressão e da eficiência da caldeira utilizada.

2.1.3 Tratamento físico

A composição do caldo obtido no processo de extração varia em função do clima, estado de maturação, variedade de cana utilizada, tipo de solo, etc. A Tabela 2 apresenta os limites para a composição química do caldo na saída da moenda.

Tabela 2 – Composição média do caldo de cana-de-açúcar

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

Fonte: Reproduzido de DIAS, 2008.

As etapas seguintes de tratamento físico e químico do caldo têm o objetivo de purificar e concentrar os açúcares presentes neste, para possibilitar alto rendimento, produtividade e concentração final de etanol na etapa de fermentação. Isso envolve eliminar os compostos que atuam como inibidores na fermentação, mantendo os açúcares em uma faixa de concentração na qual o substrato não esteja excessivamente concentrado, de modo a inibir o processo, nem muito diluído, dando origem a um vinho de baixo grau alcoólico, demandando maior energia na etapa de destilação e produzindo volumes maiores de vinhaça.

No tratamento físico são eliminadas as partículas em suspensão, principalmente areia e bagacilho, que correspondem a uma fração entre 0,1 e 1,0% do caldo (DIAS, 2008). Isto é conseguido pelo uso de peneiras que visam remover os sólidos insolúveis de maior diâmetro e de hidrociclones, que permitem eliminar as partículas menores. O material obtido no primeiro hidrociclone arrasta consigo certa quantidade de açúcares. Por este motivo, faz-se a lavagem deste material com água e a mistura obtida é enviada para um segundo hidrociclone que recupera os açúcares arrastados. Este tratamento inicial

evita a sobrecarga do decantador na etapa seguinte e diminui o desgaste das bombas e outros equipamentos.

2.1.4 Tratamento químico

O tratamento químico visa remover o máximo possível das impurezas presentes no caldo na forma solúvel, coloidal e insolúvel. O processo consiste na coagulação e floculação destas e posterior eliminação por processos de separação física. Normalmente isso é realizado mediante aquecimento do caldo, ajustes no pH e adição de agentes coagulantes e floculantes.

Outra função do tratamento químico é a neutralização do caldo. O pH do caldo de cana recém colhida varia entre 5,0 e 5,6, sendo ainda mais baixo quando proveniente de cana em deterioração ou queimada. Em meio ácido, a sacarose sofre o processo de hidrólise, dando origem aos açúcares redutores glicose e frutose. Estes, por sua vez, se decompõem em meios fortemente ácidos formando hidroximetil-furfural, posteriormente ácidos orgânicos e, finalmente, gás carbônico. Em meio básico a sacarose permanece estável até temperaturas próximas a 80 °C. Acima desta temperatura a sacarose se decompõe dando origem a furfural, 5-hidroximetil-2-furfural, metil glioxil, gliceraldeído, ácido fórmico, entre outros (MANTELATTO, 2005).

O tratamento químico se inicia com a adição de ácido fosfórico ao caldo de modo a atingir uma concentração de fosfatos neste entre 200 e 300 ppm (FORAMIGLIO et al., 2010). A adição de ácido fosfórico permite obter altas taxas de sedimentação, um lodo mais concentrado e mais fácil de filtrar e um açúcar de melhor qualidade. No processo de fabricação do açúcar há também uma etapa de sulfitação do caldo. Porém, a principal função desta etapa é eliminar a coloração do caldo que, apesar de ser importante para a fabricação do açúcar, não apresenta influência na qualidade do produto final no caso da produção de etanol.

Após a adição de ácido fosfórico, o caldo sofre um aquecimento até a temperatura de 70 °C. Em seguida adiciona-se leite de cal ao caldo de modo a elevar o pH do mesmo entre 7,0 e 7,5. A elevação do pH acima de 8,0 favorece a formação dos precipitados, porém leva a destruição dos açúcares redutores (MANTELATTO, 2005). A calagem, como esta etapa é chamada, atua neutralizando os ácidos orgânicos e os fosfatos presentes no caldo que, após aquecimento, formam fosfatos e outros sais insolúveis de cálcio. O aquecimento do caldo é feito na sequência, até que este atinja a temperatura de aproximadamente 105 °C. Caso esta temperatura não seja alcançada, podem ocorrer problemas

na formação do precipitado na etapa seguinte, enquanto um aquecimento demasiado pode levar a destruição dos açúcares presentes, a emulsificação das ceras presentes, dificultando sua separação, além de gasto excessivo de vapor de aquecimento (CAMARGO et al., 1990).

A presença de gases incondensáveis no caldo diminui a eficiência da decantação, pois estes formam bolhas ao redor dos flocos e os impedem de precipitar. Por este motivo, o caldo é enviado a um balão flash antes de entrar no decantador para que esses gases sejam eliminados. No flash o caldo sofre um resfriamento até aproximadamente 98 °C.

Após sair do flash o caldo recebe um agente floculante (2 a 3 ppm de solução de 0,1%) e segue para o decantador. A adição de agentes floculantes (geralmente uma poliacrilamida de alto peso molecular (MANTELATTO, 2005)) permite obter maiores velocidades de sedimentação, lodo com volume reduzido e menores perdas de sacarose na torta de filtro (Copersucar², 1989 apud DIAS, 2008).

No decantador ocorre a separação das partículas formadas pela adição do leite de cal e do agente floculante. Temperaturas abaixo dos 98 °C no decantador levam a menores velocidades de decantação e coagulação incompleta. Além disso, caso haja grande queda de temperatura no decantador, pode ocorrer a proliferação de micro-organismos e a consequente perda de açúcares.

O material decantado arrasta consigo parte dos açúcares presentes no caldo, que são recuperados através da filtração deste, normalmente em filtros rotativos. Água de lavagem é adicionada ao filtro para melhorar a recuperação dos açúcares. A torta de filtro obtida é empregada na adubação da lavoura enquanto o filtrado é adicionado ao caldo antes da última etapa de aquecimento. Isso se deve à baixa temperatura do filtrado que, se fosse adicionado diretamente no decantador, poderia levar a variações na temperatura deste e consequentemente diminuir sua eficiência. Além da baixa temperatura, o filtrado também contém grande quantidade de água, o que leva a uma maior demanda de vapor na etapa de concentração. Entretanto, o reciclo do filtrado é importante por diminuir as perdas de açúcares no processo.

²COPERSUCAR. *Curso básico sobre tratamento do caldo*. Piracicaba, 1989

2.1.5 Concentração

O caldo clarificado que sai do decantador possui concentração entre 14 e 17 °Bx (JESUS, 2000) e deve ser concentrado antes de seguir para a etapa de fermentação. Este procedimento evita que o grau alcoólico do vinho obtido na fermentação seja muito baixo, sobrecarregando a etapa de destilação. A concentração do caldo é feita em evaporadores múltiplo efeito com cinco ou seis estágios operando de forma co-corrente, no qual vapor e caldo fluem na mesma direção (é a configuração mais comum nas usinas), contra-corrente, na qual vapor e caldo fluem em sentidos opostos, ou mista.

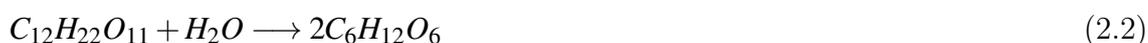
O caldo deve ser concentrado até atingir cerca de 22 °Bx. Em destilarias anexas, onde também é produzido açúcar, é prática comum utilizar parte do melaço (solução açucarada com teor de sólidos solúveis entre 65 e 70 °Bx) para ajustar a concentração de açúcares no caldo utilizado na produção de etanol. Esse modo de operação foi adaptado por Dias et al. (2011), os quais simularam a concentração de somente parte do caldo até 65 °Bx sendo este caldo posteriormente adicionado ao caldo clarificado de modo a obter a concentração necessária para a fermentação. Outra possibilidade é a concentração de todo o caldo até que este atinja o teor de sólidos solúveis entre 18 e 22 °Bx. Neste trabalho foi utilizada a segunda rota. Em ambos os casos, o caldo é enviado para as dornas de fermentação na sequência.

2.1.6 Fermentação

O processo de fermentação alcoólica da sacarose nas plantas industriais utiliza a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. A formação do etanol ocorre em condições anaeróbicas e serve como meio de obtenção de energia para a levedura. A reação pode ser resumida em uma única etapa (reação 2.1).

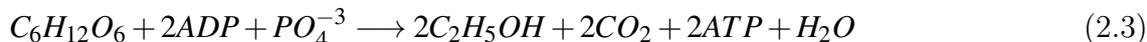


Entretanto, muitas etapas estão envolvidas nessa reação. Inicialmente ocorre a inversão da sacarose, formando glicose e frutose (reação 2.2).



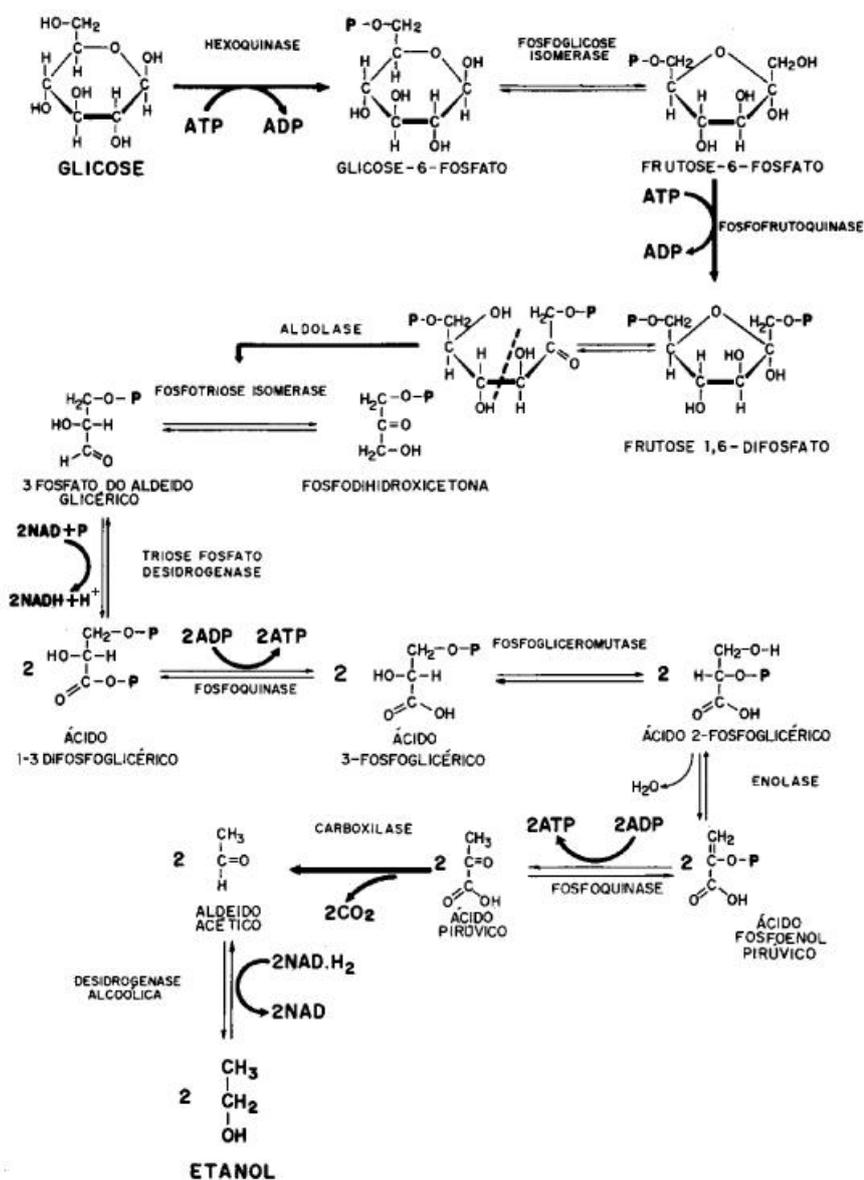
Na sequência a frutose é isomerizada a glicose e esta é fermentada gerando

etanol e energia para a levedura, na forma de ATP, (reação 2.3).



A reação descrita pela equação 2.3 envolve diversas reações intermediárias que ocorrem no interior da levedura. A Figura 1 apresenta as principais reações envolvidas na fermentação alcoólica da glicose.

Figura 1 – Sequência de reações enzimáticas envolvidas na fermentação alcoólica da glicose.



Fonte: Adaptado de VOLPE, 1997

O rendimento teórico de etanol (2.3) é de 0,511 g de etanol/g de glicose. Porém, além do etanol, outros subprodutos são formados durante a fermentação, entre

eles o glicerol, ácidos orgânicos e outros álcoois. Assim, industrialmente costuma-se obter rendimentos na faixa dos 90% do valor teórico (BAI; ANDERSON; MOO-YOUNG, 2008).

A fermentação alcoólica em geral é realizada nas usinas em um processo de batelada alimentada, conhecido como processo Melle-Boinot, ou em um processo contínuo. Ambos os processos apresentam vantagens e desvantagens, porém, por questões históricas, o processo Melle-Boinot é mais amplamente utilizado nas usinas brasileiras. Na sequência é apresentada uma descrição detalhada dos dois processos.

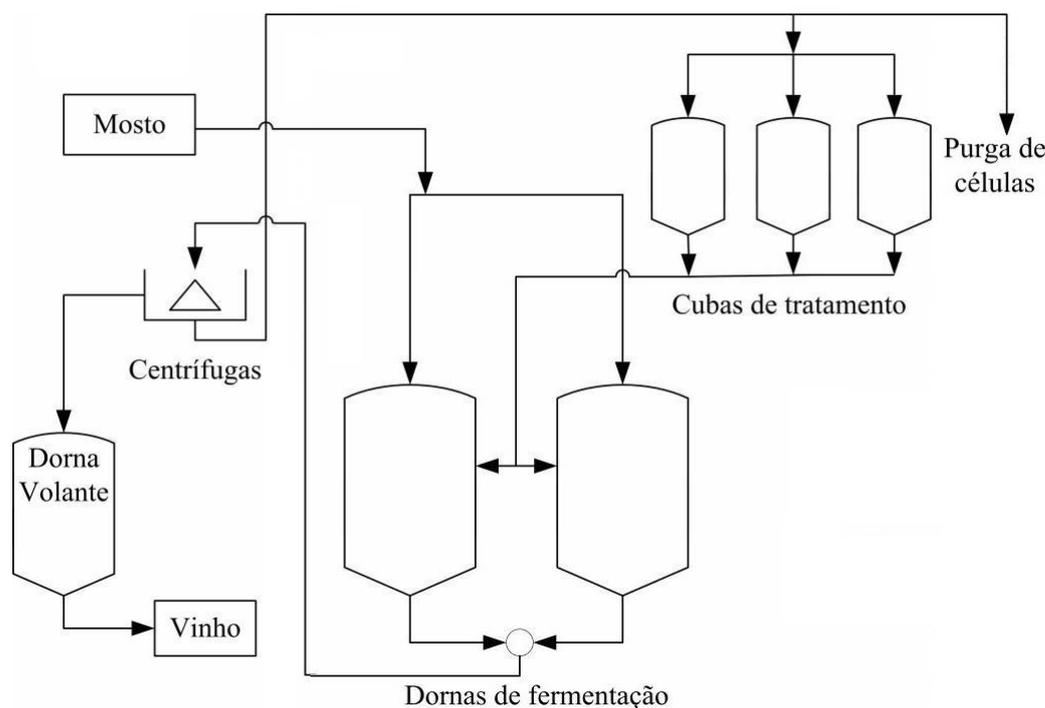
Processo Melle-Boinot

O processo Melle-Boinot consiste em realizar a fermentação alcoólica em batelada alimentada. Inicialmente as leveduras tratadas, com concentração de células entre 28 e 30% em volume, são adicionadas à dorna até atingir cerca de 25% do volume desta. Em seguida o mosto é adicionado até que o volume total da dorna seja alcançado. O tempo total de enchimento é de cerca de 5h, dependendo do volume da dorna. Após essa etapa, a alimentação é interrompida mas a fermentação continua por um período que varia entre 3 e 8h, dependendo do tamanho da dorna e da temperatura em que a fermentação é conduzida. Como são gerados ácidos orgânicos durante a fermentação, é necessário realizar a neutralização do vinho que deixa a dorna com soda cáustica (DIAS, 2008).

O vinho levedurado neutralizado é enviado às centrífugas, nas quais as células são separadas da mistura, dando origem ao vinho delevedurado. Como a fermentação alcoólica é uma reação exotérmica, as dornas são equipadas com serpentinas ou trocadores de placas externos que realizam o resfriamento do meio. A Figura 2 apresenta um esquema simplificado do processo Melle-Boinot.

O vinho levedurado possui concentração de etanol entre 8 e 12% e cerca de 11% de células em volume, sendo esses valores dependentes das condições em que a fermentação foi realizada. Na centrífuga é obtida uma suspensão de leveduras com concentração de cerca de 35% de células em volume. A suspensão obtida ainda possui etanol, o que diminui o rendimento da fermentação. Por esse motivo esta é acrescida de água de lavagem e passa por uma segunda centrífuga, na qual é obtida uma suspensão de leveduras com concentração de aproximadamente 70% de células em volume. A fase leve é adicionada ao vinho delevedurado e segue para a etapa de destilação. Devido ao crescimento das leveduras durante o processo de fermentação, há um excesso destas, que são removidas do processo, podendo ser utilizadas como complemento em rações

Figura 2 – Esquema simplificado do processo Melle-Boinot.



Fonte: Reproduzido de DIAS, 2008

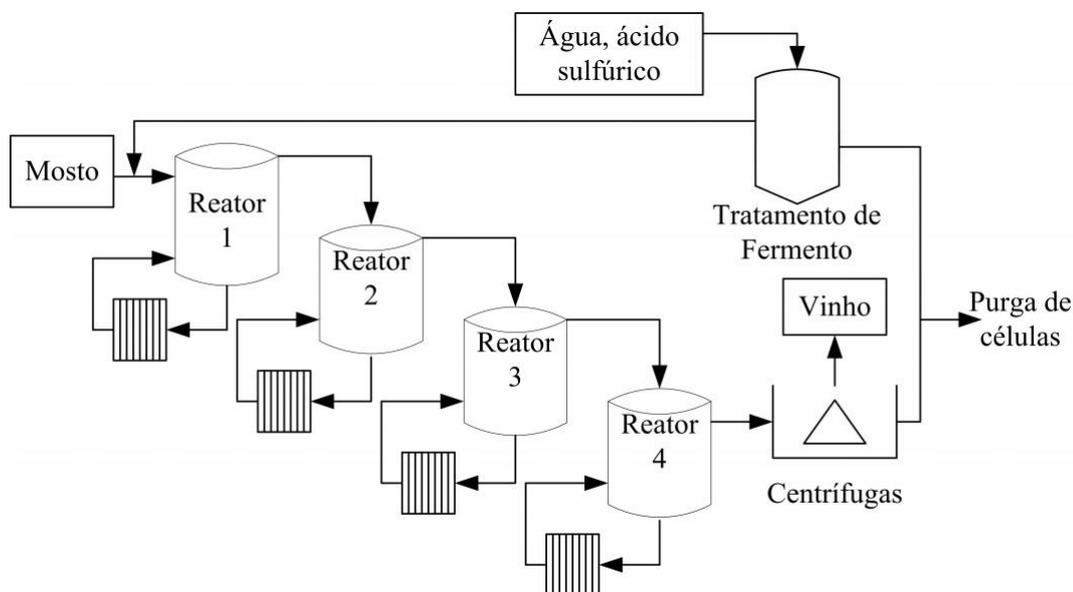
animais. Antes de retornar ao processo, o creme de levedura deve passar por uma etapa de tratamento, no qual é diluído, a proporção de 1:1 em água, e seu pH é ajustado entre 2,5 e 3,0 com a adição de ácido sulfúrico, de modo a diminuir a proliferação de bactérias (CAMARGO et al., 1990).

Processo contínuo

No caso do processo contínuo, o mosto é constantemente adicionado e o vinho retirado do reator, de modo a manter o volume do meio reacional constante. De modo geral, o processo de fermentação contínua emprega de três a cinco reatores do tipo tanque agitado (CSTR) em série com reciclo de leveduras, como mostra a Figura 3.

O primeiro reator recebe o mosto proveniente da etapa de concentração e a levedura que foi previamente separada do vinho e tratada. Cada reator possui um sistema de resfriamento independente, para manter a temperatura do meio reacional em níveis adequados (28 a 32 °C), já que a reação de fermentação alcoólica é exotérmica. O segundo reator recebe o produto do primeiro que já contém certa quantidade de etanol, além de levedura, água, glicose não convertida e subprodutos da fermentação. A alimentação de cada reator subsequente é constituída pelo produto do reator anterior a este (GOUVÊIA, 2000).

Figura 3 – Esquema simplificado do processo de fermentação contínua proposto por Andrietta (1994)



Fonte: Reproduzido de ANDRIETTA, 1994

O produto do último reator é chamado de vinho levedurado e contém entre 30 e 45 g/L de leveduras. Este é enviado para uma centrífuga, na qual ocorre a separação entre a levedura e o vinho. O vinho de levedurado deixa a centrífuga com concentração de leveduras da ordem de 3 g/L e de etanol entre 8 e 12% em massa e é enviado para a etapa de destilação. O creme de levedura deixa a centrífuga com concentração de células entre 160 e 200 g (base seca)/L. Também neste processo realiza-se a purga de parte do creme e este é enviado à etapa de tratamento antes de retornar ao processo (ANDRIETTA, 1994).

As principais vantagens do processo contínuo incluem: menores equipamentos, tempo de uso dos equipamentos otimizado (sem paradas para limpeza, enchimento, etc.), rendimento médio alto, obtenção de vinho com características mais uniformes, menores gastos com mão de obra e facilidade no emprego de técnicas de controle avançado. Porém o processo também possui algumas desvantagens: possibilidade de infecção do meio e diminuição do rendimento por seleção de mutantes menos produtivos (SANCHEZ; CARDONA, 2008; CAMARGO et al., 1990).

