

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Pollyanna Ximenes Oliveira Bezerra

Produção de etanol celulósico e resíduo lignocelulósico a partir da palha da cana-de-açúcar: eficiência, aspectos de saúde e segurança e alternativas para agregar valor à rota de segunda geração.

Maceió
2019

Pollyanna Ximenes Oliveira Bezerra

Produção de etanol celulósico e resíduo lignocelulósico a partir da palha da cana-de-açúcar: eficiência, aspectos de saúde e segurança e alternativas para agregar valor à rota de segunda geração.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos químicos, biotecnológicos e catalíticos.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Co-orientadora: Prof. Dra. Sandra Helena Vieira de Carvalho

Maceió

2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

B574p Bezerra, Pollyanna Ximenes Oliveira.

Produção de etanol celulósico e resíduo lignocelulósico a partir da palha da cana-de-açúcar : eficiência, aspectos de saúde e segurança e alternativas para agregar valor à rota de segunda geração / Pollyanna Ximenes Oliveira Bezerra. – 2019.

97 f. : il.

Orientador: João Inácio Soletti.

Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 93-97.

1. Etanol. 2. Lignina. 3. Pirólise. 4. Biocarvão. 5. Óleos vegetais como combustível. 6. Estudo de Perigo e Operabilidade (Indústria química). I. Título.

CDU: 662.7

Pollyanna Ximenes Oliveira Bezerra

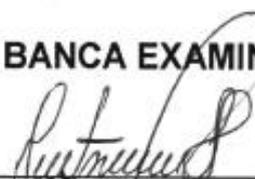
Produção de etanol celulósico e resíduo lignocelulósico a partir da palha da cana-de-açúcar: eficiência, aspectos de saúde e segurança e alternativas para agregar valor à rota de segunda geração.

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

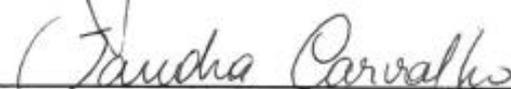
Aprovada em: Maceió, 22 de Março de 2019.

CTEC/UFAL

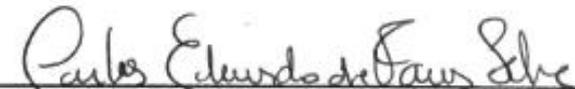
BANCA EXAMINADORA



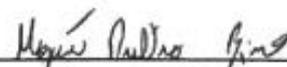
Prof. Dr. João Inácio Soletti (Orientador – PPGEQ/UFAL)



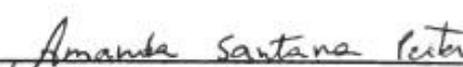
Prof. Dr. Sandra Helena Vieira de Carvalho (Coorientadora - PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva (CTEC/UFAL)



Prof. Dr. Mozart Daltro Bispo (PNPD/PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Amanda Santana Peiter (CECA/UFAL)

Dedico este trabalho:

A Lucas, meu marido.

À Beatriz, minha filha.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos recebidas, por sempre me mostrar o melhor caminho a seguir e por me dar saúde, forças, discernimento e coragem na realização de mais um sonho.

Aos meus pais, Roseana e Alencar, por tudo que fizeram por mim, por sempre colocar o estudo e a educação dos filhos em primeiro lugar, mesmo diante tantas dificuldades, por todo amor recebido e por toda proteção que sinto até hoje.

Ao meu marido, Lucas, meu grande companheiro e meu melhor amigo, por me incentivar e não me deixar desistir desse sonho, por tudo que estamos construindo juntos, por nossa família, por todo amor que sinto e por trazer leveza e bom humor para o meu dia-a-dia.

À Beatriz, minha filha, pelas borboletas na barriga, por ser minha inspiração, por despertar o melhor em mim e por me apresentar um amor impossível de explicar.

Às minhas irmãs, Érika, Karla e Roseline, e ao meu irmão, Diego, pela família linda que somos, pela união, pelo amor incondicional, pela cumplicidade, pelo exemplo, pelas lindas histórias compartilhadas e pelos conselhos.

Às sobrinhas e aos sobrinhos, Maíra, Cecília, Marina, Pedrinho, Luna, Ana Rosa, Mateus, Daniel e Davi, por me mostrarem, a cada encontro, o quanto a vida é linda, simples e divertida.

À Família Ximenes Bezerra, em especial à Dona Nadja e ao Seu Milton, por me receberem como uma filha, pelo acolhimento e pelos encontros familiares, sempre tão especiais.

Ao meu líder, Eduardo Carnaúba, pela relação líder-liderada amigável e transparente, construída ao longo dos 5 anos que trabalhamos juntos. Agradeço pela confiança depositada em mim e no meu trabalho.

Ao meu orientador, Professor Johnny, por sua paixão pela Engenharia Química que contagia todos os alunos. Particularmente, agradeço pelo carinho que recebo, por me motivar a cursar o Mestrado, por confiar em mim e no meu potencial.

À Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ/UFAL) por formar jovens profissionais e por propagar conhecimento.

Ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP/UFAL), pelas portas abertas desde os projetos de Iniciação Científica que desenvolvemos juntos durante a minha graduação em Engenharia Química.

Aos alunos, Bruno Kelvin e Lucas Vinícius, pela realização dos experimentos de pirólise e caracterização da lignina.

Aos amigos, pelas palavras de incentivo, por todo carinho que recebo e pelos momentos de diversão.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

“Eis o meu segredo: só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Atualmente, a tecnologia de segunda geração (2G) é a rota industrial que está sendo desenvolvida com potencial para suprir as demandas de biocombustíveis e de bioprodutos. A tecnologia estudada nesse trabalho é baseada no processamento da biomassa que não segue a rota alimentar para extração de açúcares e do resíduo lignocelulósico, sendo os açúcares destinados à produção de etanol celulósico e o resíduo utilizado como combustível em caldeiras de geração de vapor e energia elétrica. Porém, uma abordagem que considera o emprego desse resíduo lignocelulósico apenas para geração de vapor e energia é considerada como pequena diante das diversas oportunidades que esta matéria-prima apresenta. Assim, é preciso definir como este resíduo pode ser melhor aproveitado. Esse estudo teve três objetivos: 1) comparar, com os dados da literatura, os principais resultados obtidos em uma indústria de produção de etanol celulósico a partir da palha da cana-de-açúcar, considerando as eficiências dos processos: pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação; 2) caracterizar o resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar produzida em uma indústria de etanol celulósico e o biocarvão produzido através do experimento de pirólise desse resíduo, além de avaliar os efeitos dos parâmetros *temperatura final* de pirólise e *taxa de aquecimento* na eficiência dos produtos de pirólise; e 3) identificar os principais riscos de processo em área classificada de uma indústria de etanol 2G, do ponto de vista de saúde e segurança, através do “Estudo de Perigo e Operabilidade” (*HAZOP - Hazard and Operability Study*). Foi possível observar que, quando comparada com a literatura, a produção de etanol celulósico em escala industrial a partir da palha da cana-de-açúcar apresentou eficiências, global e por áreas, compatíveis com os diversos estudos relacionados à rota 2G, sendo possível produzir, aproximadamente, 200 litros de etanol celulósico por tonelada de biomassa processada. A caracterização química do resíduo lignocelulósico, realizada por Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier, mostrou um espectro compatível com a presença de hidroxilas fenólicas e alifáticas, cetonas, carbonilas, ácido p-cumárico, éter, anéis guaiacólicos, unidades sinapila e p-cumarila e compostos aromáticos. Considerando os parâmetros de pirólise *temperatura final* (500°C e 700°C) e *taxa de aquecimento* (5°C/min e 15°C/min), os resultados deste trabalho mostraram que o melhor rendimento para o bio-óleo (39%) foi obtido a 700°C e 15°C/minuto, quando comparado com temperaturas e taxas de aquecimentos menores (500°C e 5°C/minuto), sendo estas condições que resultaram no melhor rendimento de biocarvão (40,3%). Por fim, o estudo de *HAZOP* realizado mostrou que, mesmo para os sistemas mais críticos do processo (destilação do etanol dentro dos seus limites de explosividade), apenas 6,5% dos cenários foram considerados como “Risco moderado”, sendo os 93,5% restantes classificados como “Risco aceitável”. Desta forma, é possível concluir que: 1) a produção de etanol 2G a partir da palha da cana-de-açúcar em escala industrial mostrou potencial para seu desenvolvimento comercial; 2) altas temperaturas e taxas de aquecimento são necessárias para o melhor rendimento de bio-óleo; e 3) a produção de etanol de segunda geração, de acordo com os aspectos de saúde e segurança avaliados pelo *HAZOP*, é considerada segura. De qualquer forma, o investimento contínuo em pesquisa é essencial para a plena comercialização de etanol 2G e seus resíduos na próxima década.

Palavras-chave: Etanol; lignina; pirólise; biocarvão; bio-óleo; *HAZOP*.

ABSTRACT

Currently, second-generation technology (2G) is the industrial route that is being developed with the potential to couple the demand for biofuels and bioproducts. The technology studied in this work is based on non-food biomass processing for sugar and lignocellulosic residue extraction, with sugars being used for cellulosic ethanol production, and residue used as fuel in boilers for steam and electricity production. However, the use of lignocellulosic residue only for the generation of steam and energy is limited in the face of many opportunities that this feedstock presents. Thus, it is necessary to define how it can be better utilized. This study had three objectives: 1) to compare the main results obtained from the production of cellulosic ethanol using sugarcane straw on an industrial scale to the literature, taking into account the following processes: pre-treatment, enzymatic hydrolysis and fermentation steps; 2) to characterize the lignocellulosic residue from sugarcane straw, the biochar obtained from its pyrolysis and evaluate the effects of *final process temperature* and *heating rate* on the yield of pyrolysis products, and 3) to identify the main process risks in a classified area of a 2G ethanol industry using the Hazard and Operability (HAZOP) Study. When compared to the literature, the industrial scale production of cellulosic ethanol from sugarcane straw revealed a global and per area efficiency similar to several studies related to the 2G route, with production of 200 liters of cellulosic ethanol per ton of processed biomass. The chemical characterization of lignocellulosic residue, performed by Fourier Transform Infrared Spectrometry, showed a spectrum compatible with the presence of phenolic and aliphatic hydroxyls, ketones, carbonyls, p-coumaric acid, ether, guaiacyl rings, synapyl and p-coumaril units and aromatic compounds. When considering *temperature* (500°C and 700°C) and *heating rate* (5°C/min and 15°C/min), the best yield of bio-oil (39.0% w/w) was obtained at 700°C and 15°C/min, showing that higher temperatures and heating rates are necessary for bio-oil production, when compared to the lower temperatures (500°C) and heating rates (5°C/min) used for the best yield of biochar (40.3% w/w). Finally, the HAZOP study revealed that even for the most critical process system (distillation of ethanol within its limits of explosiveness), only 6.5% of the scenarios were considered as "Moderate risk", compared to 93.5% classified as "Acceptable risk". In conclusion: 1) the production of 2G ethanol from sugarcane straw in industrial scale has shown potential for their commercial development; 2) higher temperatures and heating rates are necessary for best yield of bio-oil; and 3) the production of 2G ethanol, considering healthy and safety according to HAZOP, is considered safe. Continued investment in research is essential if full commercialization of 2G ethanol and lignocellulosic residue is to be achieving within the next decade.

Keywords: Ethanol; lignin; pyrolysis; biochar; bio-oil; HAZOP.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Participação da indústria química na indústria de transformação. ...	16
Figura 2 – Evolução da balança comercial de produtos químicos de 1991 a 2017.....	17
Figura 3 – Fluxograma para produtos de matérias-primas à base de petróleo. ...	19
Figura 4 – Fluxograma para bioprodutos a partir do açúcar de matérias-primas lignocelulósicas.	20
Figura 5 – Diferentes cenários para aplicação da lignina, com o aumento de receita da produção de etanol de segunda geração.	21
Figura 6 – Celulose, hemicelulose e lignina da parede celular vegetal.....	24
Figura 7 – Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose.	25
Figura 8 – Estrutura de alguns componentes da hemicelulose.....	26
Figura 9 – Precusores primários da lignina.....	27
Figura 10 – Estrutura da lignina altamente polimerizada.	28
Figura 11 – Fluxograma de processo para produção de etanol 2G e resíduo lignocelulósico.	28
Figura 12 – Rotas de formação de inibidores através da degradação de carboidratos.....	30
Figura 13 – Estrutura do bagaço da cana-de-açúcar quando submetido à explosão a vapor.....	35
Figura 14 – Estrutura do bagaço da cana-de-açúcar quando submetido à auto-hidrólise.	37
Figura 15 – Principais tipos de inibidores e sua estrutura química.	42
Figura 16 – Redução das emissões dos gases de efeito estufa, sob a ótica do programa RFS.....	47
Figura 17 – Meta de volume destinado para combustíveis renováveis do programa RFS.....	47
Figura 18 – Principais processos realizados com o objetivo de valorizar a lignina.....	51
Figura 19 – Visão geral dos processos para converter a lignina em diferentes biocombustíveis.....	52

Figura 20 – Visão geral das metodologias de despolimerização da lignina de acordo com a temperatura, presença de oxidantes e pressão.	52
Figura 21 – Diferenças entre a cana-de-açúcar (à esquerda) e a cana-energia (à direita).	58
Figura 22 – Cana-energia (à esquerda) e cana-de-açúcar (à direita) após 90 dias de plantio.	58
Figura 23 – Critérios de aceitabilidade de riscos.	61
Figura 24 – Classificação dos riscos, principais controles e técnicas de análises de riscos.	61
Figura 25 – Planilha de <i>HAZOP</i>.	70
Figura 26 – Matriz de aceitabilidade do risco.	72
Figura 27 – Umidade da palha da cana-de-açúcar <i>in natura</i>.	74
Figura 28 – Eficiência da hidrólise enzimática após variação dos parâmetros de processo.	77
Figura 29 – Perfil de consumo de açúcares e de produção de etanol celulósico na fermentação de segunda geração.	78
Figura 30 – Correlação entre a eficiência da fermentação de etanol celulósico e a concentração de ácido láctico no final da fermentação.	79
Figura 31 – Eficiência por área e eficiência global do processo de produção de etanol celulósico.	80
Figura 32 – Espectro de FTIR do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar.	82
Figura 33 – Análise termogravimétrica do resíduo lignocelulósico.	83
Figura 34 – Análise calorimétrica diferencial de varredura do resíduo lignocelulósico.	83
Figura 35 – Espectro de FTIR do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar em contraste com o biocarvão.	86
Figura 36 – Matriz de risco gerado pelo <i>HAZOP</i> realizado em uma indústria de produção de etanol celulósico.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da matriz energética.	14
Tabela 2 – Composição química de biomassas lignocelulósicas com potencial para produção de etanol de segunda geração.	24
Tabela 3 – Eficiências de alguns processos de pré-tratamento biológico.	37
Tabela 4 – Tabela comparativa dos parâmetros do bio-óleo gerado pela pirólise da biomassa e pela pirólise da lignina.....	55
Tabela 5 – Tabela com dados comparativos entre a cana-de-açúcar e a cana-energia.....	58
Tabela 6 – Pré-tratamento: Parâmetros de controle, variáveis resposta e eficiência alcançada.	75
Tabela 7 – Grupos funcionais presentes no resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar obtidos por meio de FTIR.....	81
Tabela 8 – Dados e rendimentos obtidos pelo experimento de pirólise do resíduo lignocelulósico.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abiquim	Associação Brasileira de Indústria Química
<i>AFEX</i>	<i>Ammonia Fibre Explosion</i>
ATP	Adenosina trifosfato
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CBIO	Crédito de Descarbonização
<i>CBP</i>	<i>Consolidated Bioprocessing</i>
CD	Centro de Distribuição
CO ₂	Gás carbônico
C5	Açúcares de 5 carbonos
C6	Açúcares de 6 carbonos
2G	2ª Geração ou Segunda Geração
<i>DP</i>	<i>Degree of polymerization</i>
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<i>EPA</i>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	Gases de Efeito Estufa
<i>HAZOP</i>	<i>Hazard and Operability Study</i>
HCl	Ácido clorídrico
<i>HHF</i>	<i>Hybrid Hydrolysis and Fermentation</i>
HMF	Hidroximetilfurfural
HNO ₃	Ácido nítrico