2.1.7 Destilação

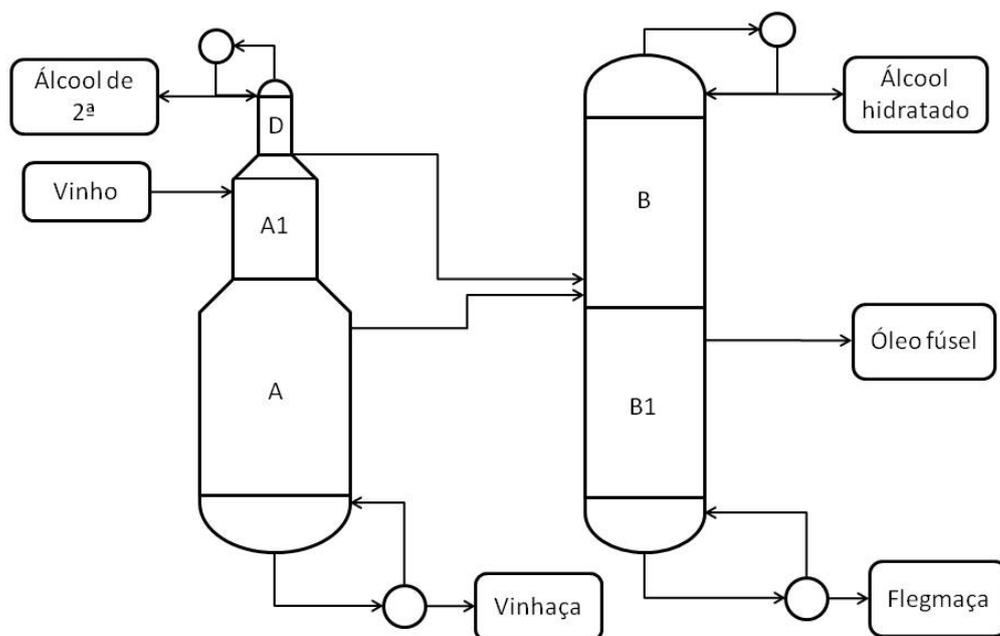
O vinho de levedurado que deixa a centrífuga possui concentração de etanol entre 7 e 10% em massa, empregando o processo Melle-Boinot), e entre 8 e 12% em massa para o processo contínuo, dependendo do rendimento da fermentação. Para ser comerci-

alizado como álcool etílico hidratado carburante (AEHC) este deve possuir concentração de etanol entre 92,6 e 93,8% em massa (Brasil - Ministério de Minas e Energia, 07 dez. 2005). Por esse motivo, o vinho é enviado para um trem de colunas de destilação no qual será obtido o AEHC, além dos efluentes, vinhaça e flegmaça e dos subprodutos, álcool de segunda e óleo fúsel.

O sistema etanol-água constitui uma solução não ideal, pois estes formam um azeótropo com composição de aproximadamente 95,6% de etanol em massa a 1 atm. Um azeótropo é uma mistura de componentes cujas fases líquida e vapor possuem as mesmas concentrações, não permitindo a separação dos mesmos por destilação convencional.

Na configuração mais frequentemente empregada nas usinas brasileiras são utilizadas cinco colunas de destilação: A, A1, D, B e B1. As colunas A, A1 e D são sobrepostas de modo a formar a primeira coluna do trem, chamada de coluna de destilação. As colunas B e B1 formam a coluna de retificação, e é nesta que se obtém o AEHC (MANTELATTO, 2005). A Figura 4 apresenta um esquema simplificado do trem de colunas que realiza a purificação do vinho.

Figura 4 – Esquema simplificado do trem de colunas de destilação empregado na produção de AEHC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

- **Coluna A1:** A coluna A1 normalmente possui 8 pratos e o vinho é alimentado no topo desta. Esta não possui condensador ou refeedor, os vapores produzidos no topo da coluna são enviados para a coluna D e o produto de fundo desta segue para a coluna A. A coluna A1 tem a função de separar do vinho os compostos mais voláteis e os gases nele dissolvidos, além de completar seu aquecimento. O vinho sai da fermentação a aproximadamente 30 °C, é aquecido até 60 °C no condensador de álcool hidratado, na sequência até 93 °C no trocador de calor de resfriamento da vinhaça produzida na coluna A, e só então segue para a coluna A1.
- **Coluna A:** A coluna A possui entre 16 e 24 pratos e fica sob a coluna A1. Essa coluna não possui condensador, sendo que o vapor produzido é alimentado na coluna A1. A coluna A tem a função de purificar a vinhaça, que é obtida como produto de fundo, reduzindo o teor de álcool nesta. O teor de álcool na vinhaça deve ser da ordem de 0,02%, de modo a minimizar as perdas de etanol. A vinhaça é normalmente utilizada para fertirrigação do canavial, com ou sem tratamento prévio, porém esta também pode ser submetida a biodigestão e empregada na produção de energia. Próximo ao topo da coluna A é obtido o vapor de flegma com concentração de etanol de aproximadamente 40% em massa. Este vapor é alimentado no fundo da coluna B.
- **Coluna D:** A coluna D possui geralmente 6 pratos e fica sobre a coluna A1. Nessa coluna é obtido o álcool de segunda, que é condensado e parcialmente reciclado para a coluna. Este subproduto é composto por etanol e outros compostos voláteis gerados durante o processo de fermentação, os quais lhe conferem pH ácido (CAMARGO et al., 1990). O álcool secundário pode ser recirculado, sendo adicionado ao vinho antes da entrada da primeira coluna, para aumentar a recuperação do etanol. O fundo da coluna D é fechado e neste prato é obtida a flegma líquida, que é alimentada no fundo da coluna B.
- **Coluna B1:** A coluna B1 possui cerca de 13 pratos e fica sob a coluna B. No fundo dessa coluna é obtida a flegmaça que deve ter uma concentração de etanol da ordem de 0,02% em massa, a fim de evitar perdas excessivas. Também é nessa coluna que se obtém o óleo fúsel, que é constituído de álcoois superiores, etanol, água e outros compostos, sendo o álcool isoamílico o principal componente da mistura. O vapor obtido no topo alimenta a coluna B e desta recebe o produto de fundo.
- **Coluna B:** A coluna B possui cerca de 40 pratos. É nesta coluna que é obtido o AECH. Porém, este não é obtido no topo da coluna e sim um prato abaixo. Isso

permite obter um álcool hidratado de melhor qualidade. Quase todo o vapor obtido no topo da coluna é condensado e reciclado para esta.

2.1.8 Cogeração de energia

As plantas de produção de açúcar e álcool são autossuficientes em energia. Isso é conseguido pela queima do bagaço produzido na etapa de moagem em caldeiras que, em sua maioria, operam a 22 bar. Esse vapor serve para acionar as turbinas que movimentam as moendas e outros equipamentos e para gerar energia elétrica para a planta. O vapor que deixa as turbinas, com pressão de 2,5 bar, é utilizado como vapor de aquecimento nas etapas de tratamento, concentração e separação.

Até o final da década de 1990, a autossuficiência energética era a meta das usinas de açúcar e álcool, o que já é alcançado com caldeiras de 22 bar. Porém, com a crise energética de 2001 aumentou-se a procura por meios de produção de energia elétrica a partir de fontes alternativas e, com isso, abriu-se caminho para a participação das usinas no fornecimento de energia elétrica para a rede (DIAS, 2008). Isso incentivou aumentos na produção de excedentes de energia elétrica. Com isso algumas usinas passaram a utilizar caldeiras de maior pressão (65 ou até 90 bar) e equipamentos de maior eficiência energética como acionadores elétricos para as moendas e outros equipamentos (SEABRA, 2008).

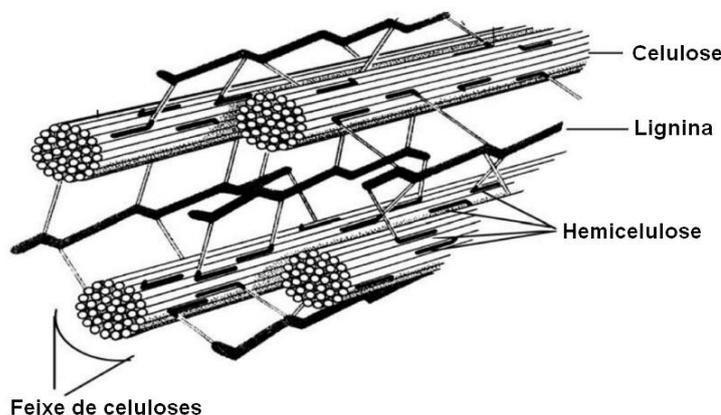
Entretanto, pode-se dar outros destinos ao bagaço excedente além de sua queima para gerar e vender energia elétrica. As próximas seções apresentam algumas aplicações alternativas para o bagaço.

2.2 Produção de etanol de segunda geração por rota bioquímica

Este item descreve os fundamentos do processo bioquímico de produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos. Entende-se por rota bioquímica aquela baseada na hidrólise enzimática do material sólido e fermentação alcoólica dos açúcares gerados. O bagaço de cana-de-açúcar é um dos muitos materiais lignocelulósicos, ou seja, ele é composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A Figura 5 apresenta a estrutura básica destes materiais.

A celulose é formada pela união de glicose através da ligação β -1,4-glicosídica e pode ser considerada um polímero de condensação de glicose, como o amido, porém di-

Figura 5 – Estrutura básica dos materiais lignocelulósicos.



Fonte: Adaptado de YU; LOU; WU, 2007

ferre deste no tipo de ligação entre as glicoses. Este material orgânico é o mais abundante na terra, com uma produção anual de 50 bilhões de toneladas (YU; LOU; WU, 2007). A celulose tem papel estrutural na maior parte da vegetação terrestre e constitui aproximadamente 50% da parede celular (YAMAN, 2004).

A hemicelulose é um complexo polimérico formado pela união de diversos açúcares de cinco carbonos, como a xilose (principal constituinte) e a arabinose, e de seis carbonos, principalmente glicose, galactose e manose (YU; LOU; WU, 2007). A hemicelulose aparece associada à celulose na parede celular e serve de união entre a celulose e a lignina na formação do “esqueleto” da planta.

A lignina é um composto fenólico amorfo, tridimensional e altamente ramificado que torna os caules das plantas lenhosos. Este composto aparece normalmente associado à celulose e à hemicelulose e serve como cimento ligando e endurecendo as fibras da madeira. Este complexo, bem como a lignina sozinha, apresentam grande resistência à ação de micro-organismos e a vários agentes químicos. Por este motivo, os materiais lignocelulósicos devem passar por etapas de separação, nas quais a lignina é retirada, para tornar a celulose e a hemicelulose acessíveis para a etapa de hidrólise (YAMAN, 2004; YU; LOU; WU, 2007).

2.2.1 Hidrólise da celulose

A hidrólise da biomassa lignocelulósica visa a quebrar a celulose e a hemicelulose em seus açúcares constituintes (pentoses e hexoses). Estes açúcares, por sua vez, podem ser fermentados, gerando etanol. Enquanto a fermentação da glicose, principal hexose liberada, é facilmente realizada empregando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*,

a fermentação das pentoses requer outras abordagens. Exemplos de abordagens que estão sendo estudadas incluem a utilização de leveduras (*S. cerevisiae*) geneticamente modificadas (CHU; LEE, 2007), realização da fermentação empregando *Pichia stipitis* (AG-BOGBO; COWARD-KELLY, 2008), conversão da xilose (principal pentose presente nos materiais lignocelulósicos) a xilulose e posterior fermentação empregando *S. cerevisiae* selvagem (NAKATA; MIYAFUJI; SAKA, 2009), entre outras. Além das rotas envolvendo a fermentação das pentoses, estas também podem ser biodigeridas, assim como a vinhaça, com o intuito de gerar biogás (ZHAO et al., 2010; SZYMANSKI; BALBINOT; SCHIRMER, 2010) que, por sua vez, pode ser utilizado como combustível para a caldeira, aumentando a produção de energia elétrica da biorrefinaria.

A hidrólise dos materiais lignocelulósicos pode ser realizada de duas formas distintas: hidrólise ácida e enzimática. A hidrólise ácida pode ser separada em duas abordagens, uma empregando ácido diluído e a outra ácido concentrado. Os processos empregando ácido diluído são normalmente conduzidos em condições de pressão e temperatura bastante drásticas, porém com tempos de residência bem baixos, da ordem de segundos ou minutos (BADGER, 2002).

A maioria dos processos com ácido diluído possuem eficiências da ordem de 50%. Isso se deve ao fato de duas reações ocorrerem em sequência nesses processos. A primeira é a hidrólise da celulose e da hemicelulose, gerando pentoses e hexoses. A segunda é a degradação desses açúcares, dando origem a vários compostos, entre eles o furfural. Infelizmente, as condições que causam a segunda reação são as mesmas que possibilitam a primeira. A reação de degradação, além de diminuir o rendimento final em açúcares, também gera furfural e outros compostos que são tóxicos para os organismos que realizam a fermentação (BADGER, 2002).

A hidrólise empregando ácido concentrado utiliza condições mais amenas de temperatura e a pressão envolvida é somente a necessária para bombear o material entre os reatores. Essa abordagem permite a recuperação dos açúcares da ordem de 90% tanto para a celulose quanto para a hemicelulose. Por empregar condições brandas de temperatura e pressão, a abordagem não demanda o uso de materiais resistentes e caros para a construção dos reatores e tubulações. Ao invés disso, pode-se utilizar materiais relativamente baratos, como a fibra de vidro. A desvantagem do processo está na recuperação do ácido utilizado, que envolve processos lentos e caros. Entretanto, sem a recuperação do ácido, seria necessário o uso de grandes quantidades de cal para neutralizar a acidez das soluções contendo os açúcares. Além disso, a grande quantidade de sais de cálcio

gerados precisariam ser descartados de maneira adequada, o que geraria mais despesas (BADGER, 2002).

2.2.2 Pré-tratamentos do bagaço de cana-de-açúcar visando a hidrólise enzimática

Na hidrólise enzimática empregam-se enzimas que ocorrem na natureza, chamadas celulasas, para realizar a hidrólise do material. Entretanto, para o processo ser efetivo, as enzimas devem ter acesso ao material, no caso a celulose. Para isso, é necessário que a biomassa passe por um pré-tratamento para retirar a lignina e expor a celulose ao ataque da enzima. Existem diversas opções de pré-tratamentos físicos e químicos, cada um apresentando vantagens e desvantagens. A seguir são apresentados alguns deles e a Tabela 1 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos descritos:

- Explosão a vapor:

Neste método a biomassa é tratada com vapor saturado a alta pressão e então submetida a uma descompressão explosiva. O vapor empregado normalmente se encontra na faixa de temperatura entre 160 e 260 °C, o que corresponde a uma pressão de 0,69 a 4,83 MPa. A condição é mantida por um intervalo que varia de alguns segundos a minutos e posteriormente a pressão é reduzida à atmosférica. Neste processo, a lignina e a hemicelulose se degradam, aumentando o acesso a celulose (SUN; CHENG, 2002).

A adição de H₂SO₄ ou CO₂ ao vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise, diminuir a formação de compostos inibidores e aumentar a remoção da hemicelulose. Morjanoff e Gray³ (1987), citador por SUN; CHENG (2002) encontraram que a condição ótima para a explosão a vapor do bagaço de cana-de-açúcar emprega vapor a 220 °C por 30 segundos, com razão sólido/líquido igual a 2 e 1% de H₂SO₄. Essa condição levou a uma formação de 65,1 g de açúcares por 100 g de bagaço inicial.

- Explosão com vapor de amoníaco (AFEX):

Neste processo emprega-se amônia líquida a alta pressão e temperatura e, após passar um período de tempo, a pressão é reduzida drasticamente. O conceito é bastante similar ao da explosão a vapor. Um processo típico utiliza de 1 a 2 kg

³MORJANOFF, P. J.; GRAY, P. P. Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 29, n. 6, p. 733-741, 1987

de amônia por kg de bagaço seco, temperatura de 90 °C e tempo de residência de 30 minutos. A composição do material permanece inalterada após o tratamento com amônia, dado que esta não solubiliza nenhum composto. Holtzapple et al.⁴ (1991), citado por SUN; CHENG (2002) obtiveram rendimentos de até 90% na hidrólise de materiais contendo pouca lignina (<15%) empregando esse método. Porém, o processo não é tão efetivo em materiais com maiores quantidades de lignina, levando a eficiências próximas a 50% (Mcmillan⁵, 1994 apud SUN; CHENG, 2002). O tratamento com amônia tem a vantagem de não gerar compostos inibidores do processo de fermentação.

Para ser ambientalmente correto, a amônia deve ser recuperada e reciclada, no final do pré-tratamento. Isso é realizado pela passagem de amônia superaquecida pelo material tratado a fim de vaporizar e arrastar toda a amônia presente no material, retornando para o início do processo.

- *Organosolv:*

O método organosolv originou-se na indústria de celulose, na qual há o interesse em separar a lignina da madeira. O emprego de solventes orgânicos passíveis de serem recuperados foi adotado visando eliminar o uso de compostos químicos agressivos como soda cáustica, sulfitos, entre outros. Em um de seus empregos na eliminação da lignina de materiais lignocelulósicos utiliza-se uma solução aquosa de etanol, a temperaturas próximas a 200 °C e pressões elevadas (PAN et al., 2005). Alternativamente pode-se utilizar ácidos como catalisadores o que permite a remoção da lignina a menores temperaturas.

A fase líquida obtida no processo contém o solvente, a lignina dissolvida, a hemicelulose e outros compostos solúveis que foram gerados durante o processo pela degradação da celulose e da hemicelulose. O solvente pode ser recuperado em um flash, no qual obtém-se também os demais compostos na forma sólida. Estes são dissolvidos em água e a lignina é separada em filtros por ser insolúvel em água. Os açúcares da hemicelulose podem ser purificados e utilizados (PAN et al., 2005).

- *Extração alcalina:*

Na extração alcalina a lignina é removida pela ação de uma base, normalmente

⁴HOLTZAPPLE, M. T. et al. The ammonia freeze explosion (AFEX) process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 28, n. 1, p. 59–74, 1991

⁵MCMILLAN, J. D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Himmel, M. E.; Baker, J. O.; Overend, R. P. *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*. Washington: American Chemical Society, 1994. p. 292–324.

NaOH. Acredita-se que a remoção ocorra pela saponificação dos ésteres que ligam a hemicelulose à lignina e outros componentes. Fan, Gharpuray e Lee⁶ (1987), citador por SUN; CHENG (2002) observaram que o tratamento de materiais lignocelulósicos com NaOH diluído causou inchaço do material, aumentando sua área superficial interna, diminuindo sua cristalinidade e grau de polimerização, quebra das ligações entre a lignina e os demais compostos e destruição da estrutura da lignina. Entretanto, os efeitos desse tratamento dependem da quantidade de lignina contida no material.

Quadro 1 – Principais vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos.

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Explosão a vapor	Ruptura das ligações de lignina e hemicelulose à celulose Altos rendimentos de glicose e açúcares de hemicelulose Redução do tamanho das partículas	Promove a degradação dos açúcares da hemicelulose Requer uma etapa adicional para remover a lignina
AFEX	Gera poucas substâncias inibidoras Aumenta a reatividade da fibra	A amônia deve ser recuperada Difícil separação da hemicelulose
<i>organosolv</i>	Alta redução de xilose Efetiva deslignificação da fibra	Recuperação do solvente pode ser cara
Extração alcalina	Aumento da porosidade do material Baixa degradação da hemicelulose Diminuição do grau de polimerização Alta remoção da lignina	Difícil recuperação da base Obtenção da hemicelulose na forma polimérica Alto consumo de água

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.3 Ação das enzimas celulolíticas

As celulasas são responsáveis por quebrar a ligação β -1-4-glicosídicas presentes na celulose. Essa ação hidrolítica é conseguida pela ação sinérgica de um conjunto de enzimas, sendo que diferentes fungos e bactérias expressam diferentes coquetéis enzimáticos. Cada enzima age em diferentes partes da celulose, sendo classificadas em três grupos, segundo seu sítio de ação.

⁶FAN, L.; GHARPURAY, M. M.; LEE, Y. H. *Cellulose hydrolysis*. New York: Springer-Verlag, 1987

As endoglucanases atuam de forma aleatória nas regiões amorfas da celulose, levando a uma rápida diminuição no grau de polimerização da celulose e permitindo sua solubilização. Por consequência, essas enzimas geram novas extremidades, redutoras e não-redutoras, que serão atacadas pelas exoglucanases.

As exoglucanases são constituídas pelas celobiohidrolases e pelas glucanohidrolases. Ambas atuam nas extremidades redutoras e não redutoras da celulose gerando celobiose (celobiohidrolases) ou glicose (glucanohidrolases) (LYND et al., 2002). Essas enzimas sofrem inibição pelo produtos, tanto celobiose quanto glicose (ANDRIC et al., 2010).

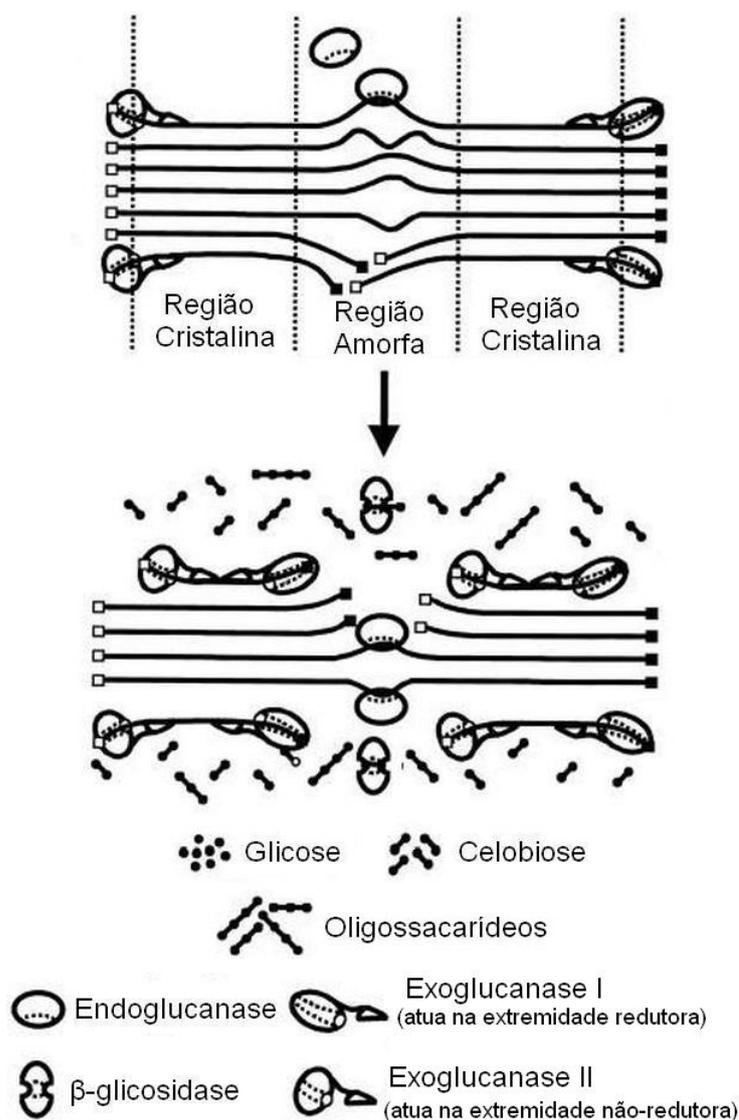
No terceiro grupo estão as β -glicosidases, que atuam na celobiose geradas pelas exoglucanases, dando origem a glicose. Essas enzimas também sofrem inibição pela glicose (ANDRIC et al., 2010). A Figura 6 mostra uma representação esquemática do mecanismo de ação das celulases.

O processo de produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos empregando a rota enzimática possui cinco principais etapas: pré-tratamento da biomassa, hidrólise da celulose, fermentação alcoólica da glicose e separação e purificação do etanol gerado (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007). Ademais, pode-se incluir as etapas de separação e fermentação das pentoses liberadas no pré-tratamento e a etapa de produção das celulases na própria unidade industrial (*in situ*). A Figura 7 apresenta o diagrama de blocos para uma das rotas utilizadas na produção de etanol a partir de biomassa.

Algumas etapas podem ser realizadas conjuntamente, como é o caso do processo de sacarificação e fermentação simultâneas (*Simultaneous Saccharification and Fermentation*, SSF), no qual a hidrólise da celulose e a fermentação dos açúcares liberados são realizados em uma única etapa. Como a glicose tem um efeito inibidor maior que o etanol sobre as celulases, seu rápido consumo e consequente produção de etanol permite manter maiores velocidades para a hidrólise e maior rendimento em etanol. Por utilizar somente um reator, a SSF diminui os custos com reatores, além disso, a presença de etanol na mistura torna o meio reacional menos vulnerável ao ataque de micro-organismos. A principal desvantagem da SSF está no fato da hidrólise e da fermentação possuírem diferentes pontos ótimos de operação (45 a 50 °C para a hidrólise e 30 °C para a fermentação empregando *S. cerevisiae*) (SUN; CHENG, 2002). Isso constitui um problema de otimização, no qual buscam-se as condições que otimizam a produção de etanol do processo.

Outra possibilidade é acrescentar a fermentação das pentoses ao SSF, dando

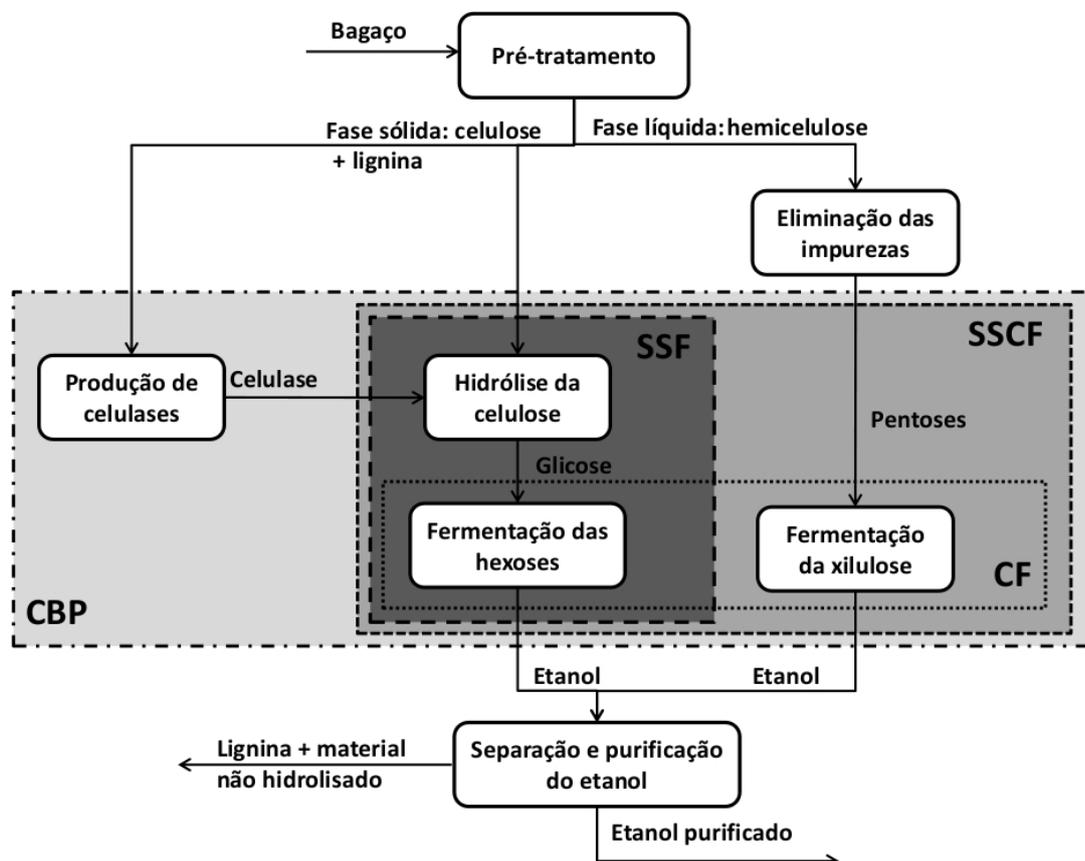
Figura 6 – Representação esquemática do mecanismo de ação das celulasas.



Fonte: Adaptado de LYND et al., 2002

origem ao processo de sacarificação e co-fermentação simultâneas (*Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation*, SSCF). Este pode ser realizado de duas maneiras distintas. Pode-se empregar dois micro-organismos distintos, um para fermentar as pentoses e o outro as hexoses. Nesta abordagem é necessário que os micro-organismos consigam operar em condições similares de temperatura e pH. A outra possibilidade é realizar a isomerização da xilose a xilulose, utilizando a enzima glicose-isomerase, e fermentá-la empregando *S. cerevisiae* (CHANDRAKANT; BISARIA, 2000). A desvantagem deste método é a disparidade entre as condições de operação da levedura (pH 4,8 e 30 °C) e da enzima (pH 7,0 e 70 °C). Ademais, essa abordagem leva a formação de muitos produtos secundários no processo, como o xilitol (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007).

Figura 7 – Diagrama de blocos para o processo de produção de etanol a partir de biomassa. As linhas pontilhadas delimitam etapas que podem ser realizadas simultaneamente em um único reator: SSF - sacarificação e fermentação simultâneas; CF - co-fermentação; SSCF - sacarificação e co-fermentação simultâneas; CBP - Bioprocesso consolidado.



Fonte: Adaptado de CARDONA; SÁNCHEZ, 2007.

A última possibilidade de integração agrega a produção das celulases aos demais processos. O bioprocesso consolidado (*Consolidated Bioprocessing*, CBP), como é chamado, difere das demais abordagens por empregar somente um micro-organismo para realizar todas as etapas. Neste método, um único micro-organismo realizará a produção das celulases e hemicelulases, a hidrólise da celulose e da hemicelulose e a fermentação das pentoses e hexoses geradas. A busca por tal micro-organismo tem seguido duas rotas distintas. A primeira consiste no melhoramento de micro-organismos que já realizam a hidrólise da celulose a fim de aumentar sua resistência ao etanol e o rendimento de sua fermentação. Já a segunda pretende modificar micro-organismos que já apresentam resistência e grande rendimentos em etanol, para que estes possam produzir celulases e, assim, hidrolisar a celulose.

Além das integrações possíveis dentro do processo de produção de etanol de segunda geração, também é de grande interesse sua integração à planta de produção de

etanol de primeira geração. Esse interesse é bastante evidente para o caso da indústria de cana-de-açúcar, na qual o material passível de ser aproveitado (bagaço de cana-de-açúcar) na produção de etanol 2G já está disponível na planta industrial. Desta forma, havendo a integração entre os dois processos, diminui-se, principalmente, os gastos com transporte do material. A integração para o caso particular da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e do bagaço de cana foi explorada por Dias et al. (2012). Os autores compararam a viabilidade econômica de uma planta de produção de etanol a partir do bagaço com a viabilidade da planta integrada (etanol 1G e 2G). Os principais resultados apresentados mostraram que a planta integrada pode apresentar diversas vantagens sobre a planta independente (somente etanol 2G), entre elas, maior produção de etanol, melhores indicadores econômicos (tempo de retorno do investimento e taxa interna de retorno) e até menores impactos ambientais.

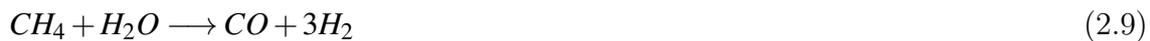
2.3 Outros processos de aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar

Atualmente está em aberto a discussão sobre qual rota, termoquímica ou bioquímica, é mais eficiente no aproveitamento energético do bagaço. Numa possível aplicação do simulador, esta discussão pode ser abordada, verificando, mediante os modelos disponíveis, qual das rotas seria mais eficiente do ponto de vista econômico, ambiental, etc. Nas próximas seções (2.3.1 e 2.3.2) são apresentadas as principais abordagens da rota termoquímica.

2.3.1 Gaseificação

A gaseificação é uma reação termoquímica na qual uma fonte de carbono (madeira, carvão, bagaço, etc.) reage com oxigênio gerando gases. O oxigênio é utilizado em quantidade inferior à estequiométrica para a combustão do material. Desta forma, a biomassa sofre combustão parcial dando origem a um gás, denominado gás de síntese, contendo principalmente H_2 e CO . As reações 2.4 a 2.6 são as principais envolvidas na gaseificação. Além do oxigênio e da fonte de carbono também pode-se adicionar vapor de água, para favorecer a formação de hidrogênio, como mostram as reações 2.7 a 2.9

(CASTRO; CASSIANO; FERREIRA, 2009).



O gás de síntese gerado na gaseificação pode ser aplicado como combustível em caldeiras para gerar vapor ou em motores de combustão interna para gerar energia elétrica diretamente. Além disso, este gás é uma importante fonte industrial de hidrogênio e pode ser utilizado em diversas reações de síntese química, inclusive de combustíveis líquidos como é o caso da síntese de Fischer-Tropsch. O hidrogênio presente no gás de síntese também pode servir de combustível para células a combustível. No entanto, para essa aplicação, é necessário que o gás passe por uma etapa de purificação para eliminar o CO e outros gases presentes, que envenenam os catalisadores da célula a combustível (CASTRO; CASSIANO; FERREIRA, 2009).

2.3.2 Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica da biomassa na ausência de oxigênio para formar carvão, bio-óleo e gás. Os produtos, e a quantidade destes, gerados na pirólise são influenciados por parâmetros como a temperatura final da pirólise, a taxa de aquecimento, tempo de residência, pré-tratamento da matéria-prima, uso de catalisadores, entre outros (HUGO, 2010). A pirólise convencional consiste em uma decomposição térmica lenta e irreversível dos componentes orgânicos da biomassa. Este processo tem sido aplicado tradicionalmente na produção de carvão vegetal. Por outro lado, utiliza-se a pirólise rápida da biomassa a temperaturas moderadas para gerar grandes quantidades de produtos líquidos (YAMAN, 2004). Como exemplos da utilização do bagaço como matéria-prima da pirólise podemos citar os trabalhos realizados por Rocha, Luengo e Snape (1999), Garcia-Perez et al. (2001), Drummond e Drummond (1996).

Os gases gerados na pirólise contêm, na sua maioria, CO_2 , CO, CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 e outros compostos orgânicos voláteis, além de vapor de água. A fração líquida dos produtos da pirólise possui baixa concentração de hidrocarbonetos, sendo

dominada por compostos oxigenados e substâncias polares em geral. Já os produtos sólidos contém cinzas, carvão vegetal e biomassa não convertida (YAMAN, 2004).

Os óleos que constituem parte do produto líquido podem ser utilizados como substitutos dos óleos combustíveis. Testes de combustão mostraram que esses óleos são similares a óleos comerciais, podendo ser utilizados em caldeiras e em motores comuns ou levemente modificados. Entretanto, algumas características impedem seu emprego imediato como combustíveis, entre elas: grande quantidade de água presente, que piora as condições de ignição; presença de sólidos (carvão) no líquido, que pode levar ao entupimento dos bicos injetores e erosão nas pás da turbina; e presença de ácidos altamente corrosivos para a maioria dos materiais de construção (YAMAN, 2004).

Outras opções para o bagaço incluem sua utilização como ração animal (HOSSAIN et al., 2009), fabricação de compensados (MALDAS; KOKTA⁷, 1991 apud LEIVA et al., 2007) e venda para queima em outras indústrias.

É visível que a correta escolha entre as opções descritas para o uso do bagaço, bem como a proporção entre o bagaço utilizado em cada uma destas, tem impacto direto na rentabilidade da planta industrial. Isso constitui um problema de otimização não-linear com restrições como, por exemplo, a restrição imposta pela demanda de energia e vapor da planta, o que estabelece o mínimo de bagaço que deve ser enviado à caldeira para queima. A próxima seção apresenta uma breve discussão sobre otimização em geral, e os problemas relacionados a esta, além de uma descrição da otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization*, PSO), que foi o algoritmo de otimização global utilizado no presente trabalho.

2.4 Otimização de processos

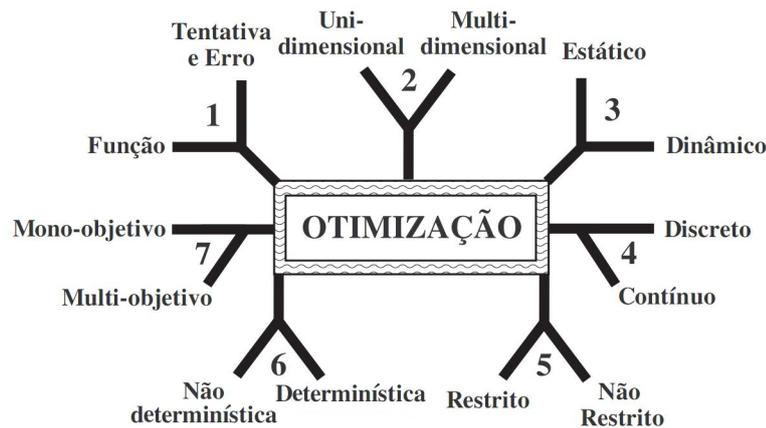
Otimizar significa melhorar o que já existe ao propor alterações nas condições e no modo como o procedimento é realizado. O processo de otimização faz uso das informações obtidas ao realizar variações no ponto de operação utilizado para propor melhorias e assim diminuir o número de tentativas necessárias. Com o advento da computação, a otimização cresceu em uso e complexidade, pois os computadores são ferramentas ideais, desde que o problema de otimização possa ser transcrito em linguagem eletrônica (HAUPT; HAUPT, 1998).

⁷MALDAS, D.; KOKTA, B. V. Studies on the preparation and properties of particle boards made from bagasse and PVC: II. Influence of the addition of coupling agents. *Bioresource Technology*, v. 35, n. 3, p. 251–261, 1991

2.4.1 Categorias de otimização

Haupt e Haupt (1998) classificam os problemas de otimização em seis categorias. A Figura 8 apresenta a classificação proposta pelos autores com as alterações feitas por Lobato (2008), o qual incluiu a separação entre problemas mono e multiobjetivos .

Figura 8 – Categorias dos algoritmos de otimização.



Fonte: Adaptado de LOBATO, 2008

1. A otimização por função refere-se aos problemas cuja formulação matemática está disponível. O ótimo destes sistemas pode ser obtido através de manipulações matemáticas das funções que os descrevem. Por outro lado, quando pouca ou nenhuma informação do processo está disponível, utiliza-se o método de tentativa e erro. Nestes casos normalmente só se tem acesso às variáveis de entrada e saída, por exemplo, no ajuste da imagem de um televisor através da manipulação da antena, onde não se sabe *a priori* o porquê de algumas posições da antena darem melhores imagens.
2. Essa classificação diz respeito ao número de variáveis manipuladas pela otimização. No caso de só existir uma variável o problema é uni-dimensional, caso contrário, a otimização é multi-dimensional.
3. Otimizações dinâmicas se caracterizam pela dependência das variáveis com respeito ao tempo, enquanto nas estáticas isso não ocorre. O problema de otimização estática já é de difícil resolução e a adição do tempo em sua formulação aumenta consideravelmente a complexidade da resolução dos problemas dinâmicos.
4. Os problemas de otimização podem ser discretos ou contínuos. No primeiro caso há um conjunto finito de possibilidades para as variáveis de otimização enquanto no segundo as variáveis podem assumir infinitos valores. Os problemas de otimização

discretos também são chamados de combinatoriais pois a solução consiste em um combinação dos possíveis valores para as variáveis.

5. A otimização é dita restrita quando ao menos uma de suas variáveis está sujeita a restrições de igualdade e/ou desigualdade. Caso tal limitação não ocorra, o problema é classificado como não restrito. De um modo geral, os problemas de otimização com significado físico apresentam restrições, sejam elas oriundas de limitações operacionais, físicas, ambientais, entre outras. Em suas concepções originais, a maioria dos algoritmos de otimização foram desenvolvidos para tratar problemas irrestritos. Por esse motivo, algumas metodologias foram desenvolvidas para transformar problemas restritos em irrestritos (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001). Dentre algumas possibilidades está a inclusão das restrições impostas às variáveis na função objetivo como penalidades. Também pode-se converter o problema original em um irrestrito através de uma transformação de variáveis.

6. Os algoritmos de otimização determinísticos partem de um ponto inicial e buscam o ótimo através de uma sequência de passos. Estes algoritmos podem fazer uso de informações de derivadas para encontrar a direção que possivelmente minimizará a função objetivo. Por outro lado, os métodos não determinísticos se baseiam em números aleatórios para gerar o próximo ponto (ou conjunto de pontos) a partir do ponto inicial (ou conjunto de pontos iniciais). Os algoritmos não-aleatórios costumam ser mais rápidos, porém facilmente ficam “presos” em mínimos locais. Já os métodos aleatórios são mais lentos, mas, em contrapartida, possuem maiores chances de encontrar o mínimo global.

7. Os problemas de otimização podem ter um único objetivo (mono-objetivo) ou múltiplos objetivos (multiobjetivo). Esses diferem em termos conceituais pois, enquanto no problema mono-objetivo o mínimo global é único, no multiobjetivo não existe tal conceito, o que existe são soluções não-dominadas (soluções nas quais não se pode melhorar o valor de uma função-objetivo sem, necessariamente, piorar o valor de outra), conceito obtido por Edgeworth e Pareto pela expansão do significado de ótimo. Uma descrição detalhada dos problemas de otimização multiobjetivos pode ser encontrada em Lobato (2008).

2.4.2 Obstáculos para se otimizar

Quando o sistema a ser otimizado apresenta restrições e funções-objetivo convexas a otimização ocorre sem grandes dificuldades. Entretanto quando se trata de sistemas físicos, a grande maioria dos problemas de otimização apresentam não-convexidade. Para esses sistemas alguns métodos de otimização podem ser inapropriados ou levar a resultados enganosos.

De modo geral, os problemas de otimização podem apresentar uma ou mais das características listadas a seguir, causando falhas em determinados métodos de otimização (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001):

1. As funções-objetivo ou as restrições podem ter um número finito de descontinuidades no intervalo de busca.
2. Os modelos do sistema ou as restrições podem ser não-lineares. Na verdade, quando se trata de problemas físicos, sistemas com comportamento linear são exceções.
3. As funções-objetivo ou as restrições podem ser degeneradas de modo que não é possível obter um único ponto ótimo. Por exemplo, este é o caso da função-objetivo $f(x_1, x_2) = 15,5x_1x_2^{1/2}$.
4. As funções-objetivo ou as restrições podem ser planas, ou seja, variarem pouco com respeito às variáveis de otimização ou, pelo contrário, variarem muito (comportamento exponencial). Isso significa que o valor de uma função-objetivo ou restrição é pouco ou muito sensível, respectivamente, a modificações no valor das variáveis.
5. As funções-objetivo podem apresentar ótimos locais e corre-se o risco do algoritmo de otimização ficar preso em um desses ótimos locais deixando de encontrar o ótimo global. Nesses caso pode-se obter uma solução melhor ao iniciar o algoritmo em um ponto diferente da função-objetivo.

A presença de uma ou mais características citadas diminui o leque de métodos passíveis de serem utilizados no problema. A escolha do método correto é de grande importância e evita problemas posteriores.

2.4.3 Formulação geral do problema de otimização

Em geral, os problemas de otimização têm estruturas matemáticas bastante similares, apesar de seus distintos significados físicos. É exatamente essa similaridade que

permite o desenvolvimento de uma metodologia geral para o tratamento desses problemas (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001). De modo geral, os problemas de otimização são constituídos de três sub-partes essenciais:

- Ao menos uma função-objetivo a ser otimizada (função custo, lucro, impacto ambiental, etc.);
- Restrições de igualdade;
- Restrições de desigualdade.

As restrições de igualdade e desigualdade constituem o modelo do processo e as limitações ou relações entre os valores que as variáveis de processo podem receber. Uma solução viável para o problema de otimização deve satisfazer às restrições de igualdade e desigualdade, além de fornecer um valor ótimo para a função-objetivo ou conjunto de funções-objetivo. Para que um problema possa ser otimizado, este deve ter um ou mais graus de liberdade. Se o número de equações independentes referentes às restrições de igualdade for igual ao número de variáveis, o sistema está determinado. Caso haja mais equações independentes do que variáveis o sistema estará sobre-determinado e não existe nenhuma solução para o problema. Problemas assim ocorrem em ajustes de modelos a dados experimentais, neste caso, ao invés de resolver o sistema original (sem solução), relaxam-se as restrições de igualdade e parte-se para um problema de otimização, no qual o erro entre o modelo e os dados experimentais deve ser minimizado.

Do ponto de vista matemático, um problema de otimização estacionária consiste na minimização ou maximização de uma ou mais funções sujeitas a restrições em suas variáveis:

$$\min_{\underline{x}} \underline{\phi}(\underline{x}) \quad (2.10)$$

sujeito a:

$$\underline{h}(\underline{x}, \underline{y}) = 0 \quad (2.11)$$

$$\underline{g}(\underline{x}) \geq 0 \quad (2.12)$$

onde, \underline{x} é o vetor de variáveis de otimização, $\underline{\phi}(\underline{x})$ é o vetor de funções-objetivo, \underline{h} é o conjunto de restrições de igualdade, \underline{g} é o conjunto de restrições de desigualdade e \underline{y} é o vetor das variáveis referentes somente às restrições de igualdade (no caso de otimização de processos, estas seriam as variáveis dos modelos dos equipamentos) (EDGAR;

HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Caso a otimização seja dinâmica, tanto a função de otimização quanto as restrições de igualdade e desigualdade poderão depender explicitamente do tempo. Além disso, as restrições de igualdade podem conter equações diferenciais. A estrutura matemática desses sistemas tem a forma descrita a seguir:

$$\min_{\underline{x}, \underline{p}, t_f} \underline{\phi}(\underline{x}, \underline{p}, t_f) \quad (2.13)$$

sujeito a:

$$\frac{d\underline{y}}{dt} = \underline{f}(\underline{y}(t), \underline{x}(t), \underline{p}, t) \quad (2.14)$$

$$\underline{h}(\underline{y}(t), \underline{x}(t), \underline{p}, t) = 0 \quad (2.15)$$

$$\underline{g}(\underline{y}(t), \underline{x}(t), \underline{p}, t) \geq 0 \quad (2.16)$$

onde, $t \in [t_0, t_f]$ é a variável independente, t_0 seu valor inicial e t_f seu valor final, \underline{x} é o vetor de variáveis de otimização (dependentes de t), \underline{p} é o vetor de parâmetros de otimização (independentes de t), $\underline{\phi}$ é o vetor de funções-objetivo, as Equações 2.14 e 2.15 são as equações que descrevem o processo (\underline{h} ainda contém as restrições de igualdade da otimização) e \underline{g} são as restrições de desigualdade (SOARES, 2003).