H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
KOH	Hidróxido de potássio
<i>LHW</i>	<i>Liquid Hot Water</i>
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
PIB	Produto Interno Bruto
<i>PSM</i>	<i>Process Safety Management</i>
<i>RINs</i>	<i>Renewable Identification Numbers</i>
<i>RFS</i>	<i>Renewable Fuel Standard</i>
<i>RVO</i>	<i>Renewable Volume Obligation</i>
<i>SHF</i>	<i>Separate Hydrolysis and Fermentation</i>
<i>SSF</i>	<i>Simultaneous Saccharification and Fermentation</i>
vvm	Volume de ar em relação ao volume do meio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	21
1.1.1	Objetivo geral.....	21
1.1.2	Objetivos específicos	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Biomassa lignocelulósica	23
2.1.1	Celulose.....	25
2.1.2	Hemicelulose.....	25
2.1.3	Lignina	26
2.2	Processamento da biomassa lignocelulósica	28
2.2.1	Pré-tratamento	29
2.2.2	Hidrólise enzimática	38
2.2.3	Fermentação – Etanol de segunda geração.....	41
2.3	Agregando valor à rota de segunda geração	45
2.3.1	Incentivos governamentais.....	45
2.3.2	Aproveitamento de todo potencial da biomassa lignocelulósica através da pirólise da lignina.....	50
2.3.3	Cana-Energia.....	57
2.4	Aspectos de Saúde e Segurança	59
2.4.1	Conceito de risco e perigo.....	60
2.4.2	Estudo de Perigo e Operabilidade (<i>HAZOP – Hazard and Operability Study</i>) 62	
3	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	Métodos	64
3.1.1	Preparação da amostra da palha <i>in natura</i> e do pré-tratamento.....	64
3.1.2	Preparação da amostra da hidrólise enzimática e da fermentação	65
3.1.3	Hidrólise ácida para amostra sólida.....	65
3.1.4	Hidrólise ácida para amostra líquida	65
3.1.5	Determinação do teor de umidade.....	66
3.1.6	Determinação do teor de sólidos	66
3.1.7	Determinação do cálculo das eficiências	67

3.1.8	Análise termogravimétrica (<i>TGA</i>) com calorimetria diferencial de varredura (<i>DSC</i>)	67
3.1.9	Pirólise da lignina.....	67
3.1.10	Determinação do teor de cinzas	68
3.1.11	Determinação do teor de material volátil e do teor de carbono fixo	69
3.1.12	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>).....	69
3.1.13	Planejamento do Estudo de Perigo e Operabilidade (<i>HAZOP</i>)	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Caracterização da palha da cana-de-açúcar	73
4.2	Eficiências e sinergia entre as áreas: Pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação de etanol de segunda geração	74
4.2.1	Pré-tratamento	74
4.2.2	Hidrólise enzimática	75
4.2.3	Fermentação – Etanol de segunda geração.....	77
4.3	Alternativas para agregar valor à rota de segunda geração	80
4.3.1	Caracterização do resíduo lignocelulósico.....	80
4.3.2	Análise termogravimétrica (<i>TGA</i>) do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar com calorimetria diferencial de varredura (<i>DSC</i>)	82
4.3.3	Pirólise do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar.....	84
4.4	Estudo de Perigo e Operabilidade (<i>HAZOP</i>) realizado em indústria de produção de etanol celulósico	87
5	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

O domínio do fogo permitiu uma melhora significativa da vida humana sobre a terra. A força dos ventos possibilitou a descoberta de terras novas, como o Brasil. Na revolução industrial, a descoberta da energia térmica passou a mover os motores que impulsionaram o desenvolvimento da sociedade naquele período.

Após a revolução industrial, os combustíveis fósseis foram descobertos. A exploração do petróleo permitiu que chegássemos ao modo de vida que levamos hoje. No século XIX, os cientistas descobriram a energia elétrica. Ela mudou radicalmente a vida na terra. No século XX, a energia nuclear.

E quando se percebeu que as reservas de combustíveis fósseis são limitadas e a sua utilização causa problemas ao meio ambiente, o homem começou a buscar alternativas. Por trás desta busca, está a necessidade de superar a dependência energética do petróleo e reduzir as emissões dos gases que contribuem para o aquecimento da terra. Hoje as energias renováveis, obtidas de fontes naturais (e resíduos), são as alternativas energéticas do século XXI. Um caminho sem volta!

Porém, o cenário-base do Instituto Internacional de Economia relata que a demanda de energia projetada no mundo aumentará 1,7% ao ano de 2000 até 2030, e os combustíveis fósseis representarão 90% desse aumento, caso alterações na matriz energética não ocorram [1].

De acordo com o Plano Nacional de Agroenergia [2] do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a matriz energética mundial é majoritariamente representada por fontes de carbono fóssil, com participação total de 80%, sendo 36% de petróleo, 23% de carvão e 21% de gás natural, conforme mostra a Tabela 1.

No entanto, o Brasil se destaca pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética, o que é explicado por suas características naturais, como uma bacia hidrográfica com vários rios de planalto, importante para a produção de eletricidade (14%), e o fato de ser um país tropical, diferencial positivo para a produção de energia a partir de biomassa (23%) [2].

Tabela 1 – Composição da matriz energética.

Fonte	Mundo (%)	Brasil (%)
Petróleo	35,3	43,1
Carvão mineral	23,2	6,0

Fonte	Mundo (%)	Brasil (%)
Gás natural	21,1	7,5
Biomassa tradicional	9,5	8,5
Nuclear	6,5	1,8
Hidrelétrica	2,2	14,0
Biomassa moderna	1,7	23,0
Outras renováveis	0,5	0,1

Fonte: Embrapa, 2006-2011.

Outro cenário apresentado pelo Plano Nacional de Agroenergia [2] projeta que a demanda mundial por energia renovável crescerá 2,3% ao ano até 2030, crescimento este que estaria acima do crescimento médio da demanda geral de energia. Assim, as fontes renováveis têm potencial para atender o acréscimo da demanda de energia no mundo.

O maior desafio está na viabilidade econômica quando se fala em energia renovável. Investimento tecnológico, ganhos de escala, externalidade de mercado, diversificação de fontes e a necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa são parâmetros que influenciam positivamente neste aspecto.

Além da dependência energética do petróleo, outro aspecto que o Brasil precisa evoluir é a autossuficiência do setor químico industrial nacional. De acordo com o Relatório de Desempenho da Indústria Química [3], os produtos químicos representam a 3ª maior participação no PIB industrial, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Participação da indústria química na indústria de transformação.



Fonte: Abiquim, 2017. (Em % sobre o PIB industrial).

Ainda de acordo com o relatório da Abiquim [3], de 1992 a 1994, a indústria química ocupou a 1ª posição no *ranking* de participação no PIB industrial; de 1995 a 2004, ficou em 2º lugar; de 2005 a 2007, em 3º; de 2008 a 2013, em 4º; e em 2014, subiu novamente para a 3ª posição.

No entanto, a Figura 2 representa a situação a ser superada. Nesta, observa-se que as importações de produtos químicos excedem as exportações de forma significativa, gerando um déficit igual a US\$ 23,2 bilhões em 2017.

Figura 2 – Evolução da balança comercial de produtos químicos de 1991 a 2017.



Fonte: Abiquim, 2017. (Em US\$ bilhões).

Atualmente, a rota tecnológica que está sendo desenvolvida com potencial para suprir as demandas de energia renovável e o consumo nacional de produtos químicos é a tecnologia de segunda geração (2G). Essa tecnologia é baseada no processamento da biomassa, que não segue a rota alimentar (*non-food biomasses*), para extração de açúcares e da lignina.

A principal diferença em relação à tecnologia de primeira geração é que, na rota 2G, os açúcares não estão diretamente acessíveis, e devem ser obtidos através de fontes de celulose e hemicelulose, que estão envolvidas pela lignina. O processo de tornar esses açúcares acessíveis é realizado através de um pré-tratamento da biomassa, com posterior hidrólise, transformando a cadeia polimérica em monomérica. A partir daí, abre-se o leque para o aproveitamento de todo potencial da biomassa lignocelulósica.

Estudos estão sendo realizados para identificar os principais *building blocks* que podem ser produzidos por processos de conversão biológica e química da biomassa. Os *building blocks* são moléculas com múltiplos grupos funcionais que possuem o potencial de serem transformados em novas famílias de moléculas. Esses *building blocks* podem, então, ser convertidos em uma diversidade de bioprodutos de alto valor agregado [4].

Integrar a produção de bioprodutos de maior valor agregado em biorrefinarias melhora a rentabilidade e a produtividade global de todos os produtos. Esse aumento de rentabilidade torna a rota de segunda geração mais atraente para novas empresas, que investem em novas biorrefinarias.

A Figura 3 mostra que os produtos da indústria petroquímica são derivados, basicamente, de 9 químicos primários. Seguindo a rota de segunda geração, utilizando o açúcar da biomassa lignocelulósica como matéria-prima, observa-se o aumento da cadeia de valor através de 30 *building blocks*, com a possibilidade de se gerar vários produtos de elevado valor agregado, conforme ilustrado pela Figura 4.

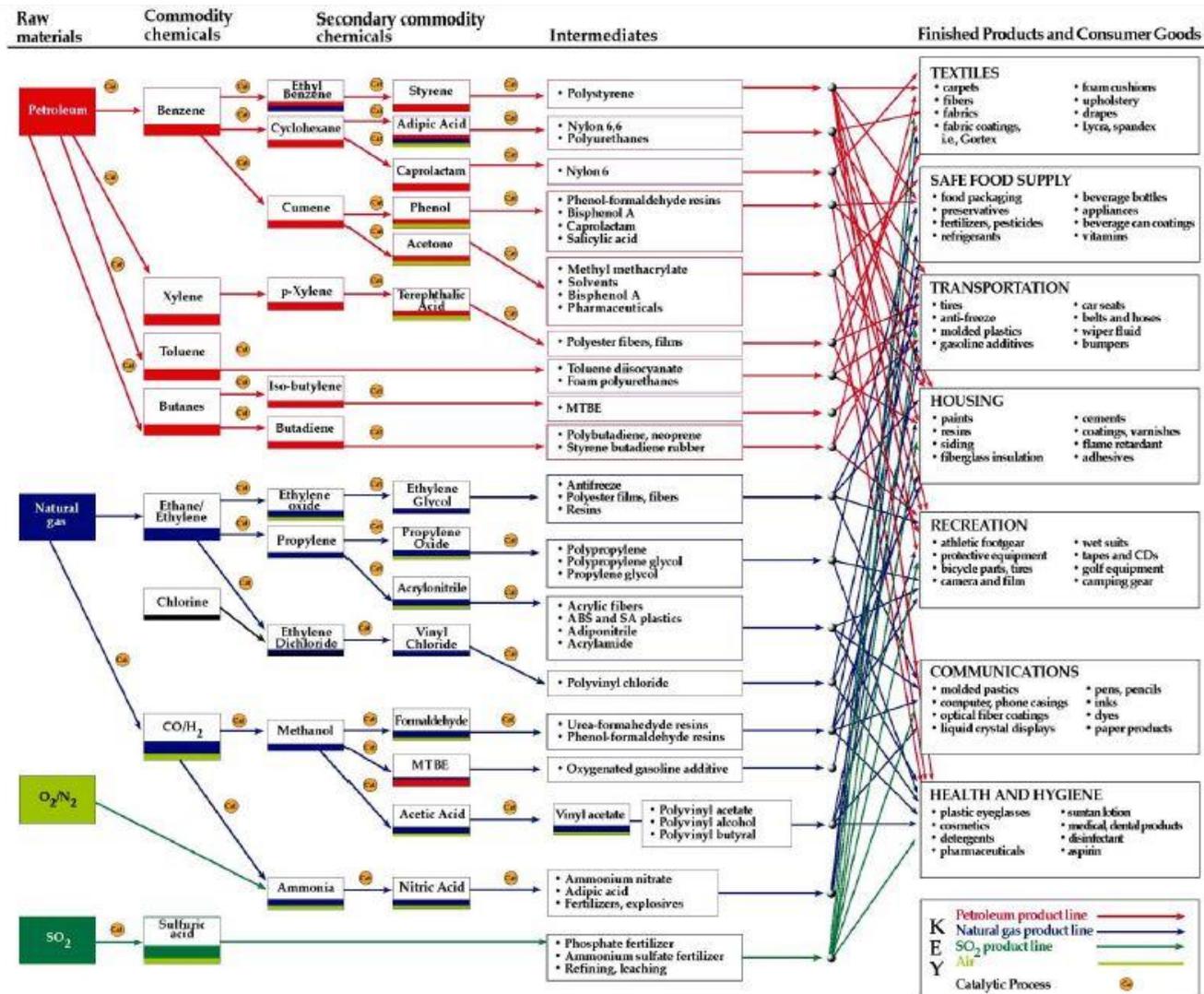
Além do açúcar presente na biomassa, a lignina é uma importante matéria-prima para produção de bioprodutos de alto valor agregado. As oportunidades que surgem da utilização da lignina se encaixam em três categorias [6]:

- Energia, combustível e gás de síntese;
- Macromoléculas;
- Aromáticos e monômeros diversos.

É preciso definir como a lignina pode ser melhor aproveitada. Uma abordagem que considera o emprego da lignina apenas para geração de energia é considerada como pequena diante das diversas oportunidades que esta matéria-prima apresenta, conforme apresenta a Figura 5.

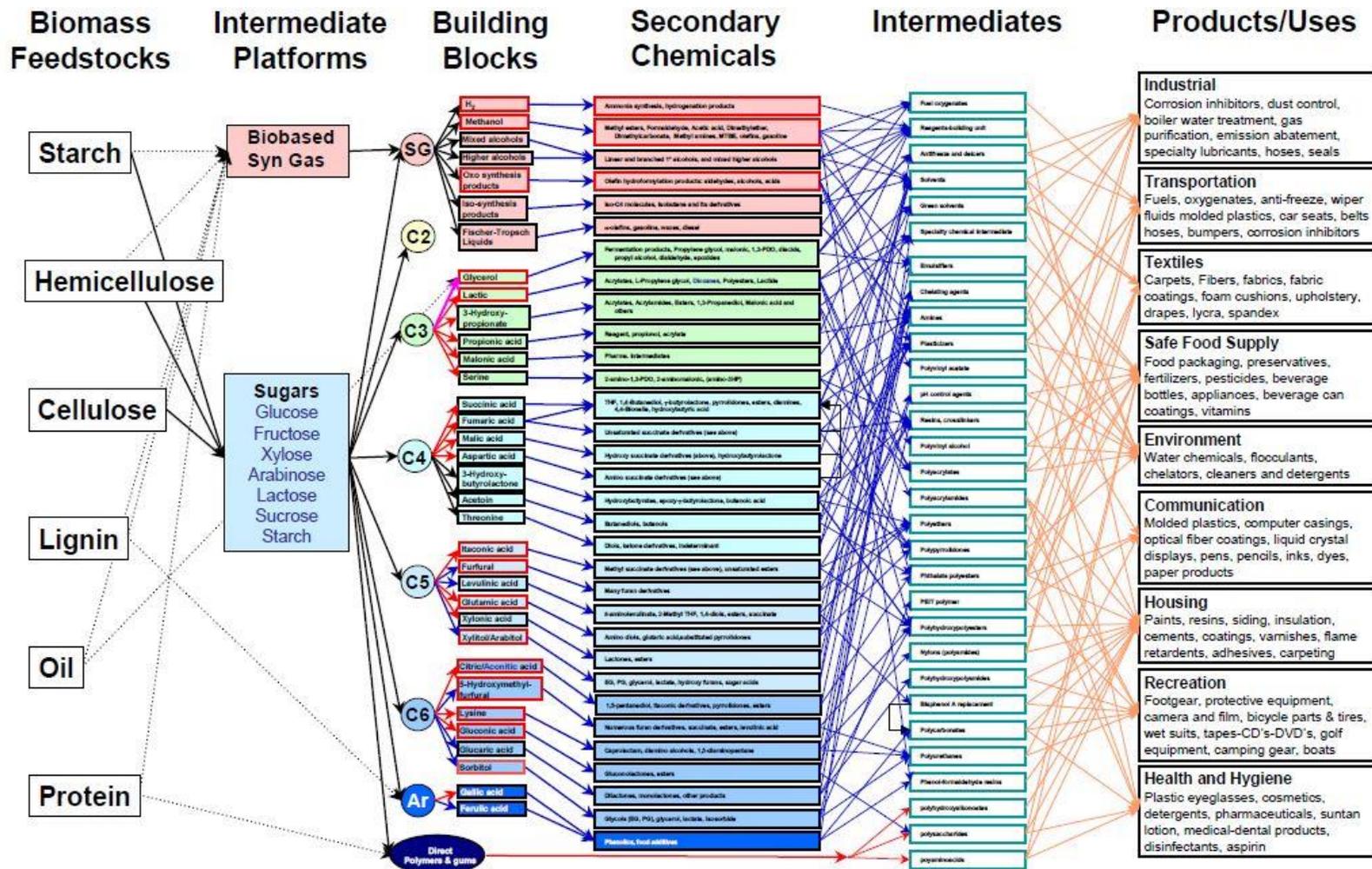
Esta figura mostra o aumento da estimativa de receita da produção de etanol lignocelulósico sob seis cenários. Em cada cenário, os açúcares da biomassa são convertidos em etanol. E a lignina é utilizada para produzir energia, gás de síntese, produtos químicos aromáticos, fibra de carbono ou combinações desses produtos [6]. É necessário ressaltar que o aumento da receita não necessariamente representa um aumento de rentabilidade, a qual estaria associada também à redução do custo do processamento da lignina. Por isso, é preciso identificar os principais meios para o processamento rentável dessa matéria-prima.

Figura 3 – Fluxograma para produtos de matérias-primas à base de petróleo.



Fonte: Werpy, T.; Petersen, G., 2004.

Figura 4 – Fluxograma para bioprodutos a partir do açúcar de matérias-primas lignocelulósicas.



Fonte: Werpy, T; Petersen, G., 2004.

Figura 5 – Diferentes cenários para aplicação da lignina, com o aumento de receita da produção de etanol de segunda geração.