Caso o problema de otimização irrestrita n -dimensional possua variáveis e derivadas, primeira e segunda, contínuas, são apresentadas a seguir as condições necessárias e a condição suficiente para que o ponto $\underline{x}^* = \{x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*\}$ seja um mínimo da função-objetivo (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001). Inicialmente, faz-se a aproximação da função por uma série de Taylor aplicada no ponto \underline{x}^* truncada no termo quadrático (Equação 2.17):

$$f(\underline{x}) = f(\underline{x}^*) + \nabla_x^T f(\underline{x}^*) \Delta \underline{x} + \frac{1}{2} (\Delta \underline{x}^T) \nabla_{xx} f(\underline{x}^*) \Delta \underline{x} \quad (2.17)$$

1. $f(\underline{x})$ tem que ser duas vezes diferenciável em \underline{x}^* ;
2. $\nabla_x f(\underline{x}^*) = 0$, ou seja, o gradiente é nulo no ponto;
3. $\nabla_{xx} f(\underline{x}^*)$ (Hessiana da função) deve ser positiva definida para que um mínimo exista no ponto.

As condições (1) e (2) são necessárias e a condição (3) é suficiente para que haja um ponto de mínimo em \underline{x}^* .

Dentro do campo da otimização contínua, pode-se classificar os métodos de busca como baseados no gradiente e diretos.

Métodos baseados no gradiente

Os métodos baseados no gradiente, tendo em vista as condições necessárias e a condição suficiente para a existência de um mínimo, buscam pontos nos quais o gradiente da função é nulo. Para isso, realizam uma busca guiada pelo valor local do gradiente da função-objetivo.

O método do *gradiente descendente*, por exemplo, é um método indireto de primeira ordem, ou seja, só depende da primeira derivada da função-objetivo para o cálculo do mínimo da função não-linear. Esse método consiste na busca do mínimo na direção oposta ao gradiente, onde o valor da função decresce mais rapidamente. A cada iteração k a direção de busca \underline{s}^k que definirá o próximo ponto \underline{x}^{k+1} é calculada com base no gradiente da função $\nabla_x f(\underline{x})$ no ponto \underline{x}^k (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001):

$$\underline{x}^{k+1} = \underline{x}^k + \lambda^k \underline{s}^k = \underline{x}^k - \lambda^k \nabla_x f(\underline{x}^k) \quad (2.18)$$

O *método de Newton* é um exemplo de uma estratégia de segunda ordem para a busca do mínimo de funções não-lineares. O método consiste em aproximar localmente a função-objetivo por uma função quadrática, como realizado na Equação 2.17 e calcular o \underline{x} que minimiza essa aproximação, conforme a Equação 2.19:

$$\nabla_{xx} f(\underline{x}^k)(\underline{x}^{k+1} - \underline{x}^k) = -\nabla_x f(\underline{x}^k) \quad (2.19)$$

Desta forma, percebe-se que o método implica a resolução de um sistema linear a cada iteração. O método pode apresentar problemas de convergência se a Hessiana não for positiva definida. Para contornar esse problema, alguns autores sugerem modificar a Hessiana a cada iteração de modo que ela seja sempre positiva definida e bem condicionada. Esse é o caso do *método de Levenberg-Marquardt* (NELLES, 2001). Uma revisão ampla sobre os métodos de busca baseados no gradiente para problemas de engenharia química pode ser encontrada em Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001).

Métodos diretos

Os métodos diretos se baseiam na avaliação da função-objetivo em diversos pontos do espaço de busca, que deve ser finito ou discreto. Nenhuma informação adicional

sobre a função-objetivo, como por exemplo o valor do gradiente, é necessária. Esses métodos costumam ser pouco eficientes quando o espaço de busca é muito grande ou quando o cálculo da função-objetivo demanda esforço expressivo. Entretanto, com o contínuo avanço tecnológico dos computadores, alguns métodos dessa classe vêm se tornando bastante populares e apresentam resultados satisfatórios para casos de otimização não-linear (NELLES, 2001; BIEGLER; GROSSMANN, 2004).

Dentre os métodos diretos existem os não determinísticos, que empregam escolhas aleatórias em alguma parte dos cálculos, sendo, portanto, estocásticos. De um modo geral, os métodos não determinísticos foram concebidos mediante analogias entre a busca do ponto ótimo e fenômenos naturais. Como exemplo destes algoritmos temos o recozimento simulado (*Simulated Annealing*, SA) (KIRKPATRICK; GELATT; VECCHI, 1983) e as estratégias evolutivas (RECHENBERG⁹, 1973 apud NELLES, 2001). Mais recentemente, o enxame de partículas (PSO) (KENNEDY; EBERHART, 1995) e a evolução diferencial (STORN; PRICE, 1997) surgem como métodos promissores, por apresentarem convergência mais rápida e possuírem poucos parâmetros de sintonia.

A seguir é discutido o algoritmo de enxame de partículas, que foi empregado neste trabalho.

Enxame de partículas (PSO)

O algoritmo se baseia na teoria sócio-cognitiva de que cada indivíduo de uma população possui suas experiências individuais e a capacidade de avaliar a qualidade dessas experiências. Além disso, tais indivíduos são seres sociais, logo também possuem conhecimentos sobre o comportamento e as experiências dos demais integrantes do grupo. Tal método foi desenvolvido a partir da analogia feita por Kennedy e Eberhart (1995) com o comportamento de bandos de pássaros e cardumes de peixes em busca de alimento. Os autores observaram que o comportamento do grupo é influenciado tanto pelas experiências individuais acumuladas por cada indivíduo quanto pelo resultado da experiência acumulada pelo grupo como um todo.

No algoritmo PSO cada partícula i do enxame possui uma posição $\underline{x}_i = \{x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,n}\}$ e uma velocidade $\underline{v}_i = \{v_{i,1}, v_{i,2}, \dots, v_{i,n}\}$ no espaço de busca n -dimensional (\mathbf{R}^n , sendo n o número de variáveis de otimização). O vetor posição \underline{x}_i é constituído pelos valores das variáveis de otimização e o vetor \underline{v}_i representa a mudança dessa posição entre

⁹RECHENBERG, I. Evolutionsstrategie: Optimierung technischer systeme nach prinzipien der biologischen evolution. *Feddes Repertorium*, v. 86, p. 337, 1973

a iteração k e a $k+1$ do otimizador (daí o termo velocidade). O algoritmo inicia com uma população aleatória, distribuída de forma uniforme pelo espaço de busca. Em cada iteração do método, a posição de cada partícula é atualizada somando o vetor velocidade ao vetor posição, com o intuito de obter um melhor resultado para a função-objetivo. O cálculo da velocidade da partícula, por sua vez, leva em consideração a melhor posição já ocupada pela partícula $\underline{p}_i = \{p_{i,1}, p_{i,2}, \dots, p_{i,n}\}$ e a melhor posição ocupada pelo grupo $\underline{p}_g = \{p_{g,1}, p_{g,2}, \dots, p_{g,n}\}$, até a iteração k . Além disso, considera-se a inércia da partícula, ou seja, a próxima velocidade da partícula será composta, em parte, pela velocidade anterior dela. As equações 2.20 e 2.21 apresentam a formulação matemática para a atualização da velocidade e da posição, respectivamente:

$$\underline{v}_i^{k+1} = w\underline{v}_i^k + c_1\underline{r}_1 \times (\underline{p}_i - \underline{x}_i^k) + c_2\underline{r}_2 \times (\underline{p}_g - \underline{x}_i^k) \quad (2.20)$$

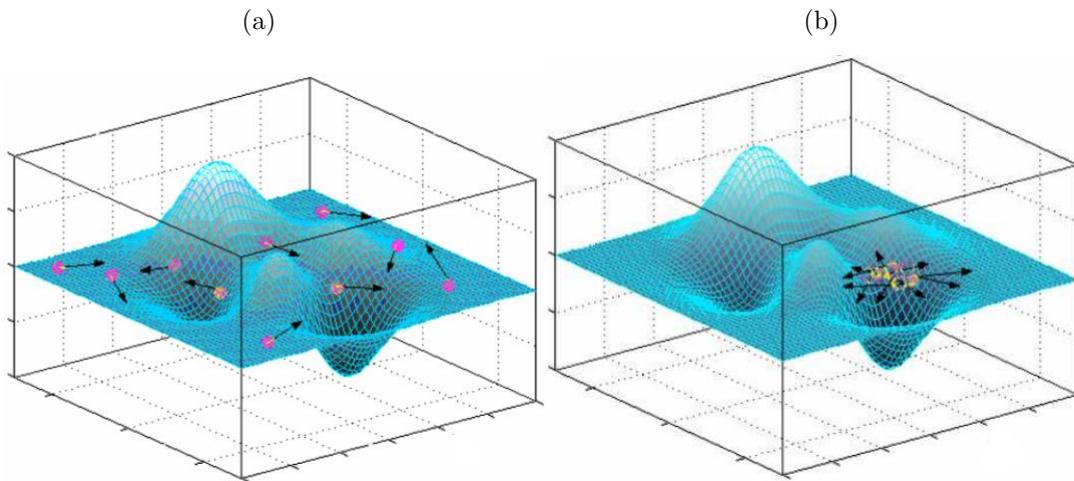
$$\underline{x}_i^{k+1} = \underline{v}_i^{k+1} + \underline{x}_i^k \quad (2.21)$$

onde \underline{v}_i é a velocidade da partícula i , \underline{x}_i sua posição, \underline{p}_i e \underline{p}_g são, respectivamente, a melhor posição da partícula i e do grupo, até a iteração k ; w é o fator de inércia da partícula, proposto inicialmente por Shi e Eberhart (1998), c_1 e c_2 são os parâmetros de sintonia do método que representam, respectivamente, fatores de aprendizado cognitivo e social e \underline{r}_1 e \underline{r}_2 são números aleatórios entre 0 e 1.

Como todo método de busca direto, o desempenho do PSO é bastante dependente dos valores de seus parâmetros de sintonia w , c_1 e c_2 (TRELEA, 2003). Shi e Eberhart (1998) propõem que w seja iniciado em seu valor máximo e diminua conforme a busca avança, atingindo seu valor mínimo na última iteração. Essa abordagem permite que uma busca global seja realizada nas iterações iniciais pelo algoritmo de otimização, ocorrendo neste estágio a exploração de diversas regiões do espaço de busca, aumentando as chances de localizar o ótimo global (Figura 9a). Na medida que o processo progride, a busca passa a ser local, ao redor do ponto mais promissor (Figura 9b) (SCHWAAB et al., 2008).

A seguir é apresentado o pseudocódigo para o método de minimização por enxame de partículas.

Figura 9 – Evolução do PSO. (a) Iterações iniciais: busca global; (b) Próximo a convergência: busca local ao redor do ponto mais promissor.



Fonte: Reproduzido de MEDEIROS, 2005

Algoritmo 1: ALGORITMO PSO(N_p)

Gere uma população aleatória e uniforme de N_p partículas

repeat

for $i \leftarrow 1$ to N_p

if $f(\underline{x}_i) < f(\underline{p}_i)$
 then $\underline{p}_i \leftarrow \underline{x}_i$
do { **if** $f(\underline{p}_i) < f(\underline{p}_g)$
 then $\underline{p}_g \leftarrow \underline{p}_i$
 Atualize \underline{v}_i e \underline{x}_i

until Critério de parada == verdade

return (P_g)

3 METODOLOGIA

3.1 O software EMSO

O *software* EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*) foi utilizado para realizar as simulações no presente trabalho. Este simulador baseado em equações possui uma linguagem interna de modelagem orientada a objetos, permitindo herança e composição. O conceito de herança permite construir modelos complexos a partir de outro mais simples, enquanto o conceito de composição permite criar modelos complexos utilizando vários outros modelos simples (RODRIGUES; SOARES; SECCHI, 2010).

O *software* traz consigo um conjunto de modelos que cobrem grande parte das operações industriais, como reatores, colunas de destilação, trocadores de calor, entre outros. Esses modelos estão abertos para visualização e alteração do usuário, além de ser possível a este desenvolver seus próprios modelos empregando a linguagem de modelagem do simulador. Esta característica é fundamental para o presente trabalho, pois este envolve vários equipamentos que normalmente não são encontrados em simuladores comerciais.

Além do modo texto o simulador também possui uma interface gráfica com o usuário, na qual este pode facilmente montar fluxogramas de processos ligando os equipamentos. Tal característica facilita a sua utilização por usuários leigos, para os quais a simulação em modo texto seria pouco atrativa (RODRIGUES; SOARES; SECCHI, 2010).

Como o simulador pode apresentar problemas de convergência, dependendo do conjunto de variáveis especificadas ou do valor destas, esse possibilita a utilização de arquivos contendo chutes iniciais para algumas, ou todas, as variáveis do sistema. Isso auxilia a convergência do sistema, diminuindo, além disso, o número de iterações necessárias para a convergência do mesmo. Esse aspecto é essencial para problemas de otimização, nos quais muitos pontos de operação são testados.

3.1.1 Adição de *plug ins*

Rotinas externas de cálculo podem ser adicionadas ao EMSO através de *plug ins* implementados em linguagem C/C++ ou FORTRAN. É disponibilizado um *template* para facilitar o desenvolvimento do *plug in*, além das bibliotecas necessárias. O *plug in* criado deve ser compilado como uma biblioteca dinâmica (*dll*), e esta incluída ao EMSO através da opção *add plugin*.

A implementação de rotinas externas como *plug ins* torna o simulador bastante flexível. Porém isso tem um preço, pois, para tais rotinas não é possível a derivação simbólica das equações, o que é substituído pela derivação numérica, que é menos robusta.

3.1.2 Adição de *Solvers*

A adição de *solvers* também segue um modelo que é disponibilizado junto com o EMSO, o qual deve ser implementado em linguagem C/C++. Adicionou-se o otimizador *Particle Swarm Optimization* (PSO) clássico (KENNEDY; EBERHART, 1995) como *solver* do EMSO. Porém, o EMSO não estava adaptado para o uso de otimizadores estocásticos, pois este transfere ao otimizador todas as variáveis do problema, e não somente as variáveis de otimização. Neste caso, as equações dos modelos dos equipamentos envolvidos são tratadas como restrições de igualdade para o problema de otimização.

Assim, foi necessário realizar adaptações no código fonte do EMSO para que este incluísse uma opção mediante a qual somente as variáveis de otimização seriam recebidas pelo otimizador. Neste caso, cada iteração teria duas etapas: na primeira o otimizador atualiza o valor das variáveis de otimização, na sequência um algoritmo de resolução de sistemas não-lineares resolve o problema para as demais variáveis. No caso do sistema não convergir, ou seja, do ponto não ser factível, a partícula recebe um valor alto para a função objetivo, de modo que esta não seja escolhida como melhor partícula. Outra abordagem está sendo estudada que não dependa do valor da função objetivo, pois o “valor alto” depende do caso particular em estudo. Estuda-se a possibilidade de utilizar uma variável booleana para sinalizar se o sistema convergiu, sendo a partícula descartada para o caso negativo.

3.2 Interpolador

Foi implementado um interpolador multilinear como *plug in* do EMSO, segundo o modelo descrito em Nelles (2001). Multilinear pois este não apresenta termos de ordem quadrática ou superior, somente termos de interação binária, ternária, etc., dependendo da dimensão do sistema.

O interpolador realiza uma busca na tabela de dados de modo a encontrar os pontos mais próximos à entrada. A variável resposta interpolada consiste nos valores desses pontos ponderados pelas áreas (ou volumes, hipervolumes, etc., dependendo da dimensão do sistema) opostas a ele, como mostra a equação 3.1.

$$y'_i = \frac{\sum_j^{2^M} w_j y_{ij}}{\sum_i^{2^M} w_i} \quad (3.1)$$

O pseudocódigo do interpolador é apresentado a seguir:

Algoritmo 2: PSEUDOCÓDIGO DO INTERPOLADOR(tabela de dados, \underline{x})

Busque os pontos mais próximos a \underline{x}

$w \leftarrow 0$

for $i \leftarrow 1$ **to** 2^M

do $\left\{ \begin{array}{l} w_i \leftarrow 1 \\ \text{for } j \leftarrow 1 \text{ to } M \\ \text{do } \left\{ \begin{array}{l} w_i \leftarrow w_i * |p_{ij} - x_j| \\ w \leftarrow w + w_i \end{array} \right. \end{array} \right.$

for $i \leftarrow 1$ **to** N

do $\left\{ \begin{array}{l} y'_i \leftarrow 1 \\ \text{for } j \leftarrow 1 \text{ to } 2^M \\ \text{do } \left\{ \begin{array}{l} y'_i \leftarrow y'_i * \frac{w_j * y_{ij}}{w} \end{array} \right. \end{array} \right.$

return (\underline{y}')

Na equação e no pseudocódigo apresentados, M é o número de variáveis de entrada, ou seja, as variáveis especificadas, N o número de variáveis resposta, y_{ij} é a variável resposta i no ponto j do interpolador, y'_i é a variável resposta i obtida por interpolação, x_j é a variável de entrada j , p_{ij} é a variável de entrada i no ponto j do interpolador, w_i é o peso do ponto i na interpolação e w é o peso total.

4 *MODELAGEM MATEMÁTICA DA BIORREFINARIA*

4.1 Implementação de modelos das unidades de processo da biorrefinaria no EMSO

Primeiramente, foi necessário estabelecer os componentes que deveriam ser utilizados nas simulações. Foram definidos os principais componentes que constituem a cana-de-açúcar, bem como os envolvidos no processo de tratamento químico e os gerados na etapa de fermentação. A Tabela 3 apresenta os componentes escolhidos e seus nomes no simulador.

4.1.1 Correntes

A biblioteca padrão de modelos do EMSO possui uma corrente material com vazão e frações molares. Como nas usinas de cana-de-açúcar é mais comum o uso de vazões e frações mássicas, optou-se por implementar um novo tipo de corrente em base mássica. Desta forma, facilita-se a obtenção e interpretação dos dados obtidos através das simulações.

Além da corrente mássica criou-se outra corrente contendo somente água, em suas fases líquida e vapor, para ser utilizada na integração energética da planta. Isso foi realizado com o intuito de diminuir a complexidade do sistema de equações pois, ao empregar tal corrente, diminui-se o número de variáveis do sistema (essencialmente as frações mássicas na fase líquida, vapor e total). Outra vantagem dessa corrente é o uso do pacote *Propterm*, distribuído conjuntamente com o EMSO que possui correlações para as propriedades da água pura – entalpia, entropia, pressão e temperatura. Fornecendo-se duas dessas propriedades obtém-se as outras duas.

Tabela 3 – Compostos empregados na simulação

Composto	Nome no simulador
Terra	Dirt
Óxido de potássio	K2O
Cloreto de potássio	KCl
Ácido fosfórico	H3PO4
Hidróxido de cálcio	CaOH2
Celulose	Cellulose
Lignina	Lignin
Hemicelulose	Hemicell
Glicose	Glucose
Sacarose	Sucrose
Etanol	Ethanol
Levedura	Yeast
Água	Water
Dióxido de carbono	CO2
Glicerol	Glycerol
Ácido aconítico	AcoAc
Ácido Succínico	SucAc
Ácido Acético	AceAc

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Composição da cana-de-açúcar

O tipo de cana tem grande influência no processo de produção de etanol. Foi adotada a composição para a cana-de-açúcar descrita por Dias (2008), o que facilita a comparação com resultados obtidos nesse trabalho. A Tabela 4 apresenta a composição considerada nas simulações para a cana que chega à usina.

Tabela 4 – Composição média da cana que chega à usina.

Componente	Teor (% em massa)
Sacarose	13,30
Celulose	4,77
Hemicelulose	4,53
Lignina	2,62
Açúcares redutores	0,62
Minerais	0,20
Impurezas	1,79
Água	71,57
Terra	0,60

Fonte: Reproduzido de DIAS, 2008.

4.1.3 Operação unitária de limpeza

A etapa de limpeza foi modelada como um separador com duas entradas e duas saídas. As entradas consistem na alimentação de cana-de-açúcar e na água utilizada na limpeza desta. As saídas consistem na cana limpa e na água contendo as impurezas. O modelo permite especificar as eficiências de separação para cada componente de cada corrente, como descrito na seção A.2 do apêndice.

A etapa de limpeza visa a diminuir a concentração de terra na cana e para ela foi adotada uma eficiência de 70%. Esta etapa também contribui para as perdas de açúcar do processo, arrastando 0,5% dos açúcares presentes na cana. Adotou-se uma vazão de água de 5 m^3 por tonelada de cana.

4.1.4 Moagem

A moenda também foi implementada como um separador com duas entradas e duas saídas. As entradas consistem na cana já limpa e na água de embebição, e as saídas consistem no bagaço úmido e no caldo cru. Além disso, a moenda possui uma entrada de energia para acionar seus motores.

O consumo energético foi estipulado em $16 \text{ kWh} / \text{TC}$ (CAMARGO et al., 1990), o que na verdade representa a demanda energética de toda a parte de extração, pois normalmente não se conhece o consumo de cada um dos equipamentos envolvidos. A eficiência de extração da moenda foi de 97,5% e o bagaço deixa a moenda com umidade de 50%. A vazão de água de embebição utilizada foi de 280 kg por tonelada de cana.

4.1.5 Tratamento Físico

A etapa de tratamento físico foi resumida a peneiras. A implementação de modelos fenomenológicos para os hidrociclones necessitaria o conhecimento da distribuição granulométrica das impurezas no caldo, o que está além da proposta deste projeto. Desta forma, optou-se pela implementação somente das peneiras e incorporar à sua eficiência todo o tratamento físico. Foi estipulada uma eficiência de 82% para essa etapa do tratamento.

4.1.6 Tratamento Químico

O tratamento químico consiste nas etapas de adição de ácido fosfórico, calagem do caldo, decantação, filtragem e desaeração do caldo em um tambor flash, além de dois aquecimentos em trocadores de calor. Os tanques de mistura (adição de ácido fosfórico e calagem) foram implementados como tanques de mistura perfeita, nos quais os balanços de massa e energia são calculados, mas nenhuma reação ocorre. No tanque de ácido fosfórico é adicionada uma quantidade de solução de ácido fosfórico 85% (m/m) suficiente para que o caldo deixe a etapa com 300 ppm de fosfato em sua composição, conforme descrito em Camargo et al. (1990). O decantador, o filtro e o flash foram implementados como caixas-pretas, do mesmo modo que a moenda. A escolha dessa abordagem para o flash foi necessária pois o pacote termodinâmico presente no EMSO não possui dados coerentes para todos os compostos presentes no caldo, o que causou problemas de convergência na simulação. No decantador ocorre perda de 1% dos açúcares presentes no caldo e no filtro perdem-se outros 0,5%. Nos trocadores de calor são calculados os balanços de massa e energia e o vapor de aquecimento somente sofre condensação, ou seja, só é considerado o calor latente de condensação do vapor.

Considerou-se que todo o bagaço (descrito como celulose, hemicelulose e lignina), os sais e óxidos inorgânicos e a terra são completamente eliminados na etapa de decantação. O mesmo vale para o filtro rotativo, que retém todo o material em suspensão.

4.1.7 Concentração

A etapa de evaporação tem grande influência na demanda de vapor da planta, além de gerar o chamado vapor vegetal, que serve de vapor de aquecimento em várias etapas do processo. Por este motivo, implementou-se um modelo fenomenológico para o evaporador, baseado no enfoque de Araújo (2007). O modelo inclui os balanços de massa e energia no evaporador, bem como as equações de transferência de calor na serpentina de aquecimento. As equações utilizadas no modelo são apresentadas na seção 4.1.11 do apêndice.

Utilizaram-se quatro evaporadores em série para concentrar o caldo até aproximadamente 22 °Bx com o intuito de diminuir o gasto energético na etapa de purificação do etanol, bem como a produção de vinhaça nessa etapa. O aquecimento no primeiro evaporador é feito com o vapor que deixa a turbina de baixa pressão, a 2,5 bar. O segundo efeito é aquecido com o vapor que deixa o primeiro efeito e assim por diante. Sangrias no

primeiro e no segundo efeitos do trem de evaporadores suprem a demanda de vapor da etapa de tratamento químico. Segundo Camargo et al. (1990) essa é uma prática comum nas usinas e permite diminuir o consumo de vapor vivo (2,5 bar). A Tabela 5 apresenta os dados mais relevantes dos evaporadores.

Tabela 5 – Principais dados dos evaporadores.

Dados	Valor
Área (pré-evaporador)	2292 m^2
Área (1° efeito)	850 m^2
Área (2° efeito)	206 m^2
Área (3° efeito)	334 m^2
Pressão (pré-evaporador)	1,94 atm
Pressão (4° efeito)	0,19 atm

Fonte: SUGARTECH, 2011.

4.1.8 Fermentação

A fermentação normalmente é realizada em regime transiente, seguindo o processo de Melle-Boinot. Como no estágio atual a simulação é estacionária, o modelo dinâmico que foi implementado pelo grupo (FONSECA et al., 2010) não pôde ainda ser utilizado. Ao invés disso, nesta fase inicial do trabalho utilizou-se um modelo simplificado para o fermentador, com conversão estequiométrica dos reagentes nos diversos produtos. A Tabela 6 apresenta os rendimentos utilizados para o etanol e subprodutos.

Tabela 6 – Rendimento da fermentação para o etanol e subprodutos.

Produto	Conversão
Etanol	0,9048
Glicerol	0,0267
Ácido succínico	0,0029
Ácido acético	0,0119
Levedura	0,0137

Fonte: DIAS, 2008.

A eficiência de separação da centrífuga foi considerada de 100%, ou seja, toda a levedura é separada do vinho. Isso foi necessário pois a presença de levedura na coluna de destilação aumentaria em demasia a complexidade do problema. A levedura deixa a centrífuga com concentração de células de 70% em massa, e retorna para o processo após uma etapa de tratamento com ácido sulfúrico.

4.1.9 Destilação

O simulador EMSO possui modelos para colunas de destilação em sua biblioteca. Porém, a simulação estacionária de colunas de destilação, principalmente para misturas com grande desvio da idealidade, pode apresentar dificuldades de convergência. Para contornar esse problema, simuladores modulares usualmente utilizam algoritmos *ad hoc*, para inicialização e aceleração da convergência. Ainda assim, pela experiência do grupo, mesmo simuladores amplamente validados (como o Aspen), ocasionalmente não alcançam convergência dos modelos rigorosos para simulação da operação de colunas de destilação. Como o EMSO opera baseado em equações, este não possui uma rotina específica para a resolução de colunas de destilação, cujo equacionamento está integrado ao do resto da planta industrial. Isso implica dificuldade de convergência para processos envolvendo colunas de destilação no estacionário nesse simulador.

Como o enfoque proposto nesta dissertação é simular o regime estacionário, utilizar a coluna nativa do simulador, bem como outro modelo fenomenológico para a coluna de destilação, poderia levar a instabilidades nos cálculos de otimização do processo, que tipicamente envolvem muitas resoluções do modelo das colunas, enquanto se busca o ponto ótimo de operação da unidade industrial.

A solução empregada consistiu na utilização de um interpolador em conjunto com uma tabela de inspeção multidimensional (NELLES, 2001) como alternativa ao modelo fenomenológico da coluna. O interpolador retorna as variáveis mais importantes para a correta representação da coluna e as demais variáveis são obtidas através dos balanços de massa e energia incluídos no modelo. No estágio atual de desenvolvimento, a coluna só opera com misturas de etanol e água. Assim, implementou-se o interpolador como *plug in* do simulador, o qual obtém seus dados de uma tabela gerada pela simulação de uma coluna de destilação por método rigoroso no simulador Aspen Plus (versão AspenOne 7.0). Os resultados obtidos estão apresentados na seção 5.1.

4.1.10 Cogeração de energia

A caldeira foi implementada como um modelo simples, no qual somente os balanços de massa e energia são calculados, e uma eficiência global de troca térmica é fornecida. Utilizaram-se turbinas de contrapressão operando em dois níveis distintos de pressão, além de uma turbina de condensação, que permite desacoplar a produção de energia elétrica da demanda de vapor da planta industrial. A turbina de alta opera com o

vapor que deixa a caldeira (90 bar) e a de baixa opera com o vapor que deixa a primeira turbina, a 22 bar. O vapor que deixa a segunda turbina está a uma pressão de 2,5 bar e segue para o processo para servir como vapor de aquecimento ou para a turbina de condensação. A Tabela 7 apresenta os dados mais relevantes do processo de cogeração.

Tabela 7 – Principais dados do sistema de cogeração.

Dado	Valor
Pressão ^a	90 bar
Eficiência da caldeira ^a	86%
Poder calorífico inferior (PCI) da celulose (base seca) ^b	16,0 MJ/kg
PCI da hemicelulose (base seca) ^b	16,4 MJ/kg
PCI da lignina (base seca) ^b	24,2 MJ/kg
PCI da palha (15% de umidade) ^c	13,0 MJ/kg
PCI do etanol (base seca) ^b	27,7 MJ/kg
Temperatura ^a	520 °C
Eficiência da turbina (90 bar)	68 - 72%
Eficiência da turbina (22 bar)	77 - 81%
Eficiência da turbina de condensação	66 - 70%

Fonte:

^a LEITE, 2009

^b calculado a partir dos dados apresentados em WOOLEY; PUTSCHE, 1996

^c WALTER; ENSINAS, 2010

4.1.11 Pré-tratamento do bagaço

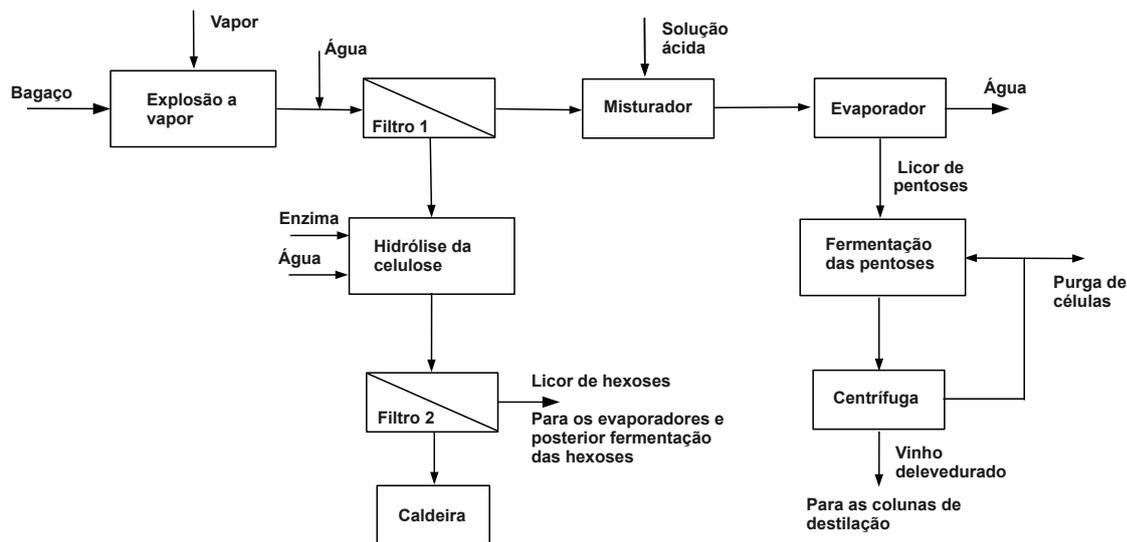
Foram implementados três tipos de pré-tratamento para o bagaço de cana-de-açúcar a fim de comparar o desempenho e o impacto dessa etapa nos custos do etanol de segunda geração (2G). A seguir são apresentados os principais dados de cada pré-tratamento bem como diagramas de bloco ilustrando os fluxos de massa entre as etapas destes.

Explosão a vapor

A Figura 10 apresenta o diagrama de blocos do processo de produção de etanol de segunda geração (2G) empregando explosão a vapor. Nesse processo, inicialmente é adicionado vapor de alta pressão ao bagaço e, após um período de tempo que pode variar de alguns segundos a dezenas de minutos, a pressão é reduzida bruscamente, causando uma explosão. Na sequência o bagaço explodido é filtrado (filtro 1), com adição de água, de modo a eliminar os açúcares que ficaram adsorvidos no sólido. Em seguida o

sólido segue para o reator de hidrólise, juntamente com as enzimas e água para diluição. A mistura obtida é filtrada (filtro 2) para eliminar os sólidos não hidrolisados e estes são enviados para a caldeira, para auxiliar na geração de vapor. A fração líquida rica em hexoses que deixa o filtro 2 é adicionada à corrente de caldo saída do decantador. Enquanto isso, a fração líquida que deixa o filtro 1 segue para uma etapa de hidrólise ácida, na qual os oligômeros provenientes da hemicelulose são hidrolisados até monômeros. A corrente segue para um evaporador para concentração dos açúcares e, em seguida, estes são fermentados pela levedura *Pichia stipitis*. O vinho gerado é centrifugado e a fase líquida segue para as colunas de destilação, enquanto as leveduras retornam para o fermentador, sendo o excesso descartado.

Figura 10 – Diagrama do processo de produção de etanol 2G empregando explosão a vapor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo para a etapa de explosão a vapor foi implementado como um misturador simples, no qual os balanços de massa e energia são calculados. Os filtros foram implementados como caixas-pretas com duas entradas e duas saídas, como descrito no apêndice A.2. O evaporador é descrito por um modelo fenomenológico, como se mostra no apêndice . Por último, os reatores de hidrólise e de fermentação das pentoses foram implementados como reatores estequiométricos, de forma equivalente ao reator de fermentação das hexoses, descrito na seção 4.1.8. As Tabelas 8 e 9 apresentam os principais dados empregados na explosão a vapor baseados nos dados reportados por Rocha et al. (2011). Na Tabela 9 e nas Tabelas seguintes que apresentam as frações dos componentes na fase sólida após os tratamentos (Tabelas 11 e 13), o rendimento apresentado representa a fração da massa inicial (massa seca) que permanece na fase sólida.

Tabela 8 – Principais dados utilizados na simulação da produção de etanol empregando explosão a vapor.

Variável	Valor
Pressão do vapor	1,3 MPa
Relação vapor/bagaço	0,5 (m/m)
Relação enzima/bagaço	50 FPU/g de bagaço

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 – Composição do bagaço em base seca após o tratamento com explosão a vapor.

Componente	Fração
Celulose	63,0%
Hemicelulose	0,1%
Lignina	36,9%
Rendimento	62,5%

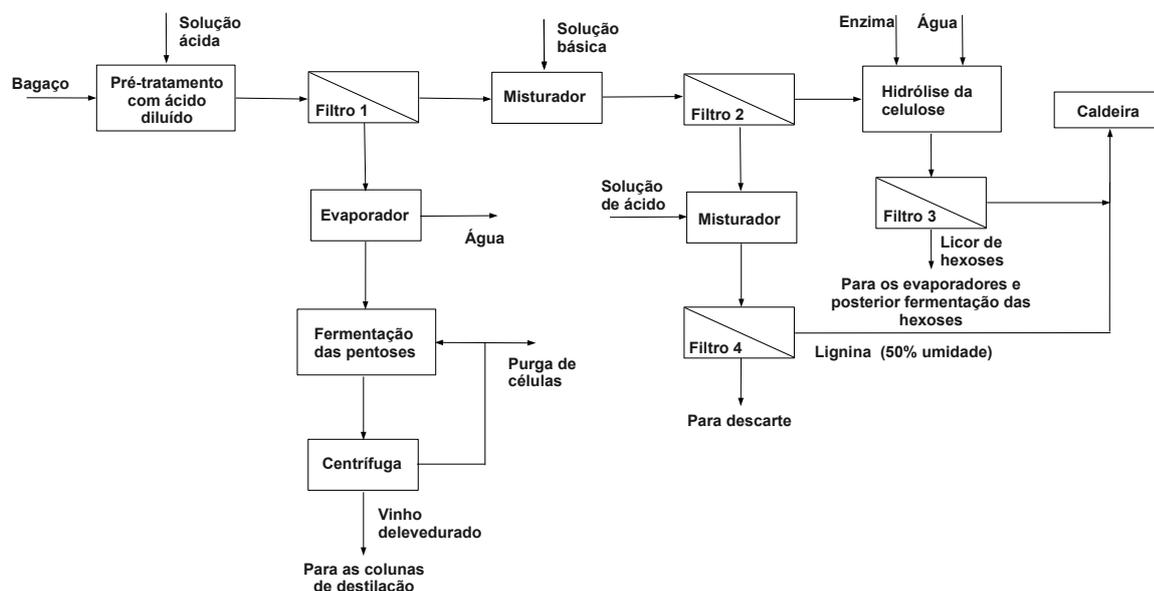
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ácido diluído

A Figura 11 apresenta o diagrama de blocos da etapa de produção de etanol 2G empregando ácido diluído seguido de deslignificação com soda. Inicialmente é adicionado ácido sulfúrico diluído (1% m/m) ao bagaço e estes são mantidos a uma pressão de 120 °C. A mistura segue para o filtro 1, no qual as fases sólida (rica em celulose) e líquida (rica em hemicelulose) são separadas. A fração líquida segue para um evaporador, para concentração dos açúcares presentes e posterior fermentação destes por *Pichia stipitis*. O vinho delevedurado proveniente do reator de fermentação segue para o trem de colunas de destilação. A fração sólida que deixa o filtro 1 segue para um misturador, no qual é adicionada uma solução de NaOH (1% m/m) e a mistura é mantida a 120 °C. A mistura segue para o filtro 2, no qual a fração líquida (contendo lignina) é separada da fração sólida (celulose). A fração líquida tem seu pH ajustado por adição de solução ácida, com o intuito de precipitar a lignina presente na mistura, e esta é separada da fase líquida no filtro 4, seguindo para a caldeira. A fração sólida que deixa o filtro 2 segue para o reator de hidrólise, no qual são adicionadas as enzimas e água para diluição. A mistura resultante é enviada para o filtro 3 no qual a celulose não hidrolisada é separada do licor rico em hexoses e segue para a caldeira, enquanto a fração líquida segue para os evaporadores, junto com o caldo saído do decantador.

O modelo para as etapas de tratamento com ácido diluído e deslignificação básica foram implementados como misturadores simples, no qual os balanços de massa e energia são calculados. Os demais equipamentos foram descritos anteriormente. As Tabelas 10 e 11 apresentam os principais dados empregados no tratamento com ácido

Figura 11 – Diagrama do processo de produção de etanol 2G empregando ácido diluído.



Fonte: Elaborado pelo autor.

diluído, baseados nos dados reportados por Carli (2011).

Tabela 10 – Principais dados utilizados na simulação da produção de etanol empregando ácido diluído.

Variável	Valor
Pressão (tratamento ácido)	2 atm
Temperatura (tratamento ácido)	120 °C
Razão bagaço/ácido	1:10 (m/m)
Pressão (tratamento básico)	2 atm
Temperatura (tratamento básico)	120 °C
Razão bagaço/base	1:10 (m/m)
Relação enzima/bagaço	25 FPU/g de bagaço

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Composição do bagaço em base seca após o tratamento com ácido diluído e após deslignificação com soda.

Componente	Após ácido diluído	Após soda
Celulose	56,5%	69,5%
Hemicelulose	1,5%	18,7%
Lignina	33,0%	11,8%
Rendimento	62,5%	35,2%

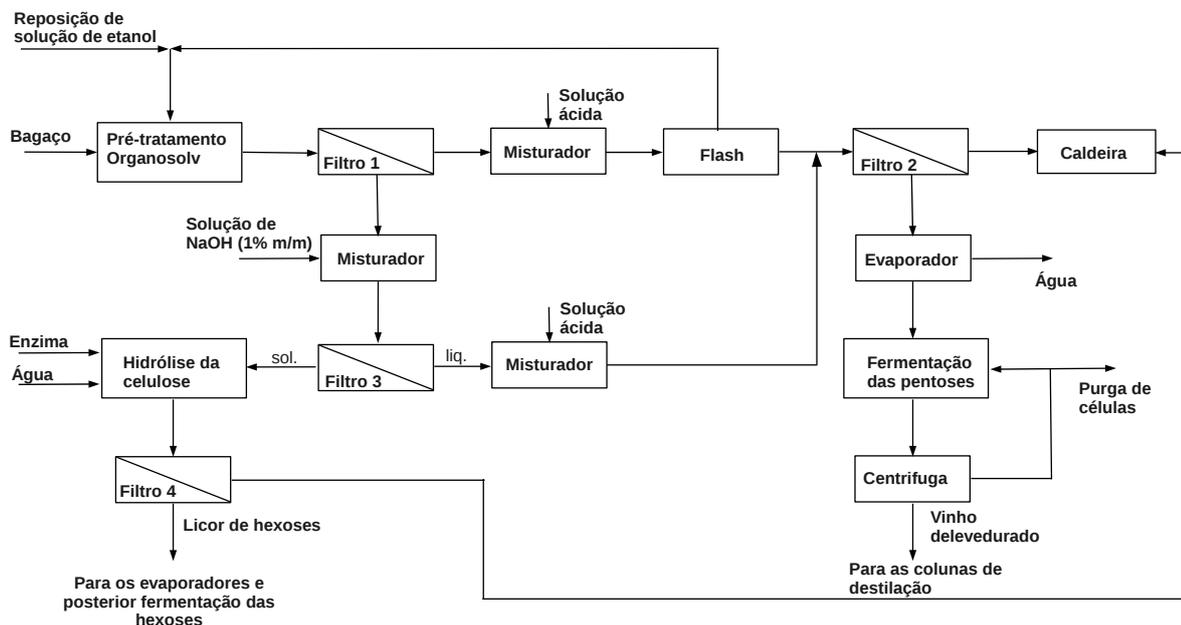
Fonte: Elaborado pelo autor.

Organosolv

A Figura 12 apresenta o diagrama de blocos da etapa de produção de etanol 2G utilizando o pré-tratamento *organosolv*. Neste processo o bagaço é enviado a um tanque de mistura, onde é adicionada uma solução de etanol, e a mistura é mantida sob pressão e temperatura elevadas. Na sequência a corrente é enviada ao filtro 1 para separação das fases líquida e sólida. A fração sólida segue para um misturador, no qual a deslignificação com solução de NaOH (1% m/m) é realizada. Em seguida essa corrente segue para o filtro 3, no qual a celulose é separada da lignina solubilizada pelo tratamento básico. A celulose segue para o reator de hidrólise, no qual são adicionadas as enzimas e água para diluição. A mistura resultante segue para o filtro 4 que realiza a separação entre a celulose não hidrolisada, que segue para a caldeira, e o licor de hexoses, que segue para o trem de evaporadores, junto com o caldo proveniente do decantador. A fração líquida que deixa o filtro 1 é hidrolisada com uma solução de ácido diluído, para garantir que toda a hemicelulose esteja na forma de monômeros. Sequencialmente, esta segue para um tanque flash, para recuperação do solvente. A fase líquida é misturada à fração líquida proveniente do filtro 3, previamente neutralizada com ácido diluído, e seguem para o filtro 2 que realiza a separação entre a lignina precipitada, que segue para a caldeira, e o licor de pentoses. O licor segue para o evaporador para concentração e posterior fermentação com *Pichia stipitis*. O vinho de levedurado proveniente desta etapa segue para o trem de colunas de destilação.

O modelo para as etapas de tratamento *organosolv* foi implementado como um misturador simples, no qual os balanços de massa e energia são calculados. Novamente o tanque flash foi implementado como um separador, por falta de dados termodinâmicos para todos os componentes, como descrito na seção 4.1.6. Os demais equipamentos seguem como descrito anteriormente. As Tabelas 12 e 13 apresentam os principais dados empregados no pré-tratamento *organosolv* baseados nos dados reportados por Wolf (2011). Os rendimentos apresentados na Tabela 13 representa, em ambos os casos, a fração da massa inicial de sólidos (massa seca) que permanece na fase sólida.

Para os três pré-tratamentos, as etapas de hidrólise da celulose e fermentação das pentoses utilizaram os mesmos dados com exceção da relação entre enzimas e bagaço no reator de hidrólise da celulose. Os dados mais relevantes estão apresentados na Tabela 14.

Figura 12 – Diagrama do processo de produção de etanol 2G empregando *organosolv*.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12 – Principais dados utilizados na simulação da produção de etanol empregando *organosolv*.