Lignin Product	Scenario 1 Power	Scenario 2 Syngas Alcohols	Scenario 3 BTX	Scenario 4 BTX + Syngas Alcohols	Scenario 5 Carbon Fiber + Syngas Alcohols	Scenario 6 Carbon Fiber + BTX + Syngas Alcohols
Fuel Credit Value (\$ billion)	11.2	---	---	---	---	---
Syngas EtOH (billion gal)	---	12.4	---	9.3	11.7	8.6
Value of EtOH (\$ billion)	---	12.4	---	9.3	11.7	8.6
Increased EtOH production	---	20%	---	15%	20%	13.5%
Mixed Alcohols (billion gal)	---	4.3	---	3.2	4.1	3.0
Chemicals Value (\$ billion)	---	10.9	---	8.2	10.4	7.6
BTX produced (billion gal)	---	---	12.7	12.5	---	12.4
BTX Value (\$ billion)	---	---	24.9	24.9	---	24.8
Carbon Fiber (billion pounds)	---	---	---	---	1.5	1.5
Carbon Fiber Value (\$ billion)	---	---	---	---	5.3	5.3
Revenue from lignin	11.2	23.3	24.9	42.4	27.3	46.2
Revenue Increase (\$ billion)	---	12.1	13.7	31.2	16.1	35.0

Fonte: Bozell *et al.*, 2007.

Para o presente trabalho, serão estudadas as produções de etanol celulósico (ou etanol de segunda geração) e de lignina a partir da palha da cana-de-açúcar. Além disso, serão apresentados os resultados do experimento de pirólise da lignina industrial, visando novas alternativas para agregar valor à rota do etanol de segunda geração.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Apresentar os principais resultados obtidos em escala industrial da produção de etanol de segunda geração a partir da palha da cana-de-açúcar, considerando os processos: pré-tratamento físico-químico de auto-hidrólise (*LHW – Liquid Hot Water*) e hidrólise/fermentação híbridas (*HHF – Hybrid Hydrolysis and Fermentation*).

1.1.2 Objetivos específicos

- Comparar, com os dados da literatura, os principais resultados obtidos em uma indústria de produção de etanol celulósico a partir da palha da cana-de-açúcar, considerando as eficiências dos processos: pré-tratamento físico-químico de auto-hidrólise (*LHW – Liquid Hot Water*) e hidrólise/fermentação híbridas (*HHF – Hybrid Hydrolysis and Fermentation*);
- Caracterizar o resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar produzida em uma indústria de etanol celulósico e o biocarvão produzido através do experimento de pirólise desse resíduo, além de avaliar os efeitos dos parâmetros *temperatura final* de pirólise e *taxa de aquecimento* na eficiência dos produtos de pirólise;
- Identificar os principais riscos de processo em área classificada de uma indústria de etanol 2G, do ponto de vista de saúde e segurança, através de um Estudo de Perigo e Operabilidade (HAZOP - Hazard and Operability Study)

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão realizadas a fundamentação teórica e revisão bibliográfica sobre:

- Biomassa lignocelulósica e sua composição estrutural;
- Processamento da biomassa lignocelulósica, considerando os processos de pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação de etanol celulósico;
- Alternativas para agregar valor à rota de segunda geração;
- Principais aspectos de saúde e segurança do trabalho, aplicados aos processos de produção de etanol 2G.

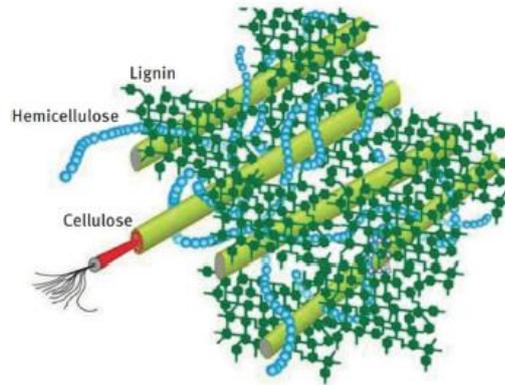
É importante ressaltar que, baseado no tipo de biomassa, a produção de bioetanol pode ser dividida em 4 diferentes gerações: a 1ª contempla os biocombustíveis produzidos a partir de matéria-prima a base de açúcar e amido (como a cana-de-açúcar, beterraba, milho); a 2ª geração, como já relatado, refere-se aos biocombustíveis a partir da biomassa lignocelulósica; a 3ª a partir do uso de micro/macroalgas; e a 4ª geração refere-se à produção de biocombustíveis a partir de cianobactéria modificada geneticamente, através do processo de fotofermentação [8, 9]. É válido destacar que a abordagem dessa dissertação abrange os conceitos de segunda geração.

2.1 Biomassa lignocelulósica

As reações de fotossíntese durante a produção de biomassa convergem para a formação de componentes chaves, tais como a celulose e a hemicelulose, os quais são compostos por vários carboidratos polimerizados. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade [6].

A biomassa lignocelulósica é a mais abundante matéria-prima que não segue a rota alimentícia, composta principalmente por resíduos florestais e agrícolas. A parede celular dessa biomassa tem uma estrutura complexa, ilustrada pela Figura 6, e os principais componentes são celulose, hemicelulose e lignina [10].

Figura 6 – Celulose, hemicelulose e lignina da parede celular vegetal.



Fonte: Wang *et al.*, 2017.

A Tabela 2 lista a composição química da biomassa lignocelulósica para diferentes tipos de biomassa.

Tabela 2 – Composição química de biomassas lignocelulósicas com potencial para produção de etanol de segunda geração.

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Forragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: Santos *et al.*, 2012.

Em 2006, foi criada uma definição de biomassa para o contexto de utilização industrial, como sendo: toda matéria orgânica que está disponível em base renovável, incluindo plantas, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeiras e resíduos de

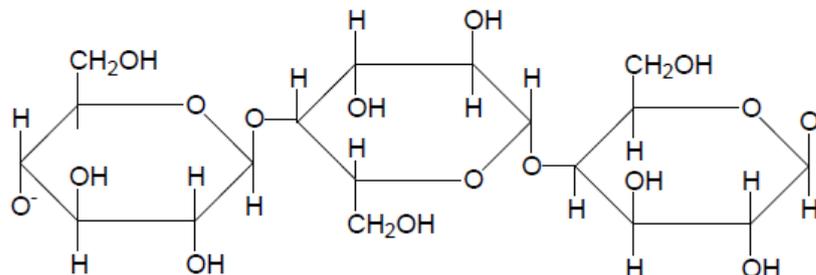
madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais [12].

2.1.1 Celulose

Celulose (Figura 7), um homopolissacarídeo linear, formada por uma longa cadeia de unidades de glicose unidas através de ligações glicosídicas, é o polissacarídeo orgânico mais abundante do planeta [10].

A unidade da celulose que se repete é composta por duas moléculas de glicose conhecida como celobiose e contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com a sua origem e processamento [6].

Figura 7 – Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose.



Fonte: Ferreira, 2014.

2.1.2 Hemicelulose

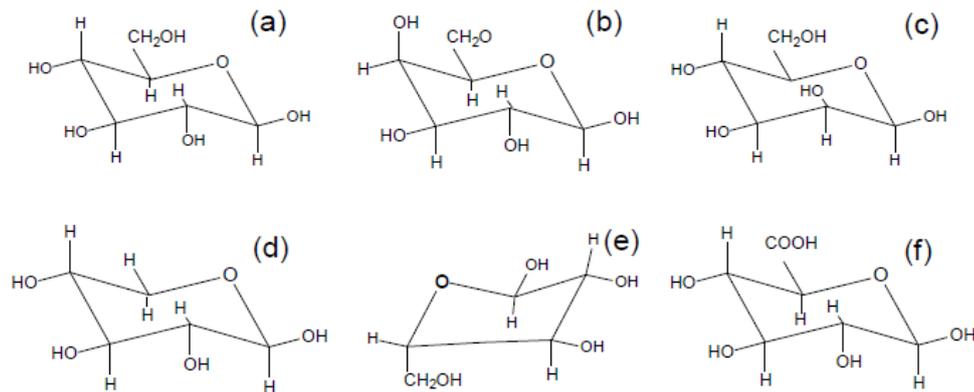
Em contraste com a celulose, a hemicelulose (Figura 8) é composta por uma cadeia curta de heteropolissacarídeos e representa uma estrutura ramificada e amorfa. As unidades de monossacarídeos que constituem a hemicelulose incluem principalmente hexoses (glicose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose), além de grupo acetil [10]. A hemicelulose possui alto grau de ramificação entre suas cadeias, é bastante hidrofílica, com natureza altamente amorfa [6].

A hemicelulose aparece em segundo lugar como componente mais abundante da parede celular vegetal. Ela é uma estrutura heterogênea de polissacarídeos, que

estão intensamente ligados na parede celular vegetal e exercem o papel de interligação e orientação das microfibrilas. As plantas são capazes de apresentar vários tipos de hemicelulose que variam de acordo com a categoria da célula, com a fase de desenvolvimento e com a espécie [13].

Figura 8 – Estrutura de alguns componentes da hemicelulose.

(a) Glicose; (b) Galactose; (c) Manose; (d) Xilose; (e) Arabinose; (f) Ácido Glucurônico.



Fonte: Ferreira, 2014.

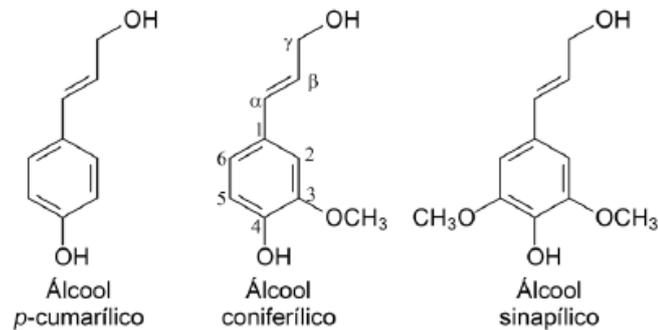
2.1.3 Lignina

Diferente da estrutura dos carboidratos da celulose e da hemicelulose, a lignina apresenta uma matriz aromática que resulta na rigidez e na força da parede celular. O percentual de lignina varia entre as diversas espécies de biomassa. As ligações das unidades básicas da lignina são complexas e podem ser divididas em 3 classes: ligações de éter, ligações carbono-carbono e ligações de éster. Ligações de éter são as que mais prevalecem na lignina, representando 60 a 70% do total das ligações, enquanto as ligações carbono-carbono representam 30 a 40%. A quantidade de ligações de éster na estrutura da lignina é pequena e existe principalmente em plantas herbáceas (ervas) [10].

A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes do grupo fenil [6].

O objetivo principal da lignina é dar à planta apoio estrutural, impermeabilidade, resistência contra o ataque microbiano e o estresse oxidativo. É um heteropolímero amorfo e polifenólico derivado da polimerização de três estruturas fenilpropanóides (Figura 9): álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico [14].

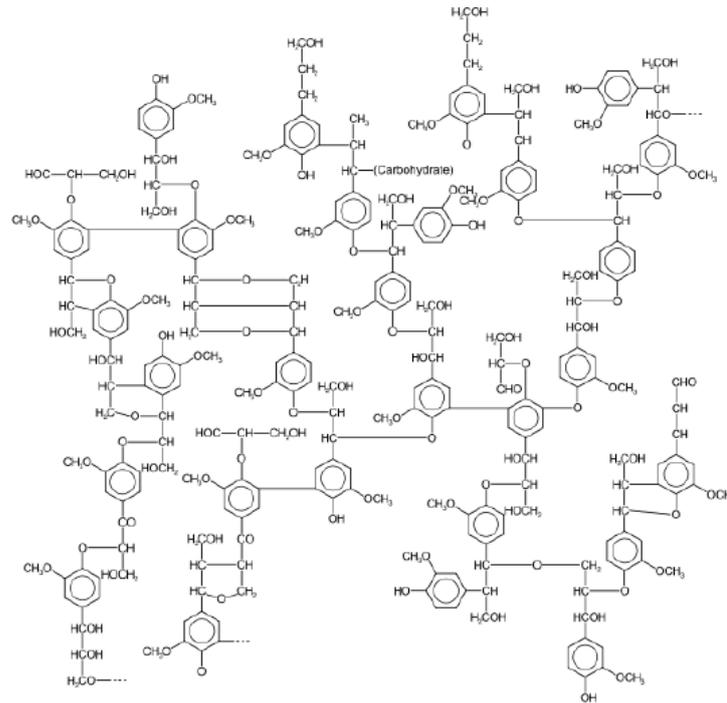
Figura 9 – Precursores primários da lignina.



Fonte: Ferreira, 2014.

Devido à alta complexidade da lignina seus resíduos são difíceis de serem convertidos em outros produtos. Apesar disso, ela representa um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza e é o maior depósito de estruturas químicas aromáticas, constituindo-se de uma fonte potencial de valiosos insumos para a indústria química [12]. A Figura 10 representa a estrutura da lignina.

Figura 10 – Estrutura da lignina altamente polimerizada.

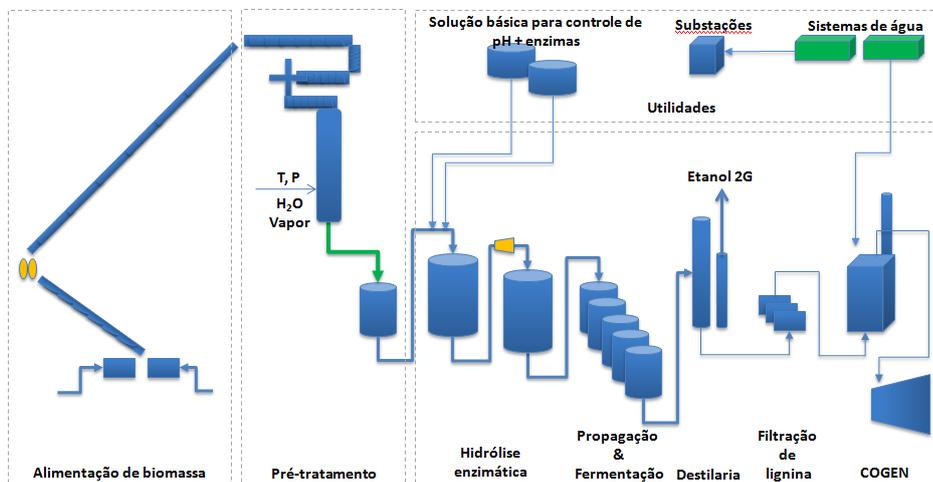


Fonte: Ferreira, 2014.

2.2 Processamento da biomassa lignocelulósica

A Figura 11 representa o processamento industrial, estudado nessa dissertação, para produção de etanol 2G e o resíduo lignocelulósico a partir da palha da cana-de-açúcar.

Figura 11 – Fluxograma de processo para produção de etanol 2G e resíduo lignocelulósico.



Fonte: Autor, 2019.

A primeira área industrial é a alimentação/preparação da biomassa, onde a palha é desfardada, picotada, limpa e transportada através de esteiras. A palha é, então, alimentada na área de pré-tratamento. Roscas transportadoras são responsáveis pelo transporte de biomassa até o reator de pré-tratamento, no qual a palha é submetida ao processo de auto-hidrólise (*LHW – Liquid Hot Water*).

A etapa seguinte é a hidrólise enzimática. Nessa área é realizada a redução da viscosidade do material pré-tratado. Além disso, os parâmetros dosagem de enzima, temperatura, tempo de residência e pH são rigidamente controlados.

Com os açúcares na sua forma monomérica, é possível seguir para etapa de fermentação. A particularidade do processo 2G é a necessidade de realizar uma batelada de propagação da levedura para cada batelada de fermentação. Ou seja, as leveduras não são reaproveitadas nesse processo devido a presença de muitos sólidos.

Atingido o tempo de fermentação e a graduação alcoólica desejada, o material fermentado é destilado, chegando ao produto final (etanol celulósico). A vinhaça produzida, com a presença do resíduo lignocelulósico, é encaminhada para os filtros de lignina, sendo esta destinada para as caldeiras para gerar vapor e energia elétrica.

Nesse tópico serão abordados os diferentes tipos de processamento da biomassa lignocelulósica, detalhando as etapas e as particularidades de cada do processo.

2.2.1 Pré-tratamento

Diferentes tecnologias de pré-tratamento foram desenvolvidas para alterar o arranjo morfológico e químico da parede celular da biomassa lignocelulósica, com o objetivo de facilitar a hidrólise dos açúcares poliméricos em monoméricos. O pré-tratamento maximiza a quebra dos açúcares poliméricos através do aumento da área superficial e, conseqüentemente, aumenta a taxa de hidrólise enzimática [15].