Variável	Valor
Pressão	22,15 bar
Temperatura	170 °C
Razão bagaço/solvente	1:9,2 (m/m)
Concentração do solvente	50% (v/v)
Concentração de NaOH no tratamento básico	1% (m/m)
Razão bagaço/base (tratamento básico)	1:10 (m/m)
Relação enzima/bagaço	25 FPU/g de bagaço

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13 – Composição do bagaço em base seca após o pré-tratamento *organosolv* e após a deslignificação com soda.

Componente	Após <i>organosolv</i>	Após soda
Celulose	65,5%	88,6%
Hemicelulose	22,6%	3,1%
Lignina	11,9%	8,3%
Rendimento	60,8%	39,7%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14 – Principais dados referentes a hidrólise da celulose e fermentação da xilose.

Dados	Valor
Conversão da celulose	75%
Relação bagaço/água (hidrólise)	1:5
Atividade das celulases	108 FPU/ml
Conversão da xilose em etanol	0,65
Conversão da xilose em biomassa	0,1

Fonte: SILVA et al., 2011

5 RESULTADOS

5.1 Interpolador Multilinear

Como descrito na seção 4.1.9 a coluna de destilação responsável pela purificação do etanol teve seu modelo fenomenológico substituído por um interpolador multilinear. Antes de empregar o interpolador nas simulações, realizou-se um teste para verificar a precisão do método na previsão do comportamento do trem de colunas de destilação utilizado no processo. Para fins de teste, considerou-se somente as colunas A e A1 empregando uma solução de etanol e água. A Figura 13 apresenta o trecho do trem de colunas de destilação escolhido. A coluna D não foi incluída nas simulações pois nenhum dos compostos que são separados nesta estão presentes nessa etapa. As simulações foram realizadas no *software* Aspen Plus (versão AspenOne 7.0) empregando o modelo RADFRAC. Os dados utilizados na simulação da coluna estão apresentados na Tabela 15. A configuração inicial foi reproduzida das simulações realizadas por (DIAS, 2008) e a região de interpolação foi estipulada como sendo correspondente a 20% de variação ao redor deste ponto.

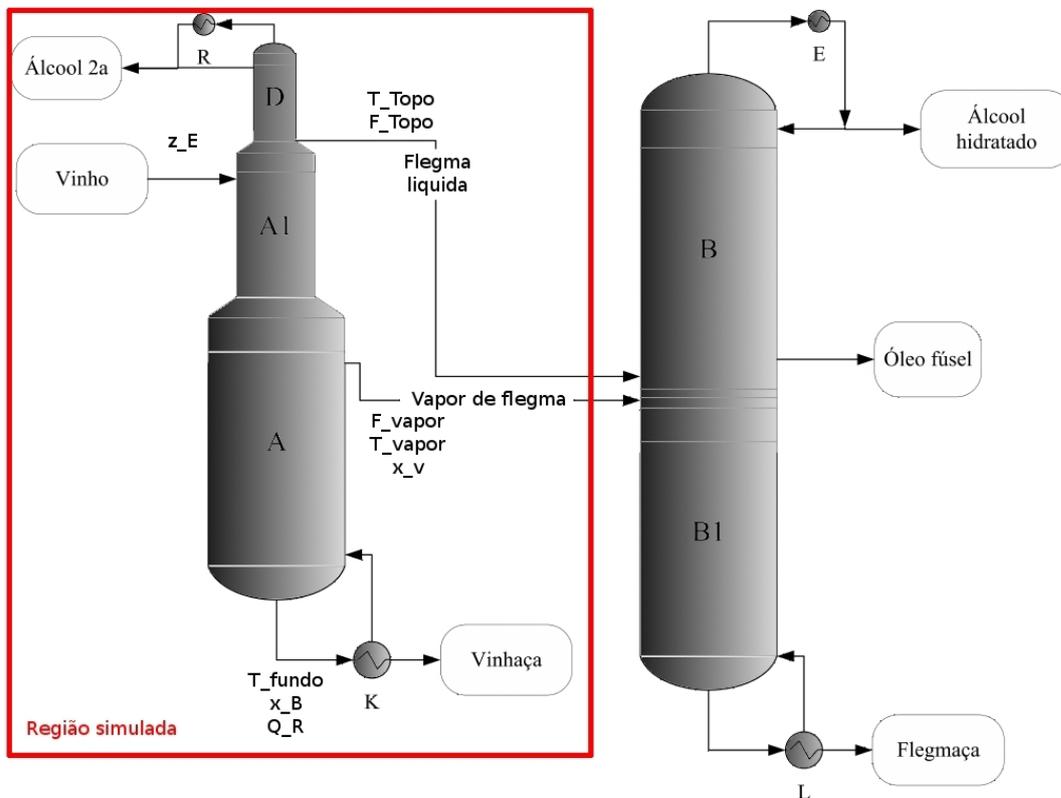
Tabela 15 – Principais dados utilizados na simulação do trem de colunas de destilação.

Dado	Valor
Recuperação de etanol no vapor de flegma	76%
N° de pratos	26
Alimentação	prato 1 (topo)
Retirada de vapor	prato 9
Pressão topo	136,3 kPa
Pressão fundo	152,5 kPa
Fração de etanol no vinho	0,074 (m/m)
Vazão vinho	100 kg/s
Vazão topo	3,66 kg/s
Vazão vapor	11,63 kg/s

Fonte: Reproduzido de DIAS, 2008.

Foram escolhidas como variáveis de entrada do interpolador a fração molar

Figura 13 – Imagem esquemática do trem de colunas de destilação empregada na purificação do etanol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

de etanol na corrente de entrada (z_E), a vazão de vapor no topo da coluna (F_{topo}) e a vazão de vapor na saída lateral da mesma (F_{vapor}). Como variáveis de saída temos as temperaturas no topo da coluna (T_{topo}), na saída lateral (T_{vapor}) e no fundo (T_{fundo}), o calor trocado no reator (Q_R), a fração molar de etanol no fundo da coluna (x_B) e a fração molar na saída lateral (x_v).

A distância entre os pontos da malha utilizada pelo interpolador pode apresentar influência na precisão das respostas. Para averiguar esta influência, duas malhas com tamanhos distintos foram criadas, denominadas Malha 1 e Malha 2, com 5 e 17 pontos, respectivamente. Ambas as malhas cobrem a mesma região no espaço das variáveis de entrada, de modo que a Malha 2 apresenta menores intervalos entre seus pontos. A Tabela 16 apresenta os pontos para as duas malhas utilizadas. Verifica-se que as duas malhas têm pontos coincidentes. Esse aspecto foi proposital e visa remover os efeitos do deslocamento da malha dentro da região estipulada na precisão da resposta. Dessa forma isola-se somente o efeito do tamanho das malhas.

Para analisar a qualidade das respostas obtidas, gerou-se um conjunto de

Tabela 16 – Principais dados utilizados na simulação do trem de colunas de destilação.

Malha 1 (5 pontos)			Malha 2 (17 pontos)		
F_{topo}	F_{vapor}	Z_E	F_{topo}	F_{vapor}	Z_E
9,31	2,93	0,059	9,31	2,93	0,059
-	-	-	9,60	3,02	0,061
-	-	-	9,89	3,11	0,063
-	-	-	10,18	3,20	0,065
10,47	3,29	0,066	10,47	3,29	0,066
-	-	-	10,76	3,38	0,068
-	-	-	11,05	3,47	0,070
-	-	-	11,34	3,57	0,072
11,63	3,66	0,074	11,63	3,66	0,074
-	-	-	11,92	3,75	0,076
-	-	-	12,22	3,84	0,077
-	-	-	12,51	3,93	0,079
12,80	4,02	0,081	12,80	4,02	0,081
-	-	-	13,09	4,11	0,083
-	-	-	13,38	4,21	0,085
-	-	-	13,67	4,30	0,087
13,96	4,39	0,088	13,96	4,39	0,088

Fonte: Elaborado pelo autor.

respostas obtidas pelo método rigoroso em diversos pontos da região de interpolação mas não coincidente com os pontos da malha, pois nesse caso a resposta seria idêntica. A Tabela 17 apresenta os pontos utilizados no teste.

Tabela 17 – Pontos escolhidos para a validação das respostas obtidas pelas malhas de interpolação.

	z_E	F_{topo}	F_{vapor}	T_{topo}	T_{vapor}	T_{fundo}	Q_R	x_B	x_V
1	0,060	3,04	9,82	374,7	375,7	384,6	2,9E+07	3,5E-03	0,44
2	0,060	3,04	13,60	374,7	377,9	385,0	3,7E+07	1,6E-07	0,34
3	0,060	3,59	12,72	374,7	377,8	385,0	3,6E+07	2,4E-07	0,35
4	0,067	3,86	13,60	374,2	377,4	385,0	3,8E+07	1,2E-07	0,36
5	0,069	3,04	11,85	374,1	375,2	385,0	3,2E+07	3,3E-05	0,46
6	0,069	3,31	13,60	374,1	376,8	385,0	3,6E+07	3,3E-07	0,39
7	0,069	3,59	11,85	374,1	375,7	385,0	3,3E+07	4,4E-06	0,44
8	0,076	3,31	9,82	373,6	374,5	383,2	2,8E+07	1,4E-02	0,49
9	0,082	3,04	9,82	373,2	374,2	382,5	2,7E+07	2,0E-02	0,50
10	0,082	3,59	13,72	373,2	674,2	385,0	3,3E+07	2,1E-04	0,50
11	0,082	4,05	10,98	373,2	374,1	384,0	3,1E+07	7,7E-03	0,50
12	0,082	4,05	13,60	373,2	375,4	385,0	3,6E+07	6,4E-07	0,45

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 18 apresenta os erros relativos e absolutos máximos obtidos pelas duas malhas. Observa-se que o maior erro obtido para as temperaturas foram de aproxima-

damente 0,16 K, inferior à precisão esperada para instrumentos de medida de temperatura de processos industriais. Assim, percebe-se que, para o caso das temperaturas, não há a necessidade de empregar a Malha 2 pois a Malha 1 já apresenta precisão suficiente. O mesmo é observado para as variáveis Q_R e x_V , para as quais os erros relativos e absolutos não apresentam melhora suficiente com a Malha 2 para justificar seu uso. Entretanto, a variável x_B não apresentou comportamento semelhante às demais. Para este caso as duas malhas apresentaram precisões bastante distintas, principalmente com relação aos erros relativos. Isso ocorre pois a variável x_B apresenta valores baixos, inferiores a $1,5 \times 10^{-02}$, e grandes variações dentro da região de interpolação, de até cinco ordens de grandeza. Assim, o interpolador multilinear falha ao tentar prever o comportamento dessa variável. Porém, não há uma real necessidade de prever o valor dessa variável com grande precisão, pois a variável x_B representa somente uma pequena perda na produção de etanol, não constituindo um poluente cuja concentração deve ser rigorosamente controlada. Dessa forma, não se justifica o uso da malha mais refinada para este caso, de modo que pôde-se optar pelo uso da malha com cinco pontos para o estudo realizado.

Tabela 18 – Erros relativos e absolutos máximos obtidos pelas duas malhas para cada variável resposta.

	Erros absolutos		Erros relativos	
	Malha 1	Malha 2	Malha 1	Malha 2
T_{topo}	4,01E-03	2,30E-03	1,07E-05 K	6,17E-06 K
T_{vapor}	1,61E-01	5,08E-02	4,30E-04 K	1,36E-04 K
T_{fundo}	1,42E-01	4,44E-02	3,70E-04 K	1,15E-04 K
Q_R	7,24E+04	1,57E+04	2,28E-03 W	4,75E-04 W
x_V	1,05E-03	3,26E-04	1,51E-02	3,75E-03
x_B	7,01E-03	1,88E-03	1,12E+02	3,45E+00

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Estudo da robustez da ferramenta na otimização da planta de produção de etanol

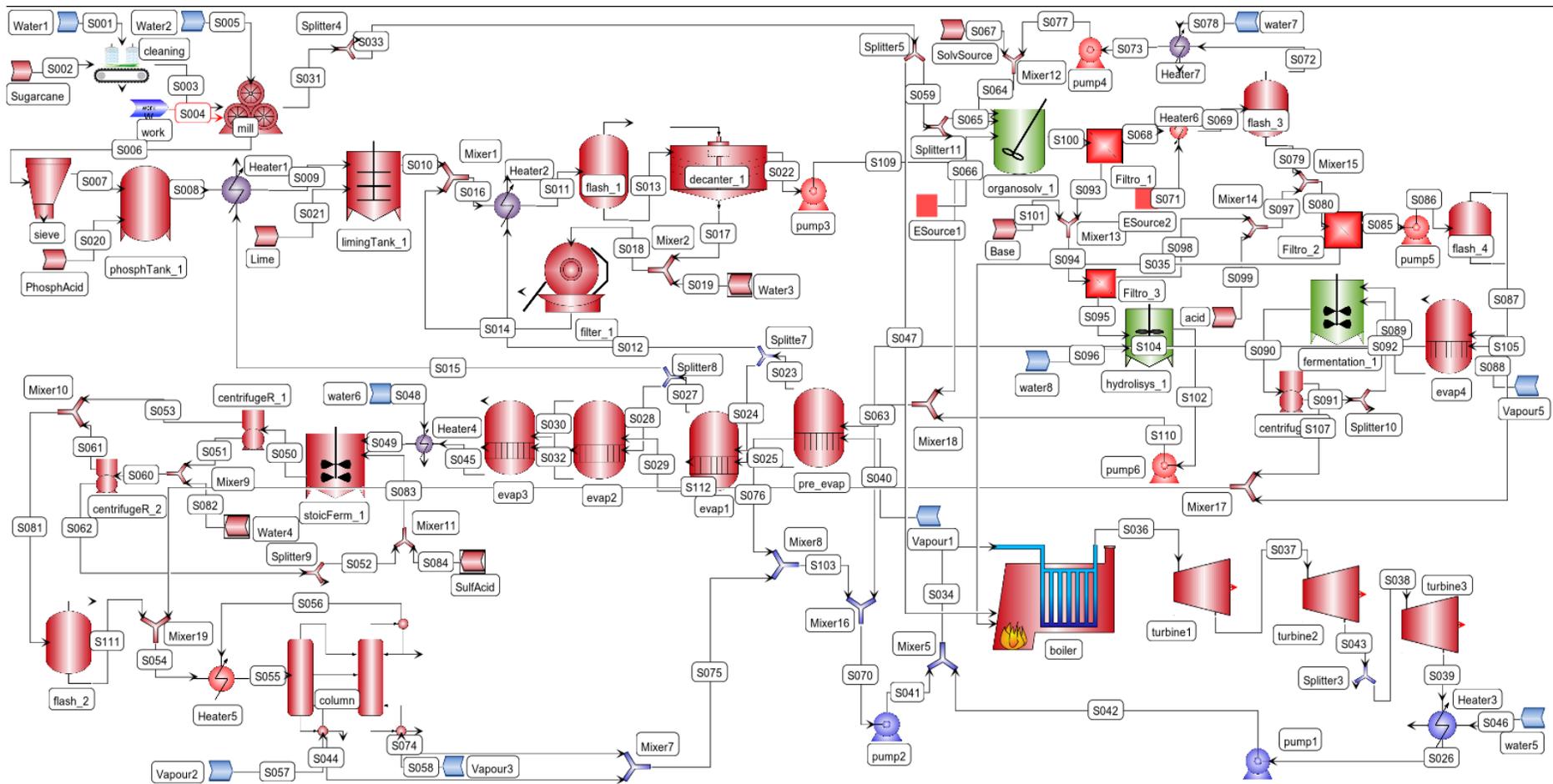
Com o intuito de testar a capacidade do otimizador de encontrar o ótimo de um problema complexo de engenharia, propôs-se uma função objetivo econômica para o caso da biorrefinaria empregando *organosolv* como pré-tratamento (4.1.11). Nesta etapa, o interesse não estava nos resultados econômicos obtidos, mas na capacidade do algoritmo de otimização de encontrar o ponto de ótimo, conciliando as restrições impostas. Com esse intuito, simulou-se uma planta de produção de etanol de primeira e segunda geração com uma alimentação de cana-de-açúcar de 500 ton/h.

Quatro estudos de caso foram criados e comparados com relação às suas funções objetivo e outros parâmetros importantes de processo, como o consumo de vapor e produção de excedente de energia elétrica. A Tabela 2 apresenta a descrição dos quatro estudos de caso citados. O Caso 1 não requer nenhum tipo de otimização e serviu de comparação para os demais casos. O Caso 2 traz a informação da quantidade de bagaço necessário para atender à demanda de vapor do processo de produção de etanol de primeira geração. Esse valor foi obtido ao otimizar a quantidade de bagaço vendido. As condições operacionais para os Casos 3 e 4 foram obtidas pela maximização da função objetivo representando o fluxo de caixa da biorrefinaria (eq. 5.1), levando em consideração os preços das matérias-primas e produtos envolvidos. Nesta função objetivo não foram considerados os investimentos necessários para a construção da biorrefinaria nem os custos de operação da mesma. Também não foram considerados os custos constantes, envolvendo as matérias-primas utilizadas na etapa de tratamento químico do caldo. A Figura 14 apresenta o fluxograma completo para o Caso 4. As otimizações foram realizadas utilizando o algoritmo PSO empregando 20 partículas por 20 iterações e com os parâmetros de aprendizado cognitivo e social (c_1 e c_2) iguais a dois.

$$\begin{aligned} \phi = & \text{vazão de etanol(kg/h)} \times \$1 + \text{Excedente de energia elétrica(MWh/h)} \times \$2 \\ & + \text{Bagaço vendido(kg/h)} \times \$3 + \text{Excedente de levedura(kg/h)} \times \$4 \\ & - \text{Enzimas(kg/h)} \times \$5 - \text{Cana-de-açúcar(kg/h)} \times \$6 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Na equação 5.1, $\$1$, $\$2$, $\$3$ e $\$4$ são os preços unitários para os produtos: etanol, energia elétrica, bagaço e levedura, respectivamente; enquanto $\$5$ e $\$6$ são os preços das matérias-primas: enzimas e cana-de-açúcar, respectivamente. A Tabela 19 apresenta os preços utilizados nas simulações e otimizações. Estes preços são hipotéticos, não representando uma condição real de mercado. Eles foram exagerados propositadamente, de modo a garantir que a produção de etanol de segunda geração fosse economicamente viável para os Casos 3 e 4. Por este motivo, foi necessário utilizar dois preços distintos para as enzimas e a energia elétrica, de modo a atender, em ambos os casos, o requerimento proposto.

Figura 14 – Fluxograma completo da biorrefinaria no EMSO para o Caso 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 2 – Estudos de caso considerados no trabalho.

Estudo de caso	Cenário
Caso 1 (caso base)	Produção de etanol de primeira geração, todo bagaço é queimado.
Caso 2	Produção de etanol de primeira geração, somente o bagaço necessário para atender a demanda de vapor da planta é queimado, o restante é vendido.
Caso 3	Produção de etanol de primeira e segunda geração, sem considerar a utilização da fração de pentoses para produção de etanol 2G.
Caso 4	Produção de etanol de primeira e segunda geração, considerando o uso da fração de pentoses para produção de etanol 2G.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19 – Preços unitários das matérias-primas e produtos envolvidos na produção de bioetanol.

Matéria-prima ou produto	Valor
Etanol	1,50 USD/kg
Energia elétrica ^a	25,00 - 75,00 USD/MWh
Bagaço	20,00 USD/ton
Levedura	100,00 USD/ton
Enzimas ^b	0,60 - 1,20 USD/kg
Cana-de-açúcar	32,10 USD/ton

Fonte: Elaborado pelo autor.

^a Casos 3 e 4, respectivamente

^b Casos 4 e 3, respectivamente

Foram escolhidas duas variáveis de decisão para o problema de otimização, chamadas de “Splitter 1” e “Splitter 2”. Estas estão relacionadas com as variáveis de processo pelas equações 5.2 e 5.3.

$$\text{Splitter 1} = \frac{\text{Bagaço para caldeira}}{\text{Bagaço total}} \quad (5.2)$$

$$\text{Splitter 2} = \frac{\text{Bagaço para etanol 2G}}{\text{Excedente de bagaço}} \quad (5.3)$$

A Tabela 20 apresenta os valores para as variáveis de decisão para os Casos 2, 3 e 4 obtidos pelo algoritmo de otimização PSO. Pode-se observar ao comparar os Casos 3 e 4 com o Caso 2 que quando a produção de etanol de segunda geração é considerada, uma quantidade maior de bagaço deve ser enviado para a caldeira para suprir a nova demanda de vapor da biorrefinaria, sendo mais significativo quando a fermentação das pentoses é considerada.

Tabela 20 – Valores para as variáveis de decisão para os casos 2, 3 e 4.

Estudo de caso	Splitter 1	Splitter 2
Caso 2	0,702	0,000
Caso 3	0,728	1,000
Caso 4	0,893	1,000

Fonte: Elaborado pelo autor.