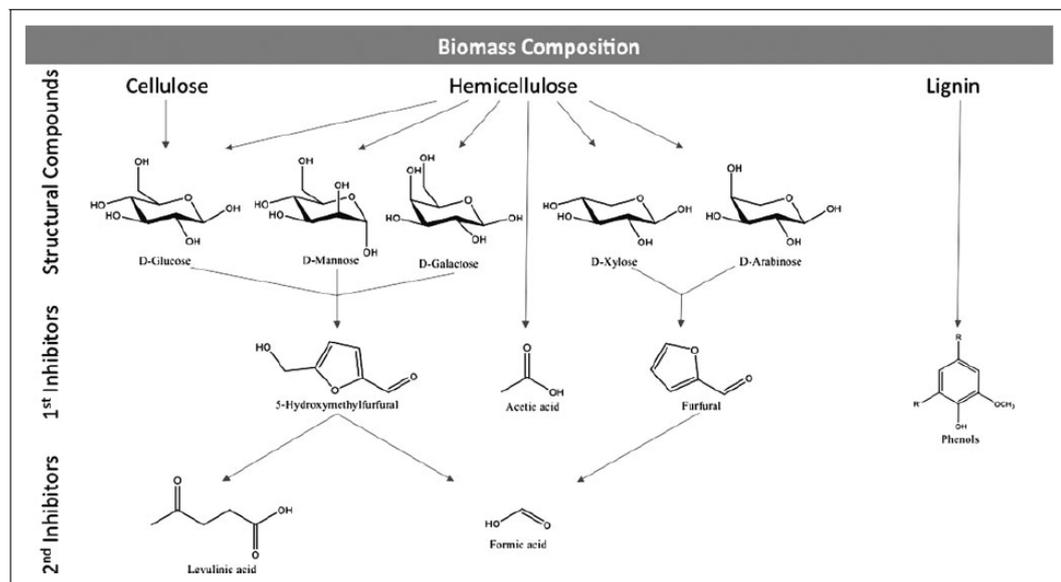
O principal objetivo de um pré-tratamento é separar de forma eficiente e promover o acesso mais fácil aos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), através do rompimento da lignina, da preservação da hemicelulose, da redução da cristalinidade da celulose e do aumento da porosidade do material [4].

Durante o pré-tratamento, os polímeros de hemicelulose são quebrados em oligômeros e xilose, arabinose, galactose, manose, ácido acético e glicose. Apenas uma pequena fração de celulose produz glicose nessa etapa. Sob certas condições de pré-tratamento, xilose e arabinose podem ser degradados a furfural. De forma similar, hidroximetilfurfural (HMF) é formado pela degradação de hexoses (glicose, manose e galactose). Se estas condições persistirem, furfural pode ser decomposto, gerando ácido fórmico, e o HMF pode ser transformado em ácido fórmico e ácido levulínico [15].

Ácido acético é liberado da hemicelulose durante o pré-tratamento ou a hidrólise, e é um dos inibidores primários presentes no material lignocelulósico e em concentração significativa na maioria dos hidrolisados. Além disso, durante o pré-tratamento, a lignina solubilizada pode ser decomposta em compostos fenólicos [15].

No geral, esses produtos de degradação são considerados inibidores do metabolismo dos microrganismos e diminuem a performance dos processos fermentativos (Figura 12).

Figura 12 – Rotas de formação de inibidores através da degradação de carboidratos.



Fonte: Santos, 2016.

A etapa de pré-tratamento, em geral, representa pelo menos 20% dos custos totais de produção para todas as tecnologias e diferentes abordagens, sendo considerado o processo que mais precisa ser otimizado [4].

As características esperadas e desejadas para o pré-tratamento podem ser resumidas da seguinte forma:

- Quanto maior a capacidade do pré-tratamento em processar fibras de biomassa de grande dimensão, melhor o balanço de energia e a eficiência geral do processo;
- O pré-tratamento é o maior consumidor de energia no processamento da biomassa lignocelulósica. A demanda de energia deve ser otimizada ao menor nível possível, mantendo-se a alta performance do processo;
- As condições de processo do pré-tratamento devem minimizar as perdas de açúcares, principalmente os açúcares de 5 carbonos (C5);
- As leveduras sofrem com a presença de inibidores e dos vários químicos adicionados ou formados durante o pré-tratamento. O uso de químicos deve ser reduzido o máximo possível ou até totalmente evitado, uma vez que devem ser neutralizados antes da hidrólise e da fermentação. Isso significa mais uma etapa de condicionamento intermediário, que adiciona custos e complexidade para todo o processo;
- Os açúcares devem ser concentrados a um nível suficiente para que os processos seguintes operem de forma econômica e eficiente. É recomendada uma concentração mínima de açúcares de 10% p/p [4].

Existem várias tecnologias de pré-tratamento, as quais podem ser agrupadas em 4 tipos: químico (ácido, alcalino, oxidativo e organosolv), físico (moagem e trituração, pirólise e micro-ondas), físico-químico (explosão a vapor, explosão da fibra com amônia, explosão com CO₂ e auto-hidrólise) e biológico (fungos, bactérias e enzimas específicas) [15, 16].

a. Pré-tratamento químico

Pré-tratamento ácido: É a mais comum entre as tecnologias de pré-tratamento químico e consiste na adição de ácidos inorgânicos (HCl, H₂SO₄, HNO₃ ou H₃PO₄) a altas temperaturas. Ao usar essa tecnologia, a hemicelulose é hidrolisada em açúcares, o que aumenta a porosidade e melhora a hidrólise enzimática da celulose. A formação de inibidores pode ocorrer, o que diminui o rendimento de açúcares, como também hexoses e pentoses podem ser degradados em HMF e furfural, respectivamente. Embora os ácidos geralmente usados sejam baratos, todo o

processo pode ser caro devido à necessidade de os reatores serem compostos de materiais resistentes à corrosão [17]. Estudos reportam um aumento do rendimento da hidrólise do material pré-tratado com H_2SO_4 , quando comparado com outros ácidos. Resultados mostram que o rendimento de sacarificação da palha do trigo é de 74%, ao ser submetido a esse ácido por 1 hora, a $121^\circ C$, a uma concentração de 0,75% v/v [18].

Pré-tratamento alcalino: Consiste na adição de bases (NaOH, $Ca(OH)_2$, CaO, KOH ou NH_4OH) sob condições definidas de temperatura e pressão, a fim de degradar as ligações glicosídicas e de éster do material, levando à ruptura da estrutura da lignina, à dilatação e descristalização da celulose. O pré-tratamento alcalino extrai a hemicelulose dos polissacarídeos e produz ácidos orgânicos que baixam o pH. Duas correntes são formadas: uma fração sólida úmida, composta principalmente por celulose; e uma fração líquida, contendo hemicelulose dissolvida, lignina e alguns inorgânicos dos produtos químicos. Os sólidos são separados e lavados em água morna ou quente até atingir a neutralidade, antes de serem hidrolisados. A lavagem remove os inibidores das enzimas e o reagente residual, além de melhorar a liberação de açúcares dos sólidos pré-tratados. Quando comparada com o pré-tratamento ácido, o uso de bases resulta para uma menor formação de inibidores. Contudo, a formação de sais durante esse tipo de pré-tratamento pode afetar o processo de fermentação [19]. Estudos já foram realizados para avaliar a efetividade de diferentes soluções alcalinas considerando os parâmetros de rompimento da estrutura da lignina e de liberação de hemicelulose para a palha do trigo. Os resultados mostram que a condição ótima de processo foi atingida ao ser utilizada uma solução de 1,5% de NaOH, por 144 horas, a $20^\circ C$, gerando a liberação de 60% de hemicelulose e 80% da lignina [18].

Pré-tratamento oxidativo: Consiste na liberação da hemicelulose pela utilização de agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio, oxigênio ou ar [19]. O processo mais comum é aquele que usa o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. A decomposição do material através desse processo produz radicais de hidroxila que degradam a lignina, formando produtos de baixo peso molecular. Em ozonólise, o gás ozônio é borbulhado em um tanque contendo água e biomassa, resultando na solubilização da lignina. Esse processo oxidativo apresenta várias

vantagens, como a remoção eficiente da lignina sem afetar a hemicelulose e a celulose, ausência de resíduos tóxicos e a capacidade da reação ocorrer em pressão e temperatura ambiente [17]. Apesar das vantagens, em virtude das grandes quantidades de ozônio ou peróxido de hidrogênio requeridos, esse processo torna-se bastante dispendioso. Outra desvantagem desse processo é a oxidação da lignina, a qual pode produzir inibidores pela solubilização de compostos aromáticos [20].

Pré-tratamento organosolv: Esse processo envolve a adição de uma mistura de solventes orgânicos (aquosos ou não-aquosos) com ou sem catalisador, os quais podem ser um ácido, uma base ou um sal. Esse processo quebra as ligações internas entre a lignina e a hemicelulose [19]. Os solventes orgânicos usualmente utilizados são metanol, etanol, acetona, etileno-glicol e trietileno-glicol. Embora apresente uma remoção de alta pureza da lignina, gere um xarope de açúcares da hemicelulose, sem degradação da celulose, esse processo tem desvantagens, incluindo a corrosão de reatores e a inibição da fermentação em virtude dos solventes orgânicos [17].

b. Pré-tratamento físico

Moagem: É o pré-tratamento físico usado para romper a estrutura lignocelulósica da biomassa, aumentando a área superficial acessível e diminuindo a cristalinidade da celulose, aumentando, assim, a hidrólise. Uma vez que não existe nenhuma reação química durante o pré-tratamento, esse processo não produz perdas significativas e não resulta na degradação e na formação de inibidores. No entanto, alguns tipos de biomassa podem requerer vários ciclos de pré-tratamento para serem processados de forma eficiente, e a energia gasta nesse pré-tratamento pode se tornar financeiramente insustentável [20].

Micro-ondas: O pré-tratamento produz ondas eletromagnéticas que são transferidas para água, gordura e moléculas de açúcar. Após absorver essa energia, os compostos vibram, gerando energia que aquece uniformemente toda biomassa. Assim, esse tipo de pré-tratamento tem um efeito semelhante aos processos que usam calor [17]. As principais vantagens incluem curto tempo de reação, aquecimento homogêneo de toda mistura e baixa formação de inibidores. Entretanto, o uso dessa tecnologia em larga escala é um desafio devido ao seu alto investimento. Estudos mostram que o

pré-tratamento por micro-ondas da palha do arroz e do bagaço, com subsequente remoção da lignina, apresenta um rendimento de 43% a 55% do total de açúcares redutores disponíveis [20].

c. Pré-tratamento físico-químico

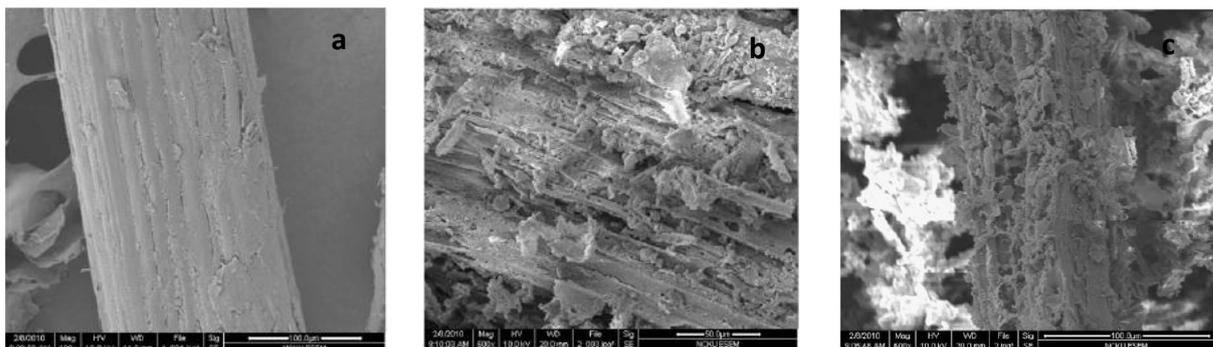
Explosão da fibra com amônia (AFEX – Ammonia fiber expansion): Esse tipo de pré-tratamento adiciona amônia líquida sob condições de alta temperatura e pressão e então, de forma similar à explosão a vapor, a pressão é aliviada, resultando no rompimento das fibras da biomassa. Esse tipo de pré-tratamento não libera diretamente nenhum tipo de açúcar, mas, ao invés disso, torna a celulose e a hemicelulose mais acessíveis para a etapa de hidrólise, gerando poucos inibidores. Esse processo utiliza, aproximadamente, 1 a 2 kg de amônia/kg de biomassa seca, a uma faixa de temperatura de 50°C a 100°C e tempo de residência de 5 minutos a 30 minutos, a depender do tipo de biomassa [15]. Esse processo apresenta desvantagem de baixa eficiência para biomassa com alto teor de lignina. No entanto, apresenta um bom rendimento em termos de conversão de celulose e hemicelulose (90%) e baixa necessidade de adição de enzimas, quando comparada com outras tecnologias [18].

Explosão a vapor (steam explosion): Nesse tipo de pré-tratamento, vapor de água é adicionado à biomassa em um reator de alta pressão. Temperatura e pressão são elevadas, e a mistura é mantida sob essas condições por alguns minutos. Então, a pressão é subitamente aliviada para pressão ambiente, fazendo com que as moléculas de água passem rapidamente para fase gasosa. Esse processo rompe a fibra da biomassa, deixando-a exposta para etapa de hidrólise. Sob condições comuns (usualmente, temperatura entre 160°C e 260°C e pressão entre 20 bar e 50 bar), a hemicelulose é solubilizada, o que aumenta o potencial de hidrólise da celulose, mas gera inibidores [18, 20]. Um pré-tratamento em dois estágios de explosão a vapor apresentou um aumento na recuperação de açúcar e uma diminuição na formação de inibidores. O primeiro estágio é realizado através de uma temperatura mais baixa, para solubilizar a hemicelulose e a fração de celulose é submetida a um segundo estágio de temperatura, acima de 200°C [15]. Comparada com outros tipos de pré-tratamento, a explosão a vapor tem um baixo investimento de capital, baixo impacto

ambiental e alto rendimento em termos de recuperação de xilose (45% a 65%). Por essas razões, esse processo é considerado o pré-tratamento mais econômico [18]. A Figura 13 representa as alterações na estrutura do bagaço da cana-de-açúcar quando submetido a diferentes condições de processo durante a explosão a vapor. A Figura 13 (a) apresenta o bagaço *in natura*. Em (b), observa-se a estrutura do bagaço quando submetido a 190°C por 5 minutos. Já em (c), o bagaço foi submetido a 190°C por 10 minutos. Com isso, é possível analisar que a fibra do bagaço foi danificada gradativamente e o bagaço apresentou aumento da área superficial, o que aumenta a acessibilidade da celulose.¹

Figura 13 – Estrutura do bagaço da cana-de-açúcar quando submetido à explosão a vapor.

(a) Bagaço *in natura*; (b) Bagaço submetido a 190°C por 5 minutos; (c) Bagaço submetido a 190°C por 10 minutos.



Fonte: Treinamento GranBio, 2016. (Fonte/Autor: Desconhecido).

Explosão com CO₂: Ocorre de forma semelhante ao processo *AFEX*, mas usa CO₂ supercrítico e é baseado na formação de ácido carbônico da reação do CO₂ com a água. O aumento da pressão durante a explosão ajuda as moléculas de CO₂ a penetrar na estrutura do material lignocelulósico. Esse pré-tratamento produz menos inibidores em comparação com a explosão a vapor, é menos dispendioso do que o processo *AFEX* e é ambientalmente amigável. Contudo, apresenta dificuldades operacionais e alta complexidade [18, 20].

Auto-hidrólise (ou *Liquid Hot Water – LHW*): É um processo hidrotérmico que submete o material lignocelulósico à água quente em condições controladas de temperatura e

¹ Informações fornecidas pelo Engenheiro de Processo da GranBio, ao ministrar um treinamento empresarial. São Paulo, 2016. Fonte/Autor: Desconhecido.

pressão. Sob essas condições, íons de hidrônio são gerados *in situ* pela ionização da água, levando à liberação de ácido acético a partir da hemicelulose. Este, por sua vez, catalisa a hidrólise da hemicelulose, resultando em uma maior acessibilidade à celulose, evitando o acúmulo de inibidores [22]. A quantidade de produtos de degradação gerados nesse processo é influenciada pelo parâmetro de **severidade da reação**, a qual é definida através de uma equação empírica (Equação 01) em função do tempo de residência e da temperatura do reator.

$$\log(R_o) = \log\left(t e^{\frac{|T-100|}{14,75}}\right) \quad (01)$$

Onde,

T = Temperatura (°C);

t = Tempo (minutos);

R_o = Fator de severidade

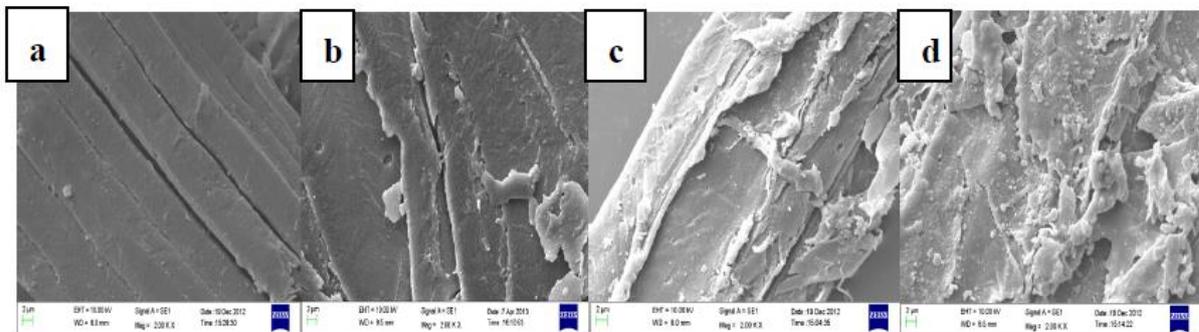
O uso de temperaturas relativamente amenas (181°C a 196°C) é recomendado para evitar a despolimerização excessiva da celulose após a extração dos xilo-oligômeros, da xilose, do furfural e derivados [23]. Sabe-se que condições mais severas no pré-tratamento de auto-hidrólise melhora a remoção da hemicelulose. No entanto, o uso dessa condição promove a formação de inibidores, levando a menor eficiência enzimática durante o processo de conversão da celulose em glicose. Estudos mostram que o pré-tratamento de auto-hidrólise com severidade entre 3,6 e 4,2 resultou em altos níveis de solubilização da hemicelulose e melhoria acentuada na hidrólise enzimática da celulose [22].

A Figura 14 representa as alterações na estrutura do bagaço da cana-de-açúcar quando submetido a diferentes condições de processo durante a auto-hidrólise. A Figura 14 (a) apresenta o bagaço *in natura*. Em (b), observa-se a estrutura do bagaço quando submetido a 160°C por 20 minutos. Já em (c), o bagaço foi submetido a 180°C por 20 minutos. E em (d), o bagaço foi submetido a 200°C por 20 minutos. É possível analisar que houve o aumento da abertura dos poros, das fissuras e, conseqüentemente, da área superficial. Com isso, sabe-se que há a solubilização da hemicelulose e o aumento da acessibilidade. No entanto, em altas temperaturas, a

estrutura da fibra começa a ser danificada, o que representa maior quantidade de produto de degradação e formação de inibidores.²

Esta tecnologia é atrativa do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que não é requerida nenhuma adição de ácido ou base, e a recuperação da xilose é relativamente alta (de 88% a 98%) [18]. Este será o tipo de pré-tratamento abordado durante o desenvolvimento dessa dissertação.

Figura 14 – Estrutura do bagaço da cana-de-açúcar quando submetido à auto-hidrólise. (a) Bagaço in natura; (b) Bagaço submetido a 160°C por 20 minutos; (c) Bagaço submetido a 180°C por 20 minutos; (d) Bagaço submetido a 200°C por 20 minutos.



Fonte: Treinamento GranBio, 2016. (Fonte/Autor: Desconhecido).

d. Pré-tratamento biológico

Esse pré-tratamento usa microrganismos (fungos e bactérias) para degradar a lignina e a hemicelulose. Este processo é brando, com baixo consumo de energia, mas o metabolismo do microrganismo leva dias a semanas para ser concluído, como mostra a Tabela 3. Além disso, alguns dos açúcares liberados são usados como fonte de carbono pelos microrganismos [18].

Tabela 3 – Eficiências de alguns processos de pré-tratamento biológico.

Biomassa	Microrganismo para degradação da lignina	Tempo de pré-tratamento	Rendimentos
Palha do trigo	<i>Pleurotus ostreatus</i>	5 semanas	35% em conversão de açúcares
		4 semanas	

² Informações fornecidas pelo Engenheiro de Processo da GranBio, ao ministrar um treinamento empresarial. São Paulo, 2016. Fonte/Autor: Desconhecido.

Biomassa	Microrganismo para degradação da lignina	Tempo de pré-tratamento	Rendimentos
	<i>Phanerochaete sordida</i> ; <i>Pycnoporus cinnabarinus</i> 115		
Resíduo da cana-de-açúcar	<i>Aspergillus terreus</i>	45 dias	92% de degradação da lignina
	<i>Bacillus macerans</i>		71% de degradação da lignina
	<i>Trichoderma reesei</i>		73,6% de degradação da lignina
Palha do arroz	<i>Pleurotus ostreatus</i>	60 dias	41% de degradação da lignina
Bagaço da cana-de-açúcar	<i>Phlebia sp. MG-60</i>	60 dias	> 50% de degradação da lignina

Fonte: Sarkar, 2012.

2.2.2 Hidrólise enzimática

Após o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, uma grande fração de açúcar permanece na forma de polissacarídeos e oligossacarídeos. Esses polímeros devem ser quebrados em açúcares monoméricos para permitir a sua conversão em etanol. Várias abordagens para quebra da celulose podem ser aplicadas, incluindo a hidrólise enzimática, que emprega misturas de proteínas, comumente chamadas de coquetel enzimático, para quebrar as ligações glicosídicas, e a hidrólise ácida, que faz uso de ácido forte concentrado, como o H_2SO_4 .

A hidrólise enzimática tem sido a abordagem preferida para aplicações industriais devido às condições de trabalho (por exemplo, 50°C a 60°C e pH de 4,5 a 5,5), rendimentos mais elevados e consumo reduzido de utilidades. Além disso, a hidrólise enzimática reduz a formação de inibidores da fermentação e os problemas de corrosão de equipamentos, comumente associados à hidrólise ácida [15].

Vários fatores podem interferir a hidrólise enzimática, tais como: o tipo de pré-tratamento ao qual a biomassa foi submetida, produtos de degradação formados e que podem inibir a atividade enzimática, termoestabilidade das enzimas, concentração e adsorção das enzimas no substrato, concentração de substrato, tempo de residência da hidrólise, pH do meio, temperatura e agitação [15, 16].

Diversos coquetéis enzimáticos foram desenvolvidos e estão comercialmente disponíveis para aplicações industriais. Estes coquetéis contêm grupos de enzimas que quebram a celulose e hemicelulose em glicose, xilose, arabinose e outros monossacarídeos. A fração hemicelulósica da biomassa, devido ao seu menor grau de polimerização e a sua natureza altamente ramificada, é mais facilmente hidrolisada do que a celulose, que tem uma estrutura cristalina.

Coquetel de enzimas para hidrólise são utilizados em várias indústrias, incluindo têxteis, de detergentes, alimentícia e de papel e celulose. No entanto, é a produção de biocombustíveis, como etanol e butanol, e outros bioquímicos derivados da biomassa que podem transformar este no maior mercado mundial de enzimas. Além disso, o desenvolvimento da produção de coquetéis enzimáticos a custo competitivo é uma questão importante e um requisito para a viabilidade econômica da produção de etanol de segunda geração [16].

Atualmente, as preparações comerciais de enzimas disponíveis para hidrólise da biomassa lignocelulósica são produzidas por fermentação de cepas geneticamente modificadas de *Trichoderma reesei*. Este fungo filamentoso é conhecido por ser um eficiente produtor de celulasas e hemicelulasas, que atuam em sinergia para degradar materiais lignocelulósicos [18].

Três empresas representam mais de 75% do mercado que consolida o comércio mundial de enzimas para biocombustíveis: Novozymes (Dinamarca), Genencor-Dupont (Estados Unidos) e DSM (Holanda). Conseqüentemente, a maioria dos estudos científicos utiliza as suas enzimas no processo de hidrólise, especialmente os coquetéis: Celluclast, Novozym, Cellic e Accellerase [24].

Embora a produção de enzimas como coquetel já esteja disponível para uso na conversão da biomassa lignocelulósica em escala industrial (como, Cellic CTec3 e Accellerase), o custo ainda precisa ser otimizado para tornar a produção de etanol de segunda geração mais competitivo. Novos extratos enzimáticos obtidos por linhagens silvestres coletadas de diferentes ambientes continuam sendo estudados, principalmente com o objetivo de reduzir os custos do processo através do

desenvolvimento de tecnologias próprias como alternativa para novas biorrefinarias [24].

A hidrólise enzimática em escala industrial ainda tem diversos desafios a serem superados em termos de eficiência, custos, dosagens, tempo de residência e configuração do processo. Tempo de residência, altas concentrações de sólidos e dosagem enzimática devem ser melhoradas para atingir o alto desempenho de hidrólise.

O tempo de residência é importante para reduzir os custos de capital e operacionais: quanto menor o tempo de residência, menor será o volume de tanques e equipamentos periféricos (bombas e trocadores de calor) necessários para o processo. Então, o processo de hidrólise deve ser realizado no menor tempo possível. Atualmente, a hidrólise em escala industrial tem duração de, aproximadamente, 72 horas [15].

Os sólidos totais no início da hidrólise estão diretamente relacionados com o teor de açúcar no final da hidrólise. Quanto maior a quantidade total de sólidos no início da hidrólise, maior será a concentração de açúcar no hidrolisado. Concentrações elevadas de açúcar devem permitir que maiores títulos de etanol sejam obtidos durante a fermentação, permitindo a redução do volume de tanques e uma destilação de etanol mais rentável processo.

Porém, é preciso avaliar o efeito da inibição pelo produto, quando o próprio açúcar gerado durante a etapa de hidrólise caracteriza-se como inibidor para as enzimas. Quanto maior o teor de sólidos, maior será a concentração de açúcares liberados e, conseqüentemente, maior inibição pelo produto. Concentração de açúcar maior do que 100 g/L representa um forte efeito de inibição para as enzimas [15, 16, 24].

Portanto, a hidrólise deve ser realizada com 20 a 25% p/p de sólidos totais para atingir entre 10 e 12% p/p de açúcares fermentáveis (considerando 70% do rendimento da hidrólise, no mínimo) e obter uma concentração de etanol na fermentação superior a 4% p/p (considerando cerca de 88 a 92% de rendimento de fermentação) [15].

O custo da enzima é considerado, aproximadamente, 20% do custo total de produção de etanol celulósico [18]. A otimização da dosagem da enzima sem aumentar o tempo da hidrólise ou perda de rendimento é uma questão importante para o viabilidade de hidrólise enzimática industrial.

2.2.3 Fermentação – Etanol de segunda geração

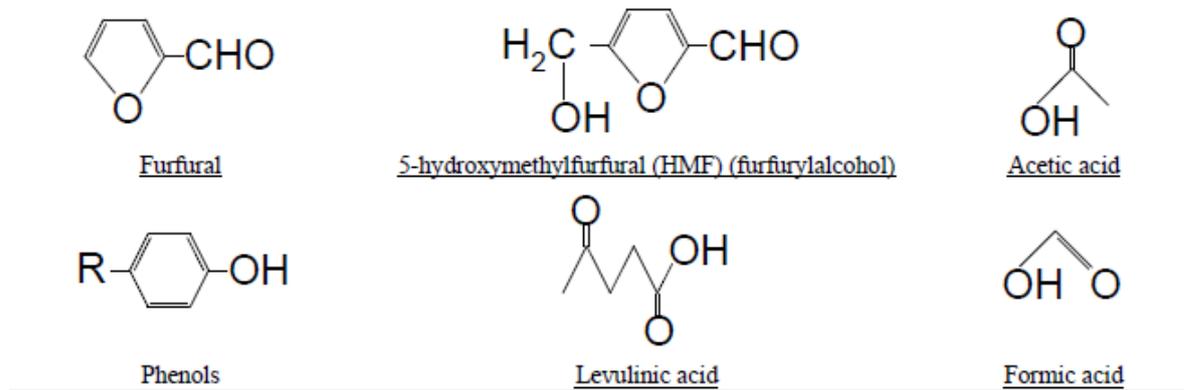
No processo de fermentação alcoólica, os microrganismos transformam os açúcares, produzindo etanol e CO₂ [16]. Diversas condições de processo podem afetar a fermentação, resultando na redução da sua eficiência. Entre os fatores que podem comprometer a eficiência da fermentação, destacam-se: os físicos, como a temperatura e a pressão osmótica; os químicos, como o pH, teor de oxigênio, a concentração de nutrientes e inibidores; e os biológicos, como a espécie e a concentração da levedura e a contaminação do meio fermentativo por outros microrganismos [15, 16].

Os hidrolisados lignocelulósicos são ricos em açúcares que são facilmente fermentáveis, como glicose, manose e galactose, e açúcares que requerem o uso de uma levedura geneticamente modificada para serem convertidos em etanol, como xilose e arabinose (pentoses).

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica pode produzir produtos de degradação com um efeito inibitório no processo de fermentação. Esses inibidores têm efeitos tóxicos sobre as leveduras, reduzindo assim o rendimento e a produtividade do etanol. O nível de toxicidade depende, em parte, de variáveis de fermentação, incluindo condições fisiológicas celulares, concentração de oxigênio dissolvido e pH do meio. Além disso, as leveduras podem, em certa medida, ser resistentes aos inibidores ou podem tornar-se progressivamente adaptadas à sua presença. No entanto, a abordagem ideal é evitar tanto quanto possível a formação de inibidores por meio do controle das condições do processo de pré-tratamento [25].

Os principais tipos de inibidores são ilustrados na Figura 15. O efeito inibitório desses compostos é maior quando eles estão presentes juntos, devido a um efeito sinérgico. A toxicidade relativa dos vários inibidores para a fermentação do etanol pode ser resumida como: compostos fenólicos < 0,1 g/L; furfural < 0,25 g/L; HMF ≤ 0,25 g/L; ácido acético ≤ 3 g/L [25].

Figura 15 – Principais tipos de inibidores e sua estrutura química.



Fonte: Harmsen *et al.*, 2010.

No contexto da fermentação de segunda geração, a propagação da levedura é necessária para obter massa celular suficiente para iniciar o processo fermentativo. No mercado brasileiro, essa etapa não faz parte do processo usual de produção de etanol de primeira geração, pois a fermentação é realizada usando a recuperação de células por centrifugação durante toda a safra. Assim, a massa celular produzida durante a fermentação é usada como inóculo para a próxima fermentação.

Contudo, para a segunda geração, a recuperação de fermento é mais difícil, devido à alta concentração de sólidos insolúveis, como lignina, açúcar insolúvel e cinzas. Mesmo se a reciclagem de leveduras fosse possível, não seria recomendado porque a levedura geneticamente modificada poderia ser substituída por cepas do tipo selvagem e outros contaminantes. Portanto, a propagação da levedura é um passo importante antes de cada batelada de fermentação para a produção de etanol de segunda geração.

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* tem a capacidade de crescer através do metabolismo anaeróbico ou aeróbico (respiratório), dependendo das condições de cultura. Para produção de etanol, prefere-se o metabolismo anaeróbico. Por outro lado, para propagação da levedura, um metabolismo respiratório é essencial para se atingir alto rendimento celular. Sob metabolismo respiratório, o rendimento é de 0,5 g de massa celular por grama de glicose [15].

A propagação da levedura é um processo que depende de vários fatores, como: concentração de açúcar, aeração, composição média do substrato, a cepa da levedura e configuração do reator. Para promover o metabolismo respiratório em *Saccharomyces cerevisiae*, são necessárias altas taxas de aeração

(aproximadamente, 1% a 2% vvm), concentração de açúcar inferior a 5 g/L e uma configuração específica de biorreator (ou seja, transporte aéreo) [15, 26].

Manter a concentração de açúcar abaixo de 5 g/L durante a propagação é importante porque a levedura geralmente consome a glicose para fermentação de etanol se houver excesso de açúcar, mesmo na presença de níveis suficientes de aeração. Esta fermentação aeróbica de etanol, conhecida como efeito Crabtree (*Crabtree Effect*), é uma das razões mais significativas para o baixo rendimento celular [27, 28].

O substrato e os nutrientes são outros fatores muito importantes. Para produção de levedura industrial, o melaço da cana-de-açúcar é o substrato mais comumente utilizado para propagação da levedura. A sua composição contém não apenas açúcares, mas também fosfatos, sais e vitaminas requeridas para o crescimento celular. Ao usar o melaço da cana-de-açúcar como substrato, apenas uma fonte de nitrogênio, como ureia ou amônia, é normalmente suplementado.

No cenário brasileiro atual, a disponibilidade de melaço da cana-de-açúcar não é um problema devido à estabilidade da indústria sucroalcooleira. Porém, se não houver disponibilidade de melaço, podem ser utilizados: açúcar VHP, ureia, monofosfato de potássio, vitaminas (como, biotina e tiamina) e minerais (Mg⁺, Mn⁺, Fe⁺, entre outros) para suplementar outro substrato utilizado [15, 28].

Uma cepa de levedura robusta também é necessária para uma propagação eficiente. A eficiência do metabolismo respiratório pode variar de acordo com a cepa utilizada. Para começar o desenvolvimento da cepa de levedura para segunda geração (cepas que consomem xilose), a seleção de hospedeiros adequados, com alta performance sob metabolismo respiratório, também é necessária.

Uma cepa robusta e um processo bem projetado podem garantir grandes quantidades de levedura em um curto período, com baixos custos de produção. Grandes quantidades de levedura são desejadas para o estágio de fermentação porque uma alta massa de levedura como inóculo pode reduzir o tempo de fermentação e, conseqüentemente, aumentar a produtividade de etanol.

Uma fermentação é considerada eficiente quando atinge altos rendimentos e produz altas concentrações de etanol. Para fermentação de primeira geração, esses parâmetros de desempenho são bem conhecidos. Porém, para a fermentação de segunda geração, o cenário ainda está sendo otimizado. Os principais desafios que precisam ser superados são a robustez da levedura geneticamente modificada, a taxa

de consumo da xilose, a tolerância ao inibidor, o custo e a configuração dos equipamentos.