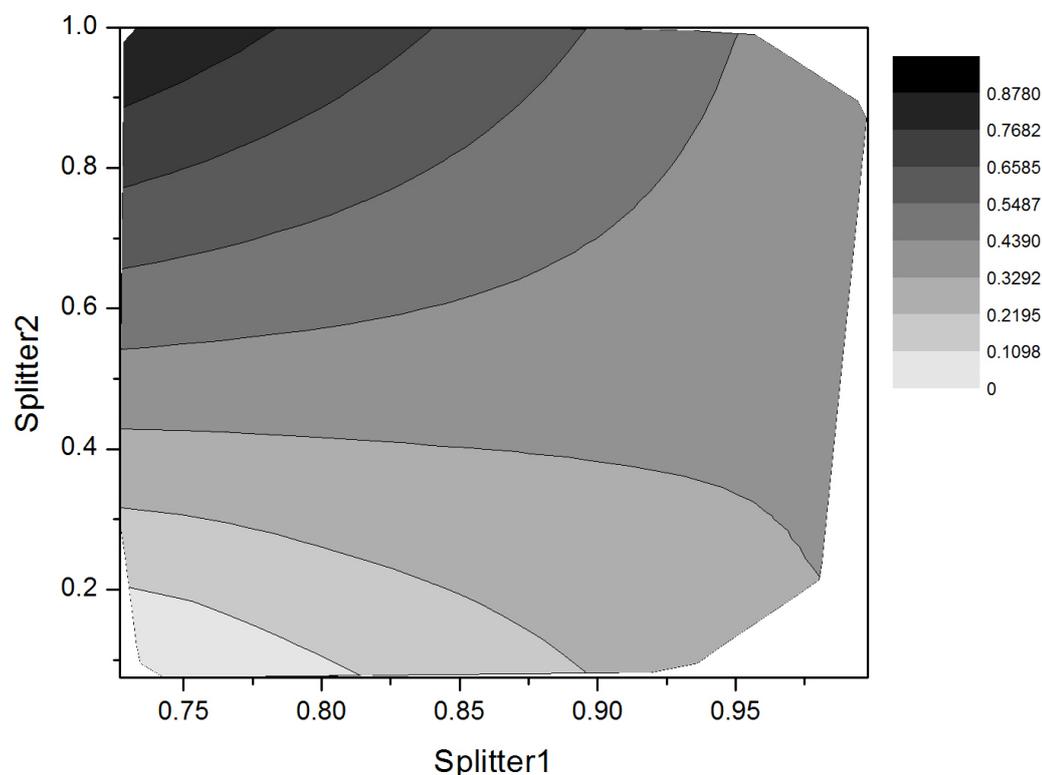
Foram guardados os valores das variáveis de escolha e da função objetivo para todas as partículas do PSO de modo a permitir a construção de curvas de nível para os Casos 3 e 4. Para facilitar a comparação entre os casos, a função objetivo foi normalizada segundo a equação 5.4. As Figuras 15 e 16 apresentam as curvas de nível para os Casos 3 e 4, respectivamente. A região branca no lado esquerdo superior da Figura 16 é uma região inactivável, na qual a fração de bagaço enviado para a caldeira é insuficiente para atender à demanda de vapor da biorrefinaria. A inclinação da curva que separa a região factível da inactivável sugere que a queima da lignina proveniente da etapa de produção de etanol de segunda geração não é suficiente para atender à demanda de vapor dessa etapa. A inclinação é menos visível para o Caso 3 (Figura 15), o que sugere que a etapa de concentração das pentoses tem um grande impacto na demanda energética da biorrefinaria.

$$\frac{\phi - \phi_{min}}{\phi_{max} - \phi_{min}} \quad (5.4)$$

O impacto da etapa de concentração das pentoses na demanda energética da biorrefinaria é confirmada pela comparação entre as demandas energéticas dos Casos 3 e 4 com o Caso 1, apresentada na Tabela 21. O Caso 3 apresentou um aumento de 25,2% na demanda de vapor, na comparação com o Caso 1, e teve um impacto ainda maior na produção de excedente de energia elétrica (-65,4%). A diminuição na produção de excedente de energia elétrica se deve ao consumo de energia elétrica pela etapa de produção de etanol de segunda geração. O aquecimento do tanque no qual realiza-se o pré-tratamento *organosolv* emprega energia elétrica, de modo que há um grande consumo nesta etapa. A inclusão da etapa de aproveitamento da fração de C5 (Caso 4) aumentou significativamente a demanda de vapor do processo, passando para 33,7% na comparação com o caso base. Entretanto, isso demandou a queima de uma fração maior de bagaço, o que gerou uma quantidade maior de vapor de alta pressão, e conseqüentemente aumentou a produção de excedente de energia elétrica. Por esse motivo, o excedente de energia elétrica não sofreu um decréscimo tão significativo para o Caso 4, ficando em -31,0%.

A Tabela 22 apresenta a fração de energia elétrica produzida em cada tur-

Figura 15 – Curva de nível da função objetivo adimensionalizada para o caso 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

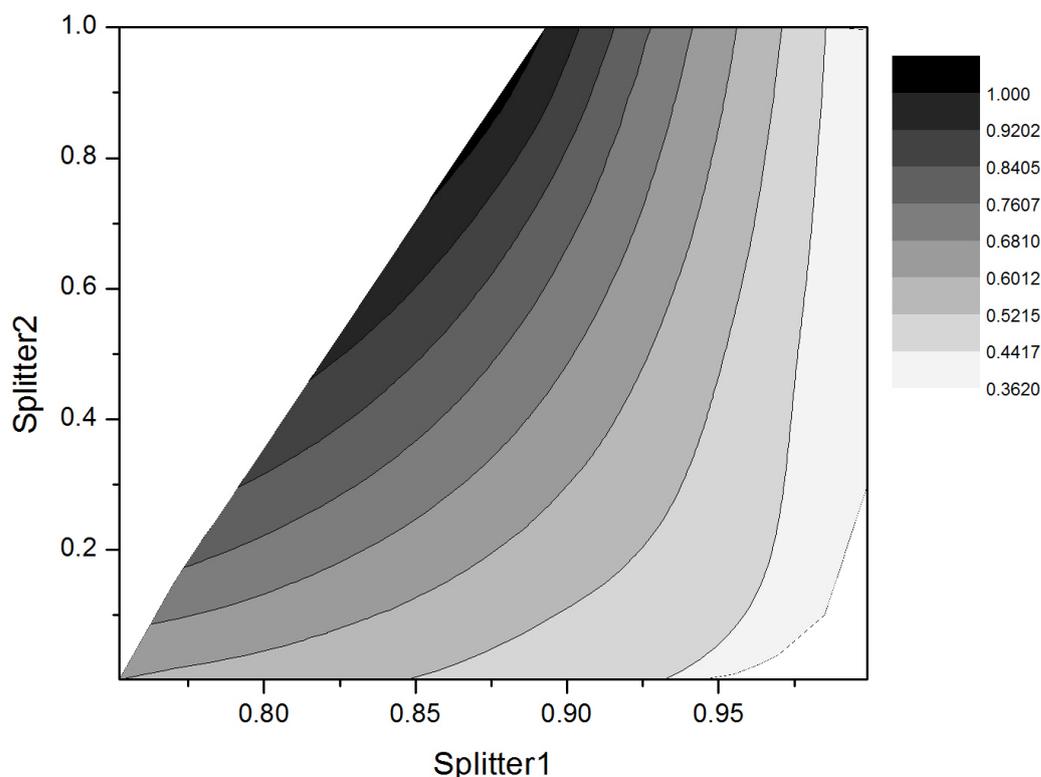
Tabela 21 – Demanda de vapor do processo e excedente de energia elétrica produzida para os Casos 2, 3 e 4, comparados ao Caso 1.

Estudo de caso	Demanda de vapor	excedente de energia
Caso 2	0,0%	-42,1%
Caso 3	25,2%	-65,4%
Caso 4	33,7%	-31,0%

Fonte: Elaborado pelo autor.

bina individual. Verifica-se que a turbina de condensação só atua na geração de energia elétrica para o Caso 1 pois para os demais casos somente o bagaço necessário para atender a demanda de vapor da biorrefinaria é queimado. Mesmo para o Caso 1 a turbina de condensação é responsável por uma fração pequena da energia elétrica produzida. Entretanto, seu valor está na sua capacidade de desacoplar a produção de energia elétrica da demanda de vapor da biorrefinaria, possibilitando a atuação desta como uma termoelétrica.

Figura 16 – Curva de nível da função objetivo adimensionalizada para o caso 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 22 – Porcentagem de energia elétrica produzida por cada turbina para os casos estudados.

Estudo de caso	Alta pressão	Média pressão	Condensação
Caso 1	41,6%	53,8%	4,6%
Caso 2	43,3%	56,7%	0,0%
Caso 3	43,7%	56,3%	0,0%
Caso 4	43,7%	56,3%	0,0%

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Estudo econômico da biorrefinaria

Um segundo estudo foi realizado comparando três diferentes pré-tratamentos em um cenário representativo do mercado brasileiro no período de setembro de 2011. A Tabela 23 apresenta os valores dos preços considerados para as matérias-primas e produtos envolvidos. Os três pré-tratamentos considerados foram: ácido fraco seguido de deslignificação com base; explosão a vapor; e *organosolv* seguido de deslignificação com base, como descrito na seção 4.1.11. Considerou-se também a utilização de 50% da palha presente no campo, equivalente a 70 kg/ton de cana (base seca), como combustível para a caldeira, de modo a aumentar a quantidade de bagaço disponível para produção de etanol

2G. Duas funções foram selecionadas para estudar o problema em questão: o fluxo de caixa da biorrefinaria, considerando as matérias-primas e produtos envolvidos (5.5), e a produção de etanol hidratado (5.6). Na função representando o fluxo de caixa da biorrefinaria não foram considerados os gastos com a compra da cana-de-açúcar e do transporte da palha dado que estes são valores constantes e não apresentarão influência no valor da função adimensionalizada.

Tabela 23 – Dados econômicos utilizados no estudo da influência do tipo de pré-tratamento na viabilidade econômica da biorrefinaria.

Matéria-prima / produto	Valor*
Etanol ^a	0,87 USD/kg
Energia elétrica ^b	58,39 USD/MWh
Enzimas	2,25 USD/kg
Ácido sulfúrico (98% m/m) ^d	90,00 USD/ton
Hidróxido de sódio (sólido) ^d	560,00 USD/ton

* Considerando uma relação 1,00 USD - 1,75 BRL (relativo ao mês de setembro/2011)

Fonte:

^a União da Indústria de Cana-de-açúcar - UNICA,

^b Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, 2011b

^c Preço médio na colheita 2011/2012 no estado de São Paulo, Brasil.

^d ALICE WEB,

$$\begin{aligned} \phi = & \text{vazão de etanol(kg/h)} \times \$1 + \text{excedente de energia elétrica(MWh/h)} \times \$2 \\ & - \text{enzimas(kg/h)} \times \$3 - \text{ácido sulfúrico(kg/h)} \times \$4 \\ & - \text{hidróxido de sódio(kg/h)} \times \$5 \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\phi = \text{vazão de etanol(kg/h)} \quad (5.6)$$

A Figura 17 apresenta a sensibilidade das duas funções consideradas (5.5, 5.6) para os três pré-tratamentos com relação a quantidade de bagaço desviado para a produção de etanol de segunda geração. Os valores apresentados na figura foram normalizados considerando os valores máximos e mínimos obtidos pelo conjunto dos três pré-tratamentos de modo a facilitar as comparações entre estes. A região da Figura 17 em que as curvas se tornam pontilhadas representa a região inefetiva, na qual a quantidade de bagaço queimado na caldeira não é suficiente para atender à demanda de vapor da biorrefinaria. Esses valores não têm significado físico visto que a demanda energética da biorrefinaria não é atendida. Cada pré-tratamento apresentou uma região inefetiva

distinta, dado que estes usam diferentes tecnologias e, desta forma, apresentam diferentes demandas energéticas. O mesmo ocorreu com os valores das funções consideradas, sendo que ambos os fenômenos podem ser atribuídos ao seguinte conjunto de fatores:

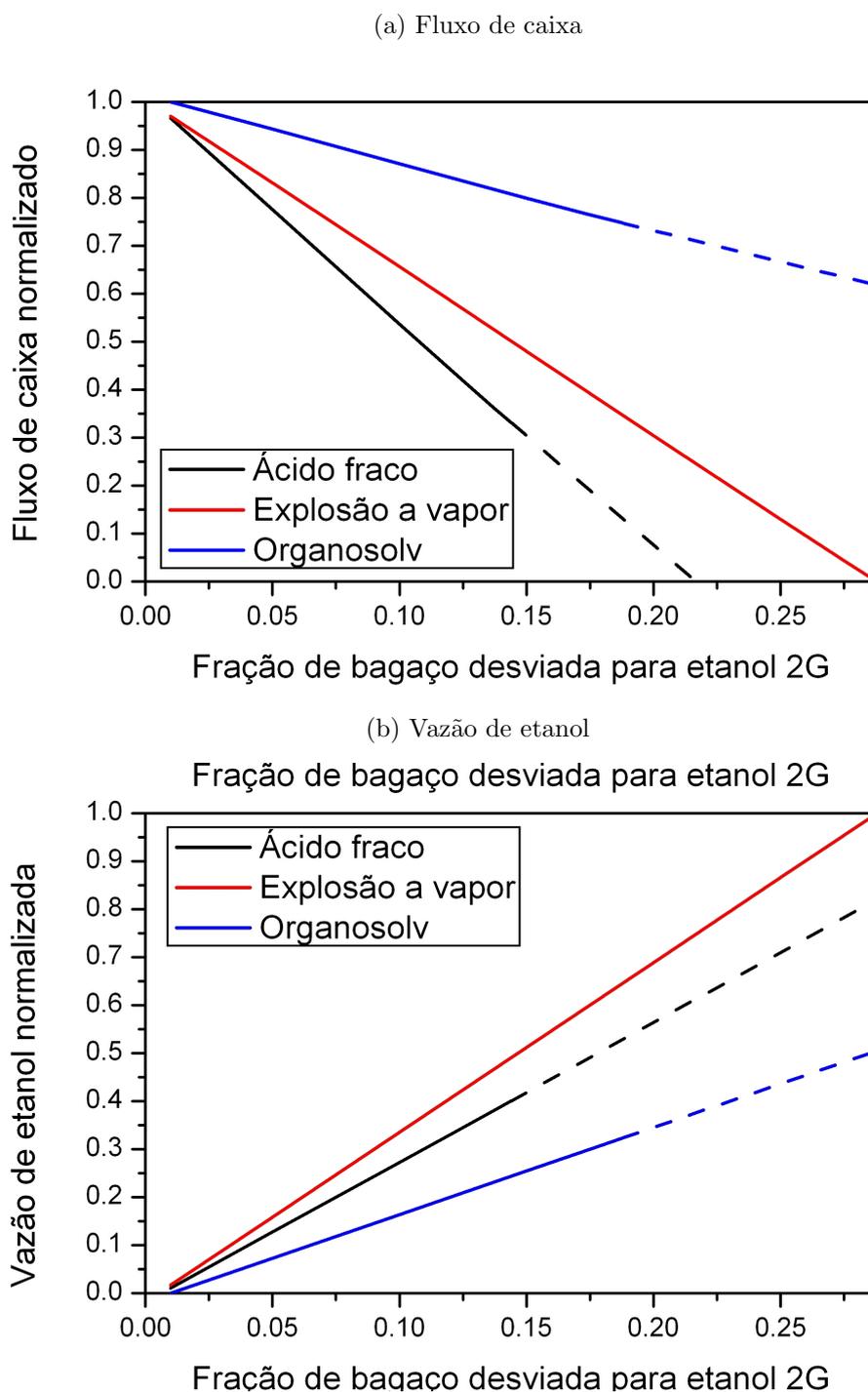
- A demanda de vapor da etapa de pré-tratamento do bagaço (aquecimento dos reatores, uso de vapor vivo na explosão a vapor, etc.);
- A quantidade e concentração das hexoses geradas na etapa de hidrólise da celulose;
- A quantidade e concentração de pentoses geradas a partir da hemicelulose;
- A quantidade e concentração de etanol produzido na etapa de fermentação das pentoses;
- A quantidade de lignina e celulose não hidrolisada que são enviadas para substituir parte do bagaço como combustível para a caldeira.

Pode-se observar na Figura 17 que o fluxo de caixa diminui à medida que a fração de bagaço desviado para a produção de etanol de segunda geração aumenta. Esse comportamento indica que, dada a opção de vender o excedente de energia elétrica para a rede, o etanol 2G se torna pouco interessante, do ponto de vista econômico, para o cenário considerado.

O pré-tratamento *organosolv* utiliza como solvente etanol obtido no próprio processo, de modo que o custo com matérias-primas nessa etapa é baixo. Além disso, parte do etanol utilizado é recuperado e retorna à etapa de pré-tratamento enquanto o restante segue com a lignina e serve de combustível para a caldeira, o que contribui para o aumento da produção de excedente de energia elétrica. Por esses motivos o pré-tratamento *organosolv* foi o que apresentou menor sensibilidade do fluxo de caixa perante modificações na fração de bagaço enviado para produção de etanol 2G, visto que a produção de energia elétrica não sofreu um decréscimo tão acentuado quanto nos outros casos. O mesmo pode ser observado para a produção de etanol o que pode ser atribuído ao consumo de etanol, visto que o solvente não é completamente recuperado.

O pré-tratamento com explosão a vapor não usa nenhum tipo de matéria-prima extra porém não remove efetivamente a lignina presente no bagaço. Desta forma esse pré-tratamento demanda uma quantidade maior de enzimas no reator de hidrólise, aumentando os custos de produção. Em contrapartida, a baixa demanda energética desse pré-tratamento, se comparado aos demais, o torna mais flexível, viabilizando o desvio de

Figura 17 – Fluxo de caixa (a) e a produção de etanol (b) em função da fração de bagaço desviado para a produção de etanol 2G para os três pré-tratamentos considerados



Fonte: Elaborado pelo autor.

frações maiores de bagaço para a produção de etanol 2G (Figura 17). Isso aliado ao fato de que esse pré-tratamento só emprega uma etapa, o que diminui as perdas de celulose e o confere a maior produção de etanol entre os casos estudados.

O pré-tratamento com ácido fraco seguido de designificação básica apre-

sentou o menor fluxo de caixa (Figura 17a). Esse comportamento se deve, em parte, aos gastos superiores com as matérias-primas empregadas no processo, aliado a uma elevação intermediária da produção de etanol, se comparado aos demais processos.

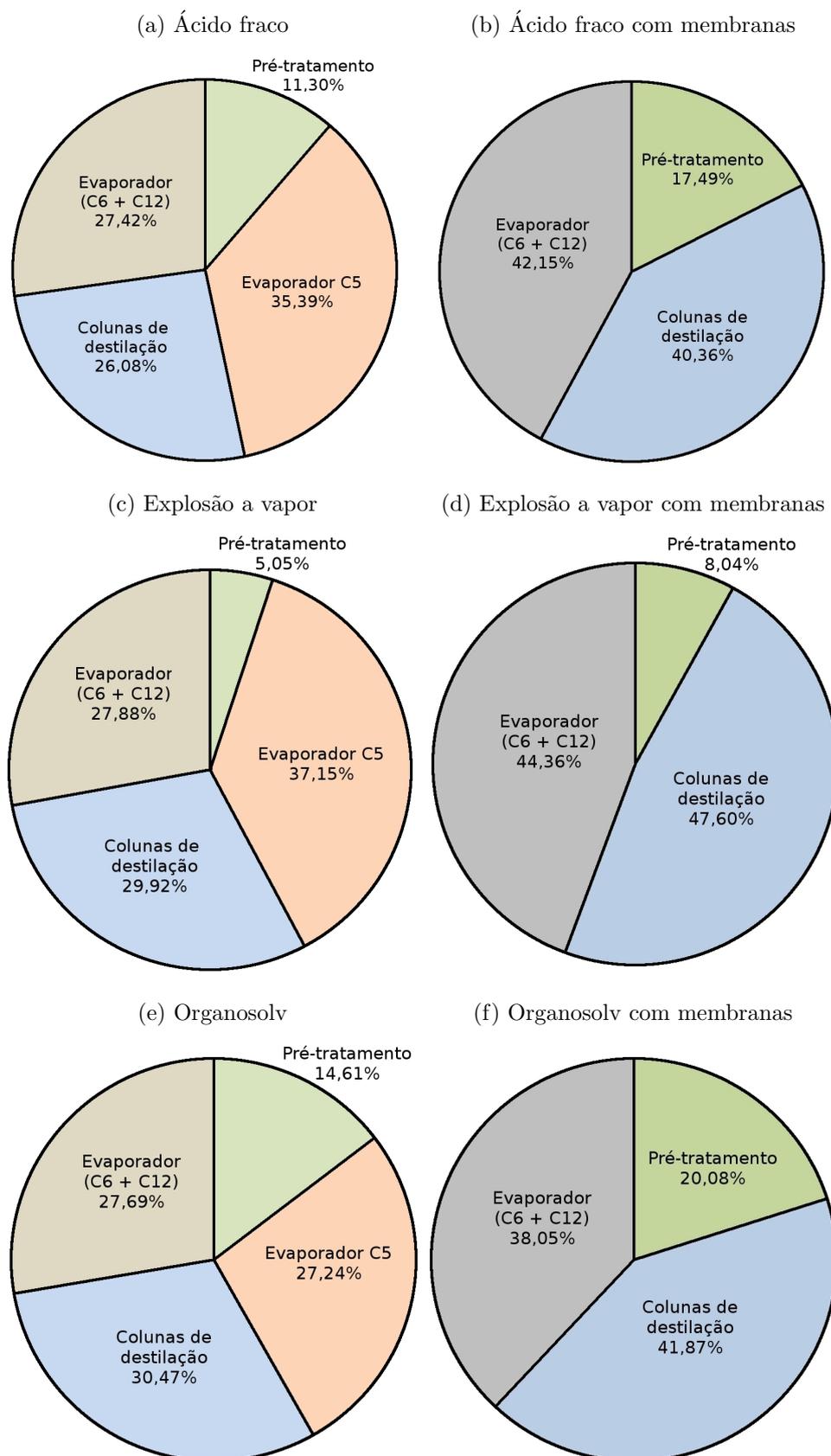
Pode-se notar que as curvas apresentadas na Figura 17 não tocam o eixo das ordenadas. Quando a fração de bagaço desviada para a produção de etanol 2G se aproxima de zero, o mesmo ocorre com todas as correntes envolvidas nessa etapa do processo, o que leva a um problema no método numérico durante as simulações.

A demanda de vapor de cada etapa da biorrefinaria foi calculada para os três pré-tratamentos. Verificou-se que a demanda de vapor da etapa de concentração das pentoses é bastante significativa, chegando a representar 37,15% do consumo total de vapor da planta. Vale ressaltar que não foi realizada a otimização energética da planta e que a etapa de concentração das pentoses é realizada em um evaporador com somente um efeito. Uma possibilidade para diminuir a demanda de vapor dessa etapa é o emprego de evaporadores de múltiplos efeitos. Entretanto, outra alternativa com maior impacto na demanda de vapor é o uso de sistema de ultra-filtração com membrana, o qual foi utilizado com o intuito de verificar se a demanda de vapor da etapa de concentração das pentoses é responsável pela baixa competitividade do etanol de segunda geração. A Figura 18 apresenta os gráficos com o consumo relativo de vapor para os três pré-tratamentos estudados empregando evaporadores e membranas na etapa de concentração das pentoses. Utilizou-se a condição de máxima produção de etanol para os gráficos empregando evaporadores (18a,18c e 18e), na qual somente é enviada para a caldeira a quantidade de bagaço necessária para atender à demanda de vapor da biorrefinaria. Para os casos empregando membranas (18b,18d e 18f), manteve-se a fração de bagaço utilizada nos casos anteriores.

O consumo de vapor na etapa de pré-tratamento do bagaço também se mostrou significativo. Essa etapa apresentou um consumo específico (kg de vapor / kg de bagaço) de 2,33 para o pré-tratamento com ácido fraco, 2,44 para o *organosolv* e 0,5 para o explosão a vapor.