Usualmente, devido a relação próxima entre a hidrólise e a fermentação, a configuração das duas áreas é projetada em conjunto. Estudos abordam a hidrólise e a fermentação separadas (*SHF – Separate Hydrolysis and Fermentation*), sacarificação e fermentação simultâneas (*SSF – Simultaneous Saccharification and Fermentation*), hidrólise e fermentação híbridas (*HHF – Hybrid Hydrolysis and Fermentation*) e bioprocessamento (*CBP – Consolidated Bioprocessing*). Atualmente, *SHF* e *HHF* são as que se destacam porque as tecnologias desenvolvidas para hidrólise enzimática e fermentação industriais (coquetéis enzimáticos e leveduras comerciais) estão relacionadas a esses conceitos [15, 24].

SHF envolve hidrólise e fermentação em tanques separados, permitindo o ajuste das condições ótimas para cada processo (hidrólise: 50°C a 55°C; fermentação: 30°C a 35°C). As desvantagens para este processo incluem inibição enzimática via subprodutos, além de alto custo (necessidade de tanques adicionais e alto consumo de energia). Em contraste, a *HHF* envolve a hidrólise em um tanque até que a liberação de glicose diminua. A reação é, então, transferida para outro tanque e a temperatura é reduzida para fermentação, durante a qual a hidrólise continua a baixas taxas concomitante com a produção de etanol. Portanto, esse processo pode otimizar os custos de capital e operacionais em comparação com *SHF* porque volumes de tanques e tempos de permanência seriam menores. No entanto, o sucesso deste processo depende do ajuste fino da transferência da hidrólise para fermentação, das características enzimáticas e da hidrólise em alta concentração total de sólidos [18].

SHF e *HHF* são atualmente utilizadas em escala comercial no Brasil. A tecnologia *logen*, implementada pela Raízen (São Paulo), é um processo *SHF*, enquanto a tecnologia *PROESA*, usada pela GranBio – BioFlex1 (Alagoas), é um processo similar ao conceito *HHF* [15].

Além das considerações acima, durante o processo de hidrólise com 20 a 25% de sólidos totais e independente de eficiência, o hidrolisado deve ter, aproximadamente, 5 a 10% p/p de sólidos insolúveis, os quais são compostos principalmente de lignina, açúcares insolúveis e cinzas. Estes sólidos (principalmente a lignina) são importantes para os processos que os direcionam para caldeira, para geração de vapor e energia. No entanto, o estágio no qual os sólidos serão retirados é outro fator importante que determina a configuração do processo [18].

A separação de sólidos pode ser realizada a montante ou a jusante da fermentação. Remover os sólidos antes da fermentação pode permitir uma integração mais fácil com a destilaria de primeira geração ou até mesmo com a fermentação de primeira geração (se apenas os açúcares C6 forem utilizados) através da mistura das correntes de primeira e segunda gerações (na dorna volante ou no próprio tanque de fermentação), ganhando, assim, flexibilidade no processo. Essa configuração pode reduzir o custo do investimento através da utilização dos equipamentos já instalados nas usinas de primeira geração, o que reduz o custo da destilaria para correntes com baixa concentração de etanol (4% p/p) e ainda permite a recuperação das leveduras. No entanto, a separação de sólidos antes da fermentação pode causar perdas significativas de açúcares, que poderiam ser arrastados com os sólidos durante a separação, e restringir o processo para o uso do *SHF* [15].

A outra alternativa é a separação de sólidos depois da destilaria, que evita a perda de açúcares e permite a utilização dos processos *SHF* ou *HHF*. No entanto, envolve o projeto de equipamentos especiais (tanques de fermentação, trocadores de calor, bombas, equipamento da destilaria e sistema de limpeza) para trabalhar com correntes de alto teor de sólidos. Por exemplo, a tecnologia *logen* separa os sólidos a montante da fermentação, enquanto a tecnologia *PROESA* remove os sólidos após a destilação.

Processos de primeira e segunda gerações também podem ser integrados através de outras configurações operacionais. Os resíduos lignocelulósicos do processo de primeira geração (bagaço e palha) podem alimentar o processo de segunda geração. Na unidade de cogeração, os resíduos do processo de segunda geração (principalmente lignina), em conjunto com o bagaço e a palha, geram vapor e eletricidade para os dois processos, e o excedente pode ser vendido à rede. Atualmente, o Brasil tem grande vantagem competitiva para instalação de novas unidades integradas, uma vez que as usinas já instaladas fornecem matéria-prima, utilidades e instalações para tal implantação [15].

2.3 Agregando valor à rota de segunda geração

2.3.1 Incentivos governamentais

a. Renewable Fuel Standard (RFS) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA - United States Environmental Protection Agency)

O programa *RFS* é uma política americana que contempla o combustível renovável como substituto ou redutor do consumo de combustível para transporte à base de petróleo, óleo de aquecimento ou combustível de aviação.

As quatro categorias de combustíveis renováveis no âmbito do *RFS* são:

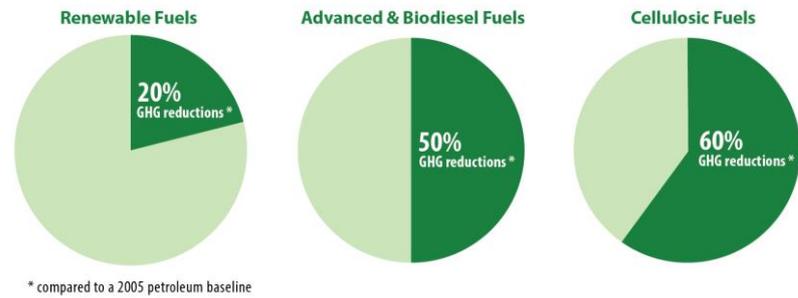
- Diesel à base de biomassa;
- Biocombustível celulósico;
- Biocombustível não-celulósico (*advanced biofuel*);
- Combustível renovável total.

Para que um combustível se qualifique como combustível renovável sob a ótica do programa *RFS*, a *EPA* determina que o combustível se enquadre nos estatutos e regulamentos pré-estabelecidos. Entre os requisitos, os combustíveis devem alcançar uma redução nas emissões de gases de efeito estufa (GEE) em comparação ao petróleo (linha de base de 2005), conforme abaixo e Figura 16 [29]:

- O diesel à base de biomassa deve atender a uma redução de 50% no ciclo de vida das emissões de GEE;
- O biocombustível celulósico deve ser produzido a partir da celulose, hemicelulose ou lignina e deve atender a uma redução de 60% no ciclo de vida das emissões de GEE;
- O biocombustível não-celulósico pode ser produzido a partir de açúcares e amido (exceto amido de milho) e deve atender a uma redução de 50% das emissões de GEE;
- Combustível renovável (ou convencional) normalmente se refere ao etanol derivado do amido de milho e deve atingir um limite de 20% de redução das emissões de GEE.

A *EPA* já aprovou rotas de combustível sob o programa *RFS* para todas as quatro categorias de combustível renovável, como o etanol celulósico produzido a partir da palha do milho e gás natural comprimido produzido por digestores em instalações municipais de tratamento de água residual.

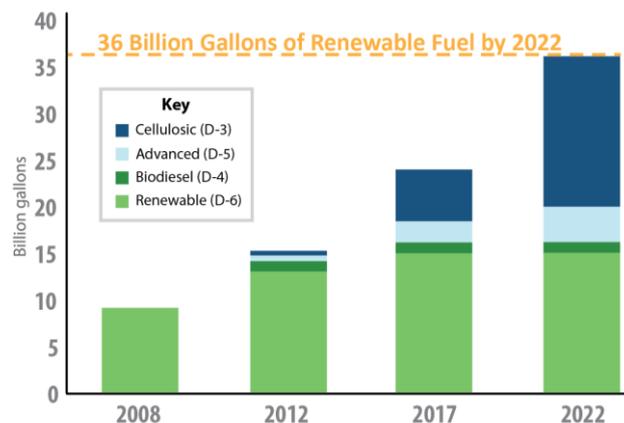
Figura 16 – Redução das emissões dos gases de efeito estufa, sob a ótica do programa *RFS*.



Fonte: <<https://www.epa.gov/renewable-fuel-standard-program/overview-renewable-fuel-standard>>

As refinarias ou importadoras de gasolina ou gasóleo são as partes obrigadas submetidas ao programa *RFS*. A conformidade é alcançada através da mistura de combustíveis renováveis em combustíveis destinados para o transporte ou pela obtenção de créditos, chamados de “Números de Identificação Renovável” (*Renewable Identification Numbers - RINs*) para atender uma obrigação de volume destinado a renováveis (*Renewable Volume Obligation – RVO*), como mostra a Figura 17.

Figura 17 – Meta de volume destinado para combustíveis renováveis do programa *RFS*.



Fonte: <<https://www.epa.gov/renewable-fuel-standard-program/overview-renewable-fuel-standard>>

A *EPA* calcula e estabelece *RVOs* todos os anos por meio de regulamentação, com base nos requisitos de volume e projeções de produção de gasolina e diesel para o ano seguinte. Os padrões são convertidos em

porcentagem e as partes obrigadas devem demonstrar conformidade anualmente.

A cada tipo de combustível é atribuído um código “D”, que identifica o tipo de combustível renovável com base na matéria-prima utilizada, insumos energéticos, limites de redução de GEE, entre outros requisitos. As quatro categorias de combustível renovável têm os seguintes códigos atribuídos [29]:

- Biocombustível celulósico: D-3 (biocombustível celulósico) ou D-7 (diesel celulósico);
- Diesel à base de biomassa: D-4;
- Biocombustível não-celulósico: D-5;
- Combustível renovável (convencional): D-6.

b. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017 – RenovaBio

A lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017, dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), parte integrante da política energética brasileira, com os principais objetivos [30]:

- Contribuir para o atendimento aos compromissos do Brasil feitos no Acordo de Paris sob a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima;
- Contribuir com a adequada relação de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, na comercialização e no uso de biocombustíveis, inclusive com mecanismos de avaliação de ciclo de vida;
- Promover a adequada expansão da produção e do uso de biocombustíveis na matriz energética nacional, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis;
- Contribuir com previsibilidade para a participação competitiva dos diversos biocombustíveis no mercado nacional de combustíveis.

Como principais fundamentos da RenovaBio, pode-se destacar a importância da agregação de valor à biomassa brasileira e o papel estratégico dos biocombustíveis matriz energética nacional.

Para que os objetivos da RenovaBio sejam alcançados, bem como sejam respeitados os princípios e fundamentos dessa Política, são considerados os instrumentos abaixo [30]:

- Metas de redução das emissões de gases causadores do efeito estufa na matriz de combustíveis;
- Créditos de Descarbonização (CBIO);
- Certificação de Biocombustíveis;
- Adições compulsórias de biocombustíveis aos combustíveis fósseis;
- Incentivos fiscais, financeiros e creditícios;
- Ações no âmbito do Acordo de Paris sob a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima.

A principal inovação dessa Política é a criação de um mecanismo que gera um ativo financeiro para os produtores de biocombustíveis, como etanol, biodiesel, biogás ou bioquerosene, proporcional ao volume produzido e que se baseia em critérios de eficiência. Quem fabrica biocombustíveis terá direito a Créditos de Descarbonização (CBIOs), títulos negociados em bolsas que constituirão uma nova fonte de renda para o setor. Já as distribuidoras serão obrigadas a comprar esses papéis em quantidade correspondente a sua participação no mercado de combustíveis fósseis [31].

O mecanismo proposto também busca estimular um aumento de produtividade das áreas já plantadas. O fabricante de biocombustíveis, sempre que fizer uma venda, terá direito a emitir CBIOs, mas a quantidade de créditos a que cada um terá direito dependerá de uma análise de seus processos de produção – quanto menor o balanço de emissões de gases estufa da empresa, mais créditos ela poderá receber. Essa avaliação vai reverter em uma nota de eficiência energético-ambiental atribuída a cada produtor. Um *software*, o *Renovalc*, está sendo desenvolvido para fazer cálculos precisos para esse sistema [31, 32].

Espera-se que essa lógica estimule as usinas a utilizar as melhores práticas de plantio e de geração de bioenergia, além de adotar novas tecnologias. Usinas que, além de produzir etanol, também queimam resíduos da cana para gerar eletricidade ou produzem biogás para substituir o diesel usado nas máquinas poderão obter mais créditos do que as que não aproveitam a palha, o bagaço ou a matéria orgânica da vinhaça.

Também se espera que a nova política incentive a superação de obstáculos tecnológicos e a busca de viabilidade econômica para implantar

métodos mais sustentáveis de produção de bioenergia, como o etanol de segunda geração, obtido a partir de celulose e de resíduos orgânicos.

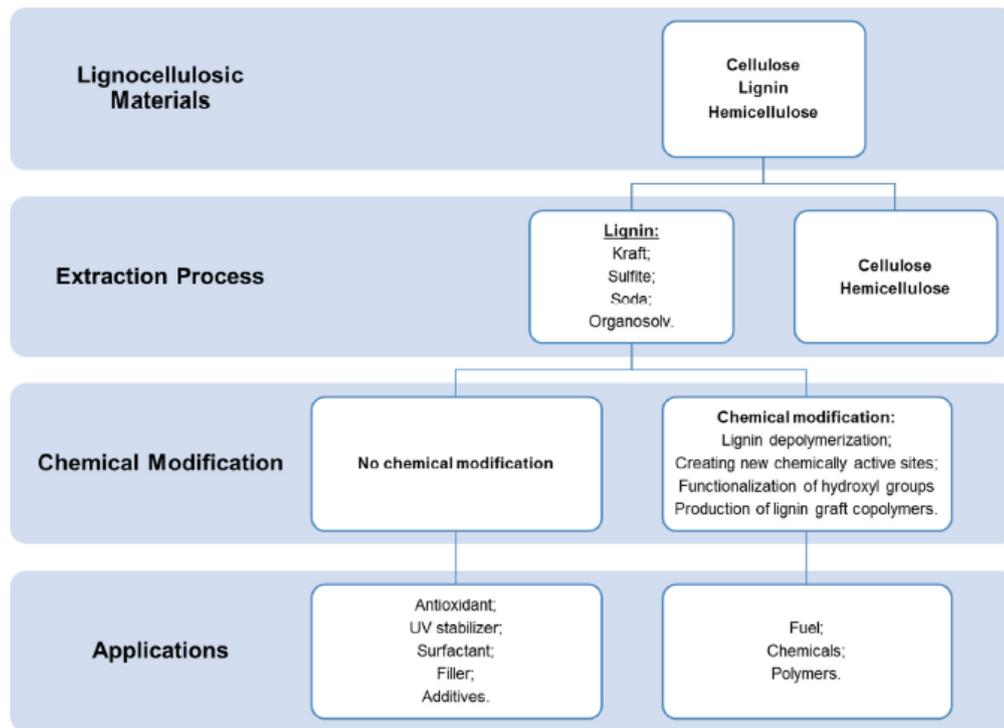
Os idealizadores da RenovaBio adaptaram políticas adotadas nos Estados Unidos e na União Europeia. A principal inspiração veio do *Renewable Fuel Standard (RFS)*, política pública em vigor no estado da Califórnia. O *RFS* define metas de redução de emissões e rotas para alcançá-las utilizando diferentes tecnologias e combustíveis, e também estabelece recompensas específicas para cada rota. Já a RenovaBio não delimita trilhas tecnológicas e os créditos de descarbonização terão um valor único, a ser definido pelo mercado [31].

Embora a lei da RenovaBio tenha sido regulamentada com rapidez, ainda há variáveis sem definição, a exemplo das metas individuais impostas às distribuidoras e a forma de calcular a eficiência dos produtores. Como a cotação dos CBIOS vai oscilar de acordo com a oferta e a procura, é difícil prever como será o funcionamento do mercado antes de conhecer as metas [31].

2.3.2 Aproveitamento de todo potencial da biomassa lignocelulósica através da pirólise da lignina

A lignina pode ser utilizada com ou sem modificação química, dependendo da aplicação desejada. A estrutura química da lignina (grupos fenólicos e alifáticos com hidroxila) pode ser modificada para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, conforme mostra a Figura 18.

Figura 18 – Principais processos realizados com o objetivo de valorizar a lignina.



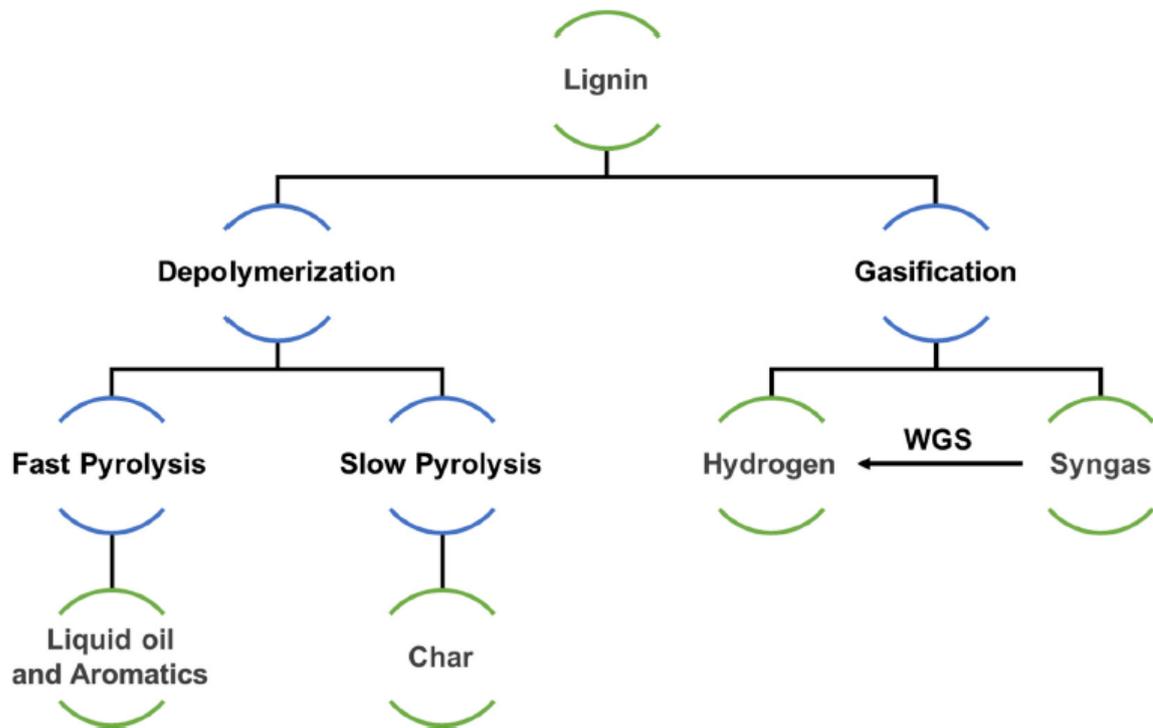
Fonte: Figueiredo *et al.*, 2018.

Existem quatro abordagens diferentes para modificar a lignina quimicamente:

1. Despolimerização ou fragmentação da lignina, usando-a como fonte de carbono ou para clivá-la em pequenos fragmentos que contêm anéis aromáticos;
2. Modificação da lignina pela síntese de novos sítios quimicamente ativos;
3. Modificação química dos grupos hidroxila presentes na estrutura da lignina;
4. Produção de copolímeros enxertados.

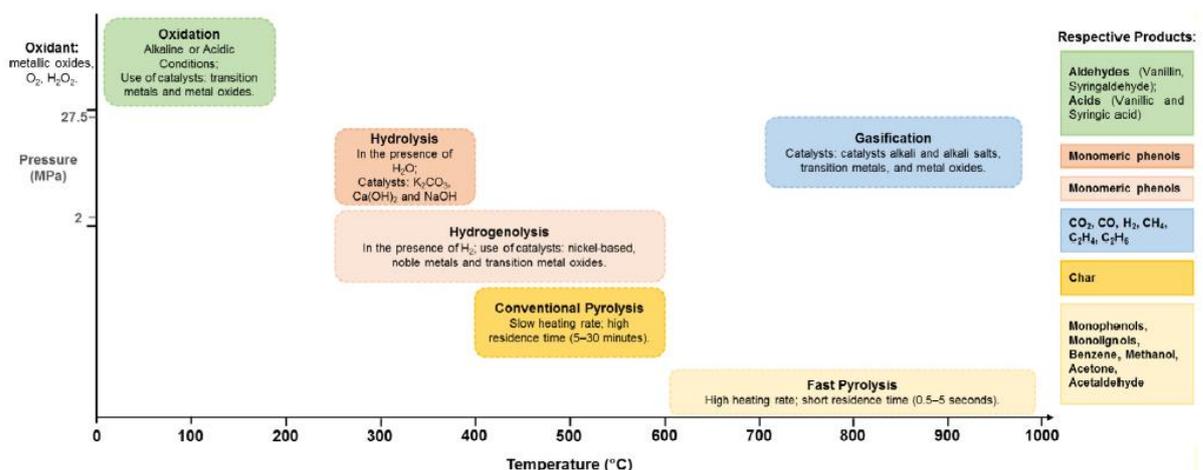
A despolimerização, ou fragmentação, é um método promissor para transformar e gerar produtos à base de lignina. As moléculas de lignina são convertidas em pequenos compostos para posterior aplicação como, por exemplo, biocombustíveis e produtos químicos básicos, como mostra a Figura 18. Os principais métodos termoquímicos aplicados para a despolimerização da lignina são: pirólise, oxidação, hidrólise e gaseificação (Figura 20) [33].

Figura 19 – Visão geral dos processos para converter a lignina em diferentes biocombustíveis.



Fonte: Figueiredo *et al.*, 2018.

Figura 20 – Visão geral das metodologias de despolimerização da lignina de acordo com a temperatura, presença de oxidantes e pressão.



Fonte: Figueiredo *et al.*, 2018.

Atualmente, existe uma grande variedade de pesquisas na área de conversão da biomassa em biocombustíveis e bioquímicos de alto valor agregado. Um dos

principais caminhos é a pirólise, que envolve a decomposição da matéria a altas temperaturas na ausência de oxigênio. A tecnologia de pirólise possui vantagens econômicas e se apresenta como um método de conversão eficiente em comparação a outras tecnologias termoquímicas [18, 21].

Os produtos de pirólise são: biocarvão (ou *biochar*), bio-óleo e biogás. Diferentes condições de processo resultam na formação de produtos em proporções e qualidades distintas. As principais variáveis que influenciam neste resultado são: tipo de biomassa, taxa de aquecimento, tempo de residência, tamanho das partículas da matéria-prima, temperatura final do processo e o tipo de reator. Através da conservação de massa, a composição química da biomassa determina os elementos químicos presentes nos três produtos de pirólise. A presença de elementos químicos específicos em cada fração de produto é determinada pelas condições da pirólise [10, 13].

Durante o processo pirolítico, a tendência de produção de uma fase aquosa geralmente aumenta com o aumento da fração de oxigênio na biomassa, uma vez que água é produzida. A presença de oxigênio também pode levar à produção de ácidos, o que prejudica a estabilidade do bio-óleo. Enxofre e nitrogênio não estão presentes na biomassa em grande quantidade, mas estarão presentes nos produtos da pirólise. Nesse caso, os produtos precisam de um pós-tratamento, uma vez que compostos sulfurosos são corrosivos, enquanto nitrogênio afeta a reatividade e a emissão de poluentes (como NO_x) [15].

A pirólise pode ser classificada em duas categorias diferentes: pirólise convencional (ou lenta) ou pirólise *flash* (ou rápida). Na pirólise lenta, a biomassa é aquecida a temperaturas próximas à 500°C , com baixa taxa de aquecimento e altos tempos de residência dos vapores formados. Em contraste, a pirólise rápida é realizada a temperaturas entre 600°C e 1000°C , com maior taxa de aquecimento e menor tempo de residência do que a pirólise convencional [13, 33].

Alterando todos esses parâmetros, é possível obter diferentes produtos da mesma biomassa. Por exemplo, quando o objetivo é obter um alto nível de produção de carvão, devem ser usadas baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimentos. Por outro lado, baixa temperatura, alta taxa de aquecimento e curto tempo de residência devem ser escolhidos para maximizar o rendimento do bio-óleo obtido da biomassa. A fim de maximizar o rendimento da produção de gás, alta temperatura

combinada com tempo de residência prolongado e baixa taxa de aquecimento são necessários [33].

As propriedades físicas da biomassa influenciam fortemente a hidrodinâmica gás/sólido bem como a transferência de massa/calor no reator de pirólise, de tal modo que isso afeta o rendimento e a composição dos três produtos de pirólise. As propriedades físicas mais importantes incluem: as características da matéria-prima, o tamanho da partícula e a umidade. Essas propriedades irão determinar as transformações físicas requeridas ou o pré-tratamento da biomassa recomendado [35].

É preferível processar a biomassa com baixo teor de umidade, depois de um pré-tratamento de secagem, até aumentar sua fragilidade e promover maiores forças de cisalhamento. Já o tamanho médio das partículas e sua densidade têm sido correlacionados com o seu movimento durante a pirólise [34]. Partículas grandes são mais sujeitas a gradientes internos de temperatura e efeitos de difusão de espécies, que afetam a distribuição e a composição do produto final da pirólise. A difusão “intra-partícula” entre as espécies aumenta o seu tempo de exposição nas condições de pirólise, enquanto o gradiente de temperatura leva a incertezas relacionadas à caracterização das condições de pirólise [10].

Como visto anteriormente, a biomassa é composta essencialmente de hemicelulose, celulose e lignina. Algumas pesquisas mostram as características da pirólise separada destes três materiais. Este tipo de pesquisa foi realizado pelo fato de vários estudos mostrarem que a pirólise da biomassa pode ser dividida em quatro etapas: vaporização da umidade, decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e, por fim, decomposição da lignina. As propriedades estruturais destes três componentes influenciam as características do processo pirolítico [13].

Análises termogravimétricas da lignina mostram que o comportamento da sua decomposição térmica é representado por três etapas, envolvendo a liberação de umidade, a volatilização e a decomposição da sua estrutura química. A maioria dos compostos fenólicos, junto com algumas moléculas pequenas, como: cetonas, aldeídos e ácidos, são produzidos na segunda etapa, a qual ocorre geralmente abaixo 500°C. A maior perda de peso da lignina ocorre em torno de 370°C a 400°C, faixa de temperatura superior à hemicelulose (200°C a 350°C) e à celulose (330°C a 370°C) [35].

É observado que a pirólise da lignina tem sido amplamente investigada sob temperaturas de pirólise entre 400°C e 800°C. A temperatura ideal para o rendimento de bio-óleo é entre 550°C e 650°C. Geralmente, mais de 40% em peso de bio-óleo e cerca de 20% em peso de compostos fenólicos podem ser obtidos sob temperatura ideal de pirólise. Contudo, a produção de bio-óleo da lignina é ainda menor do que a da biomassa, que atinge valores próximos à 70% em peso. Uma razão provável é o baixo ponto de fusão da lignina, o que facilita a aglomeração da lignina durante o processo de pirólise. Outra razão pode ser atribuída aos grupos metoxil da lignina, que são grupos ativos facilmente polimerizados para formar carvão [35]. A Tabela 4 apresenta uma comparação dos parâmetros do bio-óleo gerado pela pirólise da biomassa e pela pirólise da lignina.

Tabela 4 – Tabela comparativa dos parâmetros do bio-óleo gerado pela pirólise da biomassa e pela pirólise da lignina.

Parâmetro	Pirólise da biomassa	Pirólise da lignina
Produção de bio-óleo	70%	40%
Compostos fenólicos presentes no bio-óleo	50% da fração orgânica	80% da fração orgânica
Teor de água no bio-óleo	15% ~ 30%	8% ~ 15%
Teor de ácidos no bio-óleo	7% ~ 12%	0,3% ~ 0,9%

Fonte: Fan *et al.*, 2017.

Biocarvão:

Por causa do tratamento térmico e das variáveis que influenciam no processo, o biocarvão gerado na pirólise demonstra uma grande variedade de características referentes à porosidade, à área superficial e às propriedades físico-químicas (como: composição, distribuição de elementos, teor de cinzas e calor de combustão). O biocarvão possui diversas categorias de aplicações, dentre elas: sua transformação em carvão ativado para ser empregado como superfície adsorvente, como suporte de catalisadores, em processos de queima e como corretor de solo [7, 13, 33].

Bio-óleo:

Também chamado de líquido de pirólise, o bio-óleo é formado por meio da condensação rápida dos compostos voláteis liberados durante a degradação térmica

da hemicelulose, da celulose e da lignina presentes em sua matéria-prima. Tanto as características químicas como as físicas do bio-óleo estão intimamente ligadas às variáveis de processo (umidade da biomassa, tamanho das partículas, pré-tratamento, configurações do reator, taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de residência). A composição química do líquido de pirólise determina sua qualidade e consequentemente suas propriedades físicas e seu comportamento durante estocagem, manuseio e combustão [34].

A grande vantagem do bio-óleo quando comparado com sua matéria-prima formadora consiste no fato dele possuir 20 a 30 vezes maior densidade energética. Isso certamente resulta numa maior facilidade de transporte e manuseio, barateando os custos envolvidos com sua logística em relação aos combustíveis sólidos [13].

A maioria dos equipamentos (motores, caldeiras e turbinas) empregados para comportar os combustíveis líquidos convencionais (derivados do petróleo, alcoóis, diesel e óleos pesados) não possui estrutura suficiente para suportar problemas relacionados à baixa volatilidade, alta viscosidade, carbonização e corrosividade do bio-óleo. Desse modo, superados estes desafios, ou seja, ocorrendo um maior controle das suas propriedades físicas e químicas, atingidos padrões comerciais necessários para sua aplicação e criados equipamentos específicos para o desenvolvimento de todo seu ciclo produtivo e econômico, por sua natureza ambientalmente favorável, relacionada especialmente à neutralidade de emissão de CO₂ e à diminuição da produção de óxidos de enxofre e nitrogênio e outros gases poluentes, o bio-óleo certamente pode ser creditado como o combustível líquido do futuro [13].

O bio-óleo gerado pela pirólise de biomassa pode atuar como uma rica fonte de inúmeros componentes químicos de uso industrial. Dentre os produtos químicos presentes nos líquidos de pirólise e que são suscetíveis de recuperação estão: polifenóis, para uso em resinas com formaldeído; acetato de cálcio e magnésio, que podem ser aplicados em fertilizantes biodegradáveis; levoglucosano, que pode gerar glicose por meio da hidrólise; hidroxiacetaldeído, aromas e essências para a indústria de alimentos [7, 13, 33].

Bioqás:

Os gases não-condensáveis (a temperatura ambiente) são os produtos de pirólise mais leves e são compostos de pequenas cadeias de carbono (C1 – C4),

dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e outros componentes residuais. A alta fração de oxigênio molecular presente na biomassa promove a produção de dióxido e monóxido de carbono. A fração dos outros componentes (enxofre, nitrogênio, fósforo e inorgânicos) depende da composição inicial da matéria-prima [7, 13, 33].

2.3.3 Cana-Energia

A matéria-prima ideal para produção de biocombustíveis deve ser altamente produtiva e atender às demandas industriais, minimizando despesas e maximizando o rendimento do biocombustível. Assim, a cultura ideal precisará ter crescimento rápido, um período de colheita flexível e, como diferencial, balanço de carbono favorável, que é avaliado considerando todo fluxo de energia ao longo da cadeia produtiva e do impacto no meio ambiente [15].

O conceito de cana-energia foi inicialmente contemplado em Louisiana e Porto Rico, onde ocorreram as primeiras tentativas de obtenção de matéria-prima híbrida com grandes quantidades de biomassa, independentemente da quantidade de sacarose. Esse conceito é agora o foco especial de atenção, uma vez que a biomassa se tornou uma importante fonte de energia renovável e sustentável [15].

A cana-energia é usualmente selecionada através do cruzamento direto entre *Saccharum spontaneum* e *Saccharum officinarum* ou outras variedades comerciais de cana-de-açúcar. Este cruzamento garante não apenas um alto rendimento de fibras, mas também importantes fatores econômicos e ambientais. Além da produtividade no campo, o teor de açúcar e de fibras dos híbridos *Saccharum* são as principais características para seleção de reprodução. Essas características estão diretamente relacionadas à contribuição genética de cada um: por exemplo, quanto maior a presença de cromossomos *Saccharum spontaneum*, maior o teor de fibras e menor o teor de açúcar o híbrido selecionado terá [36].

A Tabela 5 lista as principais características de dois híbridos distintos: o tradicional híbrido produtor de açúcar, conhecido mundialmente como cana-de-açúcar, e um híbrido rico em fibras, a cana-energia. As Figuras 21 e 22 ilustram as diferenças da cana-de-açúcar tradicional e da cana-energia, em termos de perfilhamento, crescimento e quantidade de biomassa (fibras).

Tabela 5 – Tabela com dados comparativos entre a cana-de-açúcar e a cana-energia.

Características	Cana-de-açúcar	Cana-energia
Fibras	17,4%	33%
Açúcares solúveis	12,6%	5%
Peso por hectare (base seca)	16 t	59 t
Quantidade de fertilizante requerido	Alto	Baixo
Resistência	Baixa	Alta
Perfilhamento	Baixo	Alto
Ciclo de reprodução	8-12 anos	4-6 anos

Fonte: Santos, 2016.

Figura 21 – Diferenças entre a cana-de-açúcar (à esquerda) e a cana-energia (à direita).

Fonte: Santos, 2016.

Figura 22 – Cana-energia (à esquerda) e cana-de-açúcar (à direita) após 90 dias de plantio.

Fonte: Matsuoka, 2014.

Os híbridos de cana-energia demandam menos insumos agrícolas porque são mais resistentes a estresse biótico e abiótico. Essas vantagens permitem o melhor uso de água e nutrientes, minimizam o uso de herbicidas e pesticidas e permite o crescimento em ambientes mais pobres, o que elimina a competição com a produção de alimentos [15, 36].

Além do alto teor de fibra e de produtividade de biomassa, a cana-energia possui outras características importantes, como o alto perfilhamento e a alta produtividade nas soqueiras, que aumentam a produção durante anos de crescimento e aumentam a taxa de multiplicação [15, 36].