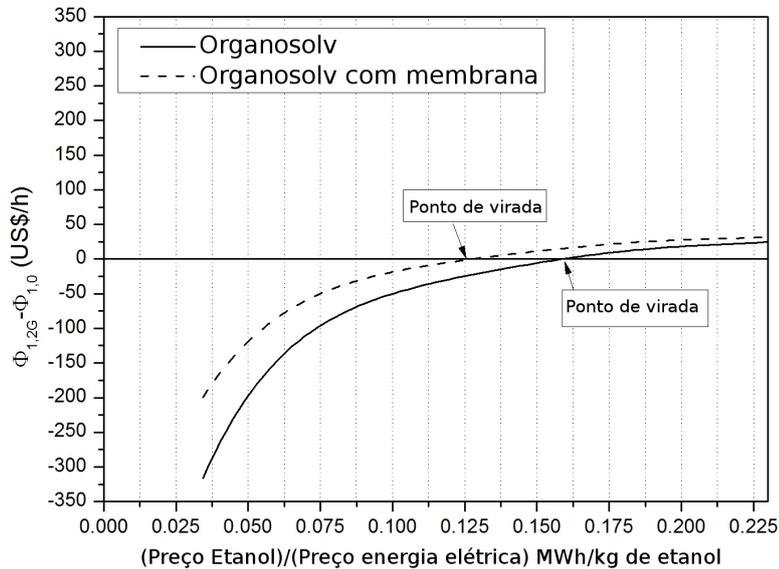
Dado que o *organosolv* foi o pré-tratamento que mais se aproximou da viabilidade, este foi escolhido para um estudo que visou verificar o efeito da relação entre os preços do etanol e da energia elétrica na viabilidade econômica do etanol de segunda geração. Para isso todos os demais preços das matérias-primas e produtos foram mantidos constantes e somente o valor de venda da energia elétrica teve seu valor variado. A Figura 19 apresenta os resultados obtidos para o *organosolv* empregando evaporadores e

Figura 18 – Consumo energético por setor para os três pré-tratamentos estudados, empregando evaporadores ou membranas na concentração das pentoses.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 – Diferença no fluxo de caixa causada pela produção de etanol de segunda geração ou excedente de energia elétrica em função da relação entre os preços do etanol e da energia elétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

membranas. O eixo das ordenadas na Figura 19 é a diferença entre o fluxo de caixa para uma fração pré-definida de bagaço sendo enviada para a produção de etanol de segunda geração ($\phi_{1,2G}$) e o fluxo de caixa quando todo o bagaço é queimado ($\phi_{1,0}$). Já o eixo das abscissas corresponde à relação entre o preço de venda do etanol e da energia elétrica. O ponto de virada apresentado na Figura 19 corresponde a um cenário no qual o fluxo de caixa obtido com a venda de etanol de segunda geração ou de energia elétrica são equivalentes. Para a direita desse ponto a produção de etanol de segunda geração implica um fluxo de caixa superior, enquanto o oposto ocorre à esquerda do ponto de virada.

Pode-se observar na Figura 19 que o uso de membranas desloca o ponto de virada para a esquerda, tornando a produção de etanol 2G viável para maiores valores para a energia elétrica. Porém a sensibilidade do ponto de virada com relação a essa mudança não é muito significativa. Observa-se também que as curvas apresentadas na Figura 19 possuem um comportamento assintótico. Tal comportamento se deve ao fato de que à medida que o preço da energia elétrica decresce este se torna menos significativo enquanto os demais termos da função $\phi_{1,2G} - \phi_{1,0}$ permanecem constantes, de modo que esta tende a esse valor constante. Um comportamento distinto seria observado se o preço do etanol fosse incrementado ao invés do preço da energia elétrica ser diminuído.

Da Figura 19 podemos concluir que um planta autônoma multipropósito, como a simulada no presente trabalho, apresentaria um comportamento “bang-bang”, dependendo principalmente da relação entre os preços do etanol e da energia elétrica. Assim, a decisão recairia sempre entre queimar todo o bagaço ou utilizar o máximo possível deste para a produção de etanol. Isso deixa claro a importância de uma planta flexível, que possa absorver ao menos em parte a volatilidade dos preços do etanol e da energia elétrica alterando a fração de bagaço desviada para um ou outro uso, de modo semelhante ao que é realizado com o caldo para o caso etanol/açúcar.

É importante ressaltar que a otimização energética da planta não foi realizada nesse estágio da simulação. Uma análise pinch, por exemplo, poderia beneficiar o fluxo de caixa da biorrefinaria, permitindo um melhor aproveitamento do bagaço. Aqui, assumiu-se que o aumento da eficiência energética da biorrefinaria ocorreria de uma forma relativamente homogênea, distribuindo-se por todas as etapas do processo. Assim, se a decisão obtida indica que todo o bagaço deve ser queimado ou que o máximo de bagaço possível deve ser enviado para a produção de etanol de segunda geração, a integração energética aumentaria o fluxo de caixa para os dois casos, mas não alteraria a decisão.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

Dentre os problemas enfrentados durante a simulação da biorrefinaria, o mais importante se refere à convergência do trem de colunas de destilação. De fato, as colunas de destilação geralmente apresentam problemas de convergência no estado estacionário em simuladores baseados em equações, decorrentes da não-linearidade de seus modelos. A contribuição do trabalho foi propor a utilização de um interpolador multilinear em substituição ao modelo da coluna. Esta abordagem se mostra interessante quando são conhecidos os limites para os valores das variáveis de entrada. Ademais, o método só deve ser considerado quando o número de variáveis é pequeno, visto que o número de pontos da tabela de inspeção cresce exponencialmente com o número de variáveis.

A otimização da biorrefinaria foi realizada, mostrando a capacidade do PSO de encontrar a configuração ótima para o uso do bagaço apesar da não-linearidade do sistema, a qual foi confirmada pelas curvas de nível da função objetivo. O estudo das variáveis do sistema para os casos ótimos evidenciou o impacto da produção de etanol de segunda geração na demanda energética da biorrefinaria. Tal demanda é ainda maior quando se considera o aproveitamento das pentoses, sendo a etapa de concentração destas a principal responsável pelo aumento. Vale ressaltar que não foi realizada a otimização energética da biorrefinaria, pois estava fora do escopo deste trabalho. Destacou-se também a importância da turbina de condensação no arranjo estudado. Embora esta não contribua em grande parte para a produção de energia elétrica, sua importância reside em desacoplar esta produção da demanda de vapor da biorrefinaria.

O estudo econômico da viabilidade da biorrefinaria frente às alterações no

preço da energia elétrica mostrou que, apesar na não-linearidade do sistema, esta apresentaria um comportamento “bang-bang”. Desta forma, a decisão recairia entre queimar todo o bagaço ou hidrolisar o máximo possível deste. Logo, indica-se a necessidade de uma biorrefinaria multipropósito, que seja capaz de absorver a volatilidade do mercado com alterações em suas variáveis. Todavia, para o cenário atual (setembro/2011) a produção de etanol de segunda geração não se mostrou viável perante a opção de produzir energia elétrica. Assim, os resultados indicam a necessidade de subsídios governamentais, ao menos na fase inicial de desenvolvimento da tecnologia, a fim de viabilizar sua implementação. A viabilidade econômica do etanol de segunda geração também pode ser obtida se a tendência de decréscimo no preço de venda da energia elétrica observado nos últimos anos continuar.

6.2 Sugestões de trabalhos futuros

Alguns aspectos do problema envolvendo a biorrefinaria não puderam ser estudados por estarem fora do escopo deste trabalho. Entretanto, estes aspectos são dignos de futuras investigações e ficam como sugestão para trabalhos futuros. São eles:

- A análise econômica da biorrefinaria, envolvendo os preços de equipamentos e operação, para melhor compreensão do tempo de retorno dos investimentos necessários para a produção de etanol de segunda geração e de excedente de energia elétrica.
- A simulação da biorrefinaria no transiente para melhor acomodar os processos de natureza inerentemente transiente, como o caso da etapa de fermentação da sacarose e hexoses, de pré-tratamento do bagaço, da hidrólise da celulose e da fermentação das pentoses.
- Outros equipamentos podem merecer uma representação fenomenológica, como o trem de colunas de destilação cujo modelo poderá ser mais facilmente incorporado nas simulações uma vez que estas sejam realizadas no transiente.
- A integração energética do processo também é de grande interesse uma vez que permite maior flexibilização da fração de bagaço desviado para a produção de etanol 2G.
- O estudo do impacto ambiental da produção de etanol 2G também merece atenção uma vez que pode indicar o maior interesse ambiental da produção de etanol de segunda geração sobre a produção de excedente de energia elétrica.

-
- Novas rotas para a produção de etanol de segunda geração merecem maior atenção podendo ser implementadas na ferramenta para estudo de sua viabilidade econômica.
 - Ampliação da biorrefinaria com a adição de novas rotas para o aproveitamento econômico da hemicelulose e da lignina, auxiliando na implementação de uma su-croquímica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBOGBO, F.; COWARD-KELLY, G. Cellulosic ethanol production using the naturally occurring xylose-fermenting yeast, *Pichia stipitis*. *Biotechnology Letters*, v. 30, n. 9, p. 1515–1524, 2008.

Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. *Primeiro dia do leilão de reserva registra venda de energia de oito usinas de biomassa*. 2011. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: Set. 2011.

Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. *Primeiro Leilão de Energia A-3 do ano tem deságio médio de 26,6%*. 2011. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: Set. 2011.

ALICE WEB, M. *Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet*. Disponível em: <<http://aliceweb.mdic.gov.br>>. Acesso em: ago. 2011.

ANDRIC, P. et al. Reactor design for minimizing product inhibition during enzymatic lignocellulose hydrolysis: I. significance and mechanism of cellobiose and glucose inhibition on cellulolytic enzymes. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 3, p. 308–324, 2010.

ANDRIETTA, S. R. *Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua em escala Industrial*. 1994. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

ARAÚJO, E. C. C. *Evaporadores*. São Carlos: EdUFSCar, 2007. 87 p.

BADGER, P. C. Ethanol from cellulose: a general review. In: JANICK, J.; WHIPKEY, A. (Ed.). *Trends in new crops and new uses*. Alexandria: ASHS Press, 2002. p. 17–21.

BAI, F. W.; ANDERSON, W. A.; MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnology Advances*, v. 26, n. 1, p. 89–105, 2008.

BEM, A. J. D.; KOIKE, G. H. A.; PASSARINI, L. C. Modelagem e simulação para o processo industrial de fabricação de açúcar e álcool. *Minerva*, v. 3, n. 1, p. 33–46, 2003.

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E. Retrospective on optimization. *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, n. 8, p. 1169–1192, 2004.

BRAHMBHATT, M.; CANUTO, O.; VOSTROKNUTOVA, E. Natural resources and development strategy after the crisis. In: CANUTO, O.; GIUGALE, M. (Ed.). *The day after tomorrow: a handbook on the future of economic policy in the developing world*. Washington: The World Bank, 2010. cap. 5, p. 101.

- Brasil - Ministério de Minas e Energia. *Resolução ANP n. 7, de 9.2.2011*. Brasília, 07 dez. 2005. Diário Oficial da Nação.
- CAMARGO, C. A. et al. *Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool: manual de recomendações*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1990. 796 p.
- CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, Ó. J. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2415–2457, 2007.
- CARLI, C. M. *Hidrólise e fermentação do bagaço de cana-de-açúcar em escala de bancada para produção de etanol 2G*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- CARVALHEIRA, M. A. S. *O sector sucroalcooleiro do Brasil: estudo de caso*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) — Instituto Superior de Agronomia, Technical University of Lisbon, 2009.
- CASTRO, A. J. A.; CASSIANO, D. A.; FERREIRA, N. L. Gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar: modelagem, análise e comparação com sistema real. *Exacta*, v. 7, n. 1, p. 39–47, 2009.
- Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA. 2011. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/etanol>>. Acesso em: Set. 2011.
- CHANDRAKANT, P.; BISARIA, V. Application of a compatible xylose isomerase in simultaneous bioconversion of glucose and xylose to ethanol. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 5, n. 1, p. 32–39, 2000.
- CHU, B.; LEE, H. Genetic improvement of *Saccharomyces cerevisiae* for xylose fermentation. *Biotechnology advances*, v. 25, n. 5, p. 425–441, 2007.
- DIAS, M. O. S. *Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.
- DIAS, M. O. S. et al. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 38, n. 8, p. 955–966, 2011.
- DIAS, M. O. S. et al. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. *Bioresource technology*, v. 103, n. 1, p. 152–161, 2012.
- DRUMMOND, A. R. F.; DRUMMOND, I. W. Pyrolysis of sugar cane bagasse in a wire-mesh reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 4, p. 1263–1268, 1996.
- EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. *Optimization of chemical processes*. New York: McGraw-Hill, 2001.

- FONSECA, G. C. et al. Modelagem e simulação da etapa de fermentação no simulador de processos emso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, COBEQ, 18.; CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, CBTERMO, 5.; ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, EBA, 8. *Anais...* Foz do Iguaçu, PR: ABEQ, 2010. p. 2859–2868.
- FORAMIGLIO, F. et al. Modelagem e simulação das operações de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar utilizando software EMSO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. *Anais...* Foz do Iguaçu, 2010. v. 18, p. 1039–1048.
- FREITAS, L.; KANEKO, S. Ethanol demand under the flex-fuel technology regime in Brazil. *Energy Economics*, v. 33, n. 6, p. 1146–1154, 2011.
- GARCIA-PEREZ, M. et al. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. *Fuel*, v. 80, n. 9, p. 1245–1258, 2001.
- GOUVÊIA, V. L. R. *Modelagem Dinâmica de bioprocessos por modelos híbridos*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- HAUPT, R. L.; HAUPT, S. E. *Practical genetic algorithms*. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 1998.
- HOSSAIN, S. et al. Upgrading of animal feed by solid state fermentation by pleurotus sajor-caju. *European Journal of Applied Sciences*, v. 1, n. 4, p. 53–58, 2009.
- HUGO, T. J. *Pyrolysis of sugarcane bagasse*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) — University of Stellenbosch, 2010.
- JESUS, C. D. F. *Desenvolvimento de simulador dinâmico do processo de produção de açúcar cristal*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2000.
- JESUS, C. D. F. *Validação da simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização da produção de açúcar com dados obtidos em plantas industriais*. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. C. Particle swarm optimization. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS. *Proceedings...* Perth, Australia: IEEE, 1995. v. 4, p. 1942–1948.
- KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. Optimization by simulated annealing. *Science*, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.
- LEITE, R. C. C. *Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil*. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE, 2009. 538 p. p.
- LEIVA, P. et al. Medium-density particleboards from rice husks and soybean protein concentrate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, n. 2, p. 1301–1306, 2007.
- LOBATO, F. S. *Otimização multi-objetivo para o projeto de sistemas de engenharia*. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

- LYND, L. R. et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, v. 66, n. 3, p. 506, 2002.
- MANTELATTO, P. E. *Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2005.
- MARAFANTE, L. J. *Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar*. São Paulo: Ícone, 1993.
- MEDEIROS, J. *Enxame de partículas como ferramenta de otimização em problemas complexos de engenharia nuclear*. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- NAKATA, T.; MIYAFUJI, H.; SAKA, S. Ethanol production with β -xylosidase, xylose isomerase, and *Saccharomyces cerevisiae* from the hydrolysate of Japanese beech after hot-compressed water treatment. *Journal of Wood Science*, v. 55, n. 4, p. 289–294, 2009.
- NELLES, O. *Nonlinear system identification: from classical approaches to neural networks and fuzzy models*. New York: Springer Verlag, 2001.
- PAN, X. et al. Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 90, n. 4, p. 473–481, 2005.
- ROCHA, G. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, v. 35, n. 1, p. 274–279, 2011.
- ROCHA, J. D.; LUENGO, C. A.; SNAPE, C. E. The scope for generating bio-oils with relatively low oxygen contents via hydrolysis. *Organic Geochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1527–1534, 1999.
- RODRIGUES, R.; SOARES, R.; SECCHI, A. Teaching chemical reaction engineering using emso simulator. *Computer Applications in Engineering Education*, v. 18, n. 4, p. 607–618, 2010.
- SÃO PAULO (Estado). *Lei n. 11241, de 19 de setembro de 2002*. São Paulo, 2002.
- SANCHEZ, O.; CARDONA, C. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.
- SCHWAAB, M. et al. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6, p. 1542–1552, 2008.
- SEABRA, J. E. A. *Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil*. 2008. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, julho 2008.
- SHI, Y.; EBERHART, R. A modified particle swarm optimizer. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON EVOLUTIONARY COMPUTATION. *Proceedings...* Anchorage: IEEE, 1998. p. 69–73.

SILVA, J. et al. Ethanol production from xylose by *Pichia stipitis* nr1 y-7124 in a stirred tank bioreactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 1, p. 151–156, 2011.

SOARES, R. P. *Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

STORN, R.; PRICE, K. Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization*, v. 11, n. 4, p. 341–359, 1997.

SUGARTECH. *Sugar Engineers*. 2011. Disponível em: <<http://www.sugartech.co.za/index.php>>. Acesso em: Fev. 2011.

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

SZYMANSKI, M. E.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W. Anaerobic digestion of vinasse: energetic application of biogas and acquisition of credits of carbon—a case. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 4, p. 901–911, 2010.

TRELEA, I. C. The particle swarm optimization algorithm: convergence analysis and parameter selection. *Information Processing Letters*, v. 85, n. 6, p. 317–325, 2003.

União da Indústria de Cana-de-açúcar - UNICA. *União da Indústria de Cana-de-açúcar*. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: ago. 2011.

VOLPE, P. L. O. Estudo da fermentação alcoólica de soluções diluídas de diferentes açúcares utilizando microcalorimetria de fluxo. *Química Nova*, v. 20, n. 5, p. 528 – 534, 1997.

WALTER, A.; ENSINAS, A. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy*, v. 35, n. 2, p. 874–879, 2010.

WOLF, L. D. *Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de São Carlos, 2011.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components*. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 1996.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 45, n. 5, p. 651–671, 2004.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 1, p. 46–60, 2007.

ZANIN, G. et al. Brazilian bioethanol program. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 84, n. 1, p. 1147–1161, 2000.

ZHAO, C. et al. Xylose fermentation to biofuels (hydrogen and ethanol) by extreme thermophilic (70 °C) mixed culture. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 8, p. 3415–3422, 2010.

APÊNDICE A – MODELOS MATEMÁTICOS DA BIORREFINARIA

A.1 corrente mássica

A corrente mássica é a principal responsável pela conexão entre os diversos equipamentos envolvidos na biorrefinaria. As variáveis envolvidas são:

F Vazão mássica;

T Temperatura;

P Pressão;

h Entalpia;

Bx Fração de sólidos solúveis;

v Fração de vapor;

z_i Fração mássica do componente i ;

M_i Massa molar do componente i ;

Mw Massa molar média.

Cálculo da massa molar média:

$$M_w = \frac{1}{\sum \left(\frac{z_i}{M_i} \right)} \quad (\text{A.1})$$

Cálculo da fração de sólidos solúveis:

$$\begin{aligned} Bx = & z_{C_6H_{12}O_6} + z_{K_2O} + z_{C_5H_{10}O_5} + z_{KCl} + z_{H_3PO_4} + z_{Ca(OH)_2} + z_{C_3H_8O_3} + z_{C_{12}H_{22}O_{11}} \\ & + z_{C_4H_6O_4} + z_{C_2H_4O_2} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

A.2 Caixa-preta com duas entradas e duas saídas

As quatro correntes envolvidas foram denominadas in1 e in2, para as entradas e out1 e out2, para as saídas. As variáveis envolvidas são:

F_i Vazão mássica da corrente i;

z_i^j Fração mássica do componente j na corrente i;

$frac_j^i$ Fração do componente i da corrente j que segue para a corrente out1;

H_i Entalpia da corrente i;

T_i Temperatura da corrente i;

P_i Pressão da corrente i;

Bx_i Brix da corrente i.

Balanco de massa global:

$$F_{in1} + F_{in2} = F_{out1} + F_{out2} \quad (A.3)$$

Balanco de massa por componente:

$$F_{out1} \times z_{out1}^i = F_{in1} \times z_{in1}^i \times frac_{in1}^i + F_{in2} \times z_{in2}^i \times frac_{in2}^i \quad (A.4)$$

$$F_{out2} \times z_{out2}^i = F_{in1} \times z_{in1}^i \times (1 - frac_{in1}^i) + F_{in2} \times z_{in2}^i \times (1 - frac_{in2}^i) \quad (A.5)$$

Balanco de energia:

$$F_{in1} \times H_{in1} + F_{in2} \times H_{in2} = F_{out1} \times H_{out1} + F_{out2} \times H_{out2} \quad (A.6)$$

Soma das frações molares:

$$\sum_i^n z_{out1}^i = \sum_i^n z_{out2}^i \quad (A.7)$$

Equilíbrio mecânico:

$$P_{out1} = P_{out2} \quad (A.8)$$

$$P_{out1} = P_{in} \quad (A.9)$$

Equilíbrio térmico:

$$T_{out1} = T_{out2} \quad (A.10)$$

Cálculo da entalpia do caldo (JESUS, 2000):

$$H = 4.187 \times (1 - 0.6 \times Bx) \times T \quad (\text{A.11})$$

A.3 Evaporador

O modelo de evaporador descrito nessa seção foi baseado no enfoque de Araújo (2007). As variáveis envolvidas são:

F Vazão da corrente de alimentação do efeito;

V Vazão do vapor vegetal que deixa o efeito;

L Vazão do caldo concentrado que deixa o efeito;

S Vazão do vapor de aquecimento;

z_i^j Fração mássica do componente j na corrente i;

Q Calor trocado no efeito;

H_i Entalpia da corrente i;

U Coeficiente de troca térmica do efeito;

A Área de troca térmica do efeito;

T_i Temperatura da corrente i;

P_i Pressão da corrente i;

Tsat Temperatura de saturação da água na pressão do efeito;

BPE Elevação do ponto de ebulição devido à concentração do caldo.

Balanco de massa global:

$$F = V + L \quad (\text{A.12})$$

Balanco de massa por componente: para o caso da água

$$F \times z_F^{water} = L \times z_L^{water} + V \quad (\text{A.13})$$

para os demais componentes

$$F \times z_F^i = L \times z_L^i \quad (\text{A.14})$$

Balanco de energia:

$$F \times h_F + Q = V \times H_V + L \times h_L \quad (\text{A.15})$$

Calor requerido pelo efeito:

$$Q = S \times (H_S - h_S) \quad (\text{A.16})$$

Equação de transferência de calor:

$$Q = U \times A \times (T_S - T_L) \quad (\text{A.17})$$

Equilíbrio térmico:

$$T_V = T_L = T_{sat} + \text{BPE} \quad (\text{A.18})$$

Equilíbrio mecânico:

$$P_V = P_L \quad (\text{A.19})$$

Cálculo da elevação do ponto de ebulição (JESUS, 2004):

$$\text{BPE} = \frac{Bx \times (0.3 + Bx) \times (0.22 + 0.0078 \times T_{sat})}{0.355 \times (1.036 - Bx)} \quad (\text{A.20})$$