No Brasil, vários programas privados foram iniciados para seleção de híbridos de cana-energia. A empresa Monsanto seleciona híbridos nas suas instalações que produzem 138% a mais de biomassa total por área e 235% a mais de fibra. Outras empresas, como a GranBio, e centros tradicionais de pesquisa, como RIDESA e CTC, também desenvolveram programas de melhoramento genético para produção de cana-energia [36].

2.4 Aspectos de Saúde e Segurança

As novas tecnologias têm demonstrado uma substancial evolução nos índices de segurança, considerando que as melhores práticas de Saúde, Segurança e Meio Ambiente estão sendo implantadas desde a concepção do seu projeto. A segurança na indústria pode ser dividida em duas categorias: Segurança Ocupacional e Segurança de Processo.

A primeira visa prevenir acidentes de trabalho mais típicos, como quedas em trabalhos realizados em altura, uso inadequado de ferramentas ou de ferramentas inadequadas, choque elétrico, entre outros. Por sua vez, a Segurança de Processo visa evitar acidentes causados por falhas de equipamentos ou descontroles operacionais, que levam à perda de contenção de produtos perigosos, ocasionando incêndios, explosões ou intoxicações, além da perda da qualidade do produto final.

Dessa forma, a Gestão de Segurança de Processo (*PSM*, do inglês *Process Safety Management*) passa a ser considerada como um índice de qualidade nas empresas e é utilizada como critério competitivo para novas tecnologias. O *PSM* pode ser definido como um gerenciamento de risco, com aplicação sistemática de políticas de gestão, procedimentos e práticas de análises, avaliação e controle de riscos, com

o objetivo de proteger as pessoas, o meio ambiente e as instalações, evitando, assim, a interrupção do processo produtivo [37].

Os passos básicos de um gerenciamento de risco são:

1. Identificação dos perigos;
2. Análise dos riscos;
3. Implementação de um plano de controle e redução dos riscos;
4. Monitoração do plano;
5. Reavaliação periódica do plano.

A primeira etapa de um processo de gerenciamento de risco é a identificação dos perigos existentes em uma determinada instalação, com o objetivo de identificar os cenários de acidente a partir do uso de técnicas que sistematizam essa busca e de classificar os cenários, permitindo uma avaliação qualitativa de aceitabilidade ou não.

Existem diversas técnicas utilizadas para identificação de perigos, como Análise de Modos e Efeitos de Falhas (*FMEA*), Análise Preliminar de Perigos (*APP*), E se? (*What if?*) [38]. Neste trabalho serão abordados os conceitos referentes à técnica de Estudo de Perigo e Operabilidade (*HAZOP - Hazard and Operability Study*).

2.4.1 Conceito de risco e perigo

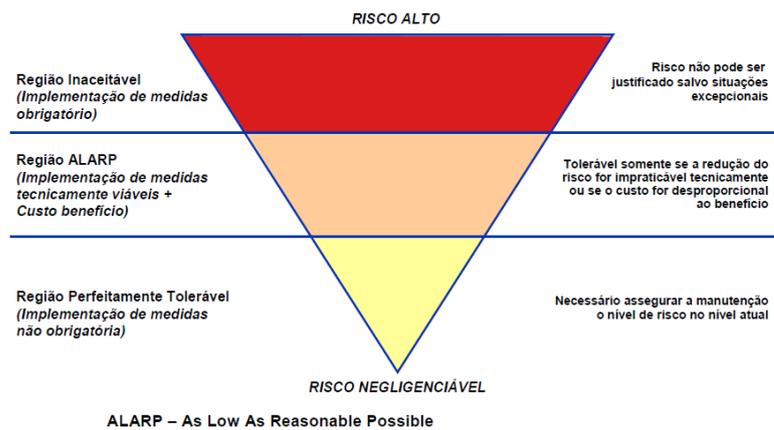
Risco pode ser definido como o potencial de ocorrência de consequências indesejadas decorrentes da realização de uma determinada atividade. A sua expressão quantitativa pode ser feita com o conceito de probabilidade de ocorrência ou analogamente com a frequência esperada de ocorrência. As consequências indesejadas caracterizam o fato de que o conceito de risco está intimamente ligado a algum tipo de dano, seja para a saúde, para a vida, para o meio ambiente ou para o patrimônio (privado ou público) [37].

Perigo é a característica de uma atividade ou substância que expressa a sua condição de causar algum tipo de dano a pessoas, a instalações ou ao meio ambiente. Ou seja, o perigo é uma fonte de riscos [37]. Assim, pode-se deduzir que a única forma de se eliminar totalmente um risco consiste na eliminação do perigo, o que, na maioria das vezes, não é possível.

Em geral, pode-se concluir que o risco por ser reduzido pelo aumento de proteções (ou, salvaguardas). Porém, existe a barreira dos custos, a qual sempre deve ser levada em consideração. Assim, existe a necessidade de, na prática, se adotar

algum tipo de critério, qualitativo ou quantitativo, de aceitabilidade dos riscos. Os critérios de aceitabilidade de riscos auxiliam na decisão se determinado cenário é aceitável ou não, e se há ou não necessidade de implementação de medidas adicionais de segurança. A maioria dos critérios existentes baseia-se no esquema ilustrado na Figura 23.

Figura 23 – Critérios de aceitabilidade de riscos.



Fonte: DNV, 2007.

Existem várias formas de se classificar um risco. Uma delas consiste na divisão entre os riscos que são decorrentes da operação normal de uma instalação e aqueles procedentes de acidentes, sejam estes de processo ou não. A Figura 24 ilustra a classificação dos riscos, bem como as indicações dos principais controles e técnicas de análises de risco aplicáveis.

Figura 24 – Classificação dos riscos, principais controles e técnicas de análises de riscos.



Fonte: DNV, 2007.

Na indústria, os riscos decorrentes de acidentes com origem nos distúrbios de processos produtivos estão relacionados a algum tipo de perda de contenção dos produtos manuseados na produção, seja por vazamento, ruptura de equipamentos e tubulações ou mesmo por explosões confinadas, a qual causa liberação súbita de produtos perigosos ou de grande quantidade de energia armazenada no processo.

2.4.2 Estudo de Perigo e Operabilidade (*HAZOP – Hazard and Operability Study*)

A técnica de *HAZOP* visa identificar os perigos e os problemas de operabilidade de uma instalação de processo. O principal objetivo de um Estudo de Perigo e Operabilidade (*HAZOP*) é investigar de forma minuciosa e metódica cada segmento de um processo, visando descobrir todos os possíveis desvios das condições normais de operação, identificando as causas responsáveis por tais desvios e as respectivas consequências. Uma vez verificadas as causas e as consequências de cada tipo de desvio, a metodologia procura propor medidas para eliminar ou controlar o perigo ou para sanar o problema de operabilidade da instalação [39].

A técnica de *HAZOP* foca tanto em problemas de segurança, buscando identificar os perigos que possam colocar em risco os operadores e os equipamentos da instalação, bem como em problemas de operabilidade, que possam causar parada no processo produtivo, danos ao meio ambiente, afetar a qualidade do produto ou a eficiência do processo. Portanto, o *HAZOP* identifica tanto os problemas que possam comprometer a segurança da instalação como aqueles que possam causar perda de continuidade operacional da instalação ou perda de especificação do produto [38].

Esta técnica é essencialmente um procedimento indutivo qualitativo, no qual uma equipe examina um processo, gerando perguntas sobre o mesmo, de maneira sistemática. As perguntas, embora sejam estimuladas por uma lista de palavras-guia, conforme Quadro 1, surgem naturalmente através da interação entre os membros de uma equipe multidisciplinar (especialidades de projeto, operação, segurança, manutenção, etc.) [38].

Logo, essa técnica de identificação de perigos consiste, fundamentalmente, numa busca estruturada das causas de possíveis desvios em variáveis de processo, ou seja, na temperatura, pressão, vazão ou composição, em diferentes pontos do

sistema (denominados *nós* de estudo ou simplesmente *nós*), durante a operação do mesmo [38].

Quadro 1 – Tipos de desvios associados com as palavras-guias.

Parâmetro	Palavra-guia	Desvio considerado
Fluxo	Nenhum	Nenhum fluxo
	Menos	Fluxo menor
	Mais	Fluxo maior
	Reverso	Fluxo reverso
	Também	Contaminação
Pressão	Mais	Pressão maior
	Menos	Pressão menor
Temperatura	Mais	Temperatura maior
	Menos	Temperatura menor
Nível	Mais	Nível maior
	Menos	Nível menor
Viscosidade	Mais	Viscosidade maior
	Menos	Viscosidade menor
Reação	Nenhum	Nenhuma reação
	Mais	Reação descontrolada
	Menos	Reação incompleta
	Reverso	Reação reversa
	Também	Reação secundária

Fonte: DNV, 2007.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os dados avaliados neste estudo foram gerados em uma unidade industrial de produção de etanol celulósico, referentes a quatro meses de operação, com exceção dos resultados da caracterização e pirólise da lignina, os quais foram gerados após experimentos realizados em laboratório. Para se atingir os objetivos esperados nesse trabalho, foram necessárias as seguintes amostras do processo:

- a. Palha da cana-de-açúcar *in natura*, coletada na recepção de matéria-prima;
- b. Material pré-tratado, coletado após a palha ser submetida ao processo de auto-hidrólise;
- c. Hidrolisado, coletado após ser atingido o tempo de residência da hidrólise enzimática;
- d. Fermentado, coletado com 12, 24, 36 e 40 horas de fermentação;
- e. Lignina, coletada nos filtros de lignina, os quais separam este subproduto da vinhaça produzida no fundo da primeira coluna de destilação.

3.1 Métodos

3.1.1 Preparação da amostra da palha *in natura* e do pré-tratamento

Este procedimento foi realizado segundo a norma ASTM E1757-01 (*Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis*) e foi aplicado para separar os compostos solúveis dos insolúveis a partir das amostras da palha *in natura* e do pré-tratamento, para determinar a composição química destas amostras.

As amostras foram lavadas, centrifugadas, separadas do líquido de lavagem e secas em estufa à 105°C. O respectivo líquido de lavagem (fração líquida) foi coletado depois da centrifugação e, então, filtrado. Depois da filtração da fração líquida foi determinado o teor de açúcares monoméricos solúveis, o teor de sólidos e, após a hidrólise ácida do líquido, o teor de oligômero solúvel. Na fração sólida seca, foi determinado o teor de lignina e de cinzas e, após a hidrólise ácida do sólido, o teor de oligômero/polímero insolúvel.

3.1.2 Preparação da amostra da hidrólise enzimática e da fermentação

Este procedimento foi realizado segundo a norma ASTM E1757-01 (*Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis*) e foi aplicado para separar o sólido da fração líquida nas amostras coletadas, para determinar a composição química das amostras hidrolisadas e fermentadas.

Para as amostras com sólidos em suspensão, foi utilizado um tubo de ensaio e uma centrífuga, com o intuito de separar a fração líquida da fração sólida. Após a centrifugação, na fração líquida foi determinado o teor de açúcares monoméricos solúveis, o teor de sólidos e, após a hidrólise ácida do líquido, o teor de oligômero solúvel.

A fração sólida separada a partir da centrifugação foi, então, lavada e centrifugada novamente. O líquido separado foi descartado e a parte sólida foi seca em estufa à 105°C, até massa constante. Através da fração sólida seca foi determinado, após a hidrólise ácida do sólido, o teor de oligômeros e polímeros insolúveis.

3.1.3 Hidrólise ácida para amostra sólida

Este procedimento foi realizado segundo as normas: ASTM E1757-01 (*Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis*) e NREL/TP-510-42618 (*Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*). A hidrólise ácida de uma amostra sólida foi realizada para converter os oligômeros/polímeros em açúcares monoméricos através da adição de uma solução de ácido sulfúrico a 72%. A fração líquida produzida durante a hidrólise ácida contém os monômeros procedentes dos oligômeros e polímeros iniciais. Estes açúcares foram depois quantificados por cromatografia líquida (*HPLC*: Dionex Ultimate 3000; coluna: Biorad Aminex 87P).

3.1.4 Hidrólise ácida para amostra líquida

Este procedimento foi realizado segundo as normas: ASTM E1757-01 (*Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis*) e NREL/TP-510-42618 (*Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*). A

hidrólise ácida de uma amostra líquida foi realizada para converter os oligômeros/polímeros em açúcares monoméricos através da adição de uma solução de ácido sulfúrico a 72%. Antes de realizar a hidrólise ácida, foi quantificado o teor de açúcares solúveis na amostra líquida. Então, foi realizada a hidrólise ácida da amostra líquida, convertendo os oligômeros e polímeros em açúcares monoméricos. Estes açúcares foram depois quantificados por cromatografia líquida (HPLC: Dionex Ultimate 3000; coluna: Biorad Aminex 87P).

3.1.5 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método de secagem direta em estufa a 105°C. Esse método baseia-se na perda de massa em estufa até que a amostra atinja massa constante. A Equação 02 descreve o teor de umidade.

$$Umidade (\%) = \frac{100 \times (W_i - W_f)}{(W_i - W_c)} \quad (02)$$

Onde:

W_i = Massa do cadinho + massa da lignina antes da secagem (g);

W_f = Massa do cadinho + massa da lignina depois da secagem (g);

W_c = Massa do cadinho (g).

3.1.6 Determinação do teor de sólidos

Este procedimento foi realizado segundo as normas: ASTM E1756-01 (*Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass*) e NREL/TP-510-42621 (*Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples*). O teor de sólidos totais foi determinado por secagem do líquido homogeneizado a 105°C, até a completa remoção da água. O teor de sólidos solúveis foi determinado por secagem de uma amostra de líquido filtrado (0,45 µm) a 105°C até atingir massa constante. O teor de sólidos de uma amostra é utilizado para converter os resultados analíticos obtidos para uma base seca.

3.1.7 Determinação do cálculo das eficiências

Os procedimentos analíticos de caracterização das amostras listados anteriormente permitiram a determinação das eficiências das áreas de pré-tratamento e fermentação. As Equações 03, 04 e 05 descrevem essas eficiências.

$$\text{Eficiência do pré – tratamento} = \frac{\text{Açúcares em base monomérica do pré – tratado}}{\text{Açúcares em base monomérica da biomassa limpa}} \quad (03)$$

$$\text{Eficiência da hidrólise} = \frac{\text{Açúcares em base monomérica no final da hidrólise}}{\text{Açúcares em base monomérica da biomassa limpa}} \quad (04)$$

$$\text{Eficiência da fermentação} = \frac{(\text{Etanol final} - \text{Etanol inicial})}{\text{Açúcares fermentescíveis no início da ferm.} \times 0,51^*} \quad (05)$$

*O fator 0,51 corresponde à conversão estequiométrica dos açúcares fermentescíveis em etanol.

3.1.8 Análise termogravimétrica (TGA) com calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric Analysis*) para determinação da degradação térmica da lignina foi realizada em um equipamento TGA-51H da marca SHIMADZU. A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC - *Differential Thermal Analysis*) foi realizada em um equipamento DSC-60 da marca SHIMADZU.

Os experimentos foram conduzidos com taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 40 mL/min. A temperatura máxima empregada para a TGA e a DSC foi de 900°C e 600°C, respectivamente.

3.1.9 Pirólise da lignina

O experimento de pirólise da lignina da palha da cana-de-açúcar desenvolvido neste estudo foi realizado em uma unidade experimental formada por um forno tubular (Marca JUNG - LT6; potência 2,5 kW; ano: 2010), aquecido por resistência elétrica, com a capacidade de atingir a temperatura de até 1000°C.

O forno possui um controlador de temperatura e de taxa de aquecimento (Marca JUNG J400), com banho termostático (Marca Tecnal TE-184) acoplado ao forno. Possui também quatro condensadores (Allihn 400 mm, tipo bola) ligados em série, permitindo a condensação dos materiais voláteis através do resfriamento com água fria. Dois kitassatos de 50 mL foram utilizados para coletar o bio-óleo gerado. Os gases não condensáveis foram retirados por uma bomba vácuo anexa à unidade.

O tamanho da lignina foi padronizado em pequenos pedaços (5,0 cm de largura, aproximadamente). A pesagem foi realizada em uma balança semi-analítica, mantendo-se a média de peso inicial da lignina adequado à capacidade do reator.

Com o objetivo de avaliar a influência das variáveis *temperatura* e *taxa de aquecimento*, a pirólise da lignina foi conduzida à taxa de aquecimento de 5°C/min e 15°C/min, tempo de retenção de 120 minutos e temperaturas finais de 500°C e 700°C. Foram utilizados dois condensadores, envolvidos em banho termostático a 5°C, para obtenção do bio-óleo a partir dos gases condensáveis. As Equações 06 e 07 descrevem os rendimentos.

$$Rendimento_{Biocarvão}(\%) = \frac{m_{Biocarvão}}{m_l} \times 100 \quad (06)$$

$$Rendimento_{Bio-óleo}(\%) = \frac{m_{Bio-óleo}}{m_l} \times 100 \quad (07)$$

Onde:

m_l = Massa inicial da lignina bruta (g);

$m_{Biocarvão}$ = Massa do biocarvão produzido (g);

$m_{Bio-óleo}$ = Massa do bio-óleo produzido (g).

O rendimento do gás produzido foi obtido por balanço de massa através da Equação 08.

$$Rendimento_{Gás} = 100 - Rendimento_{Biocarvão} - Rendimento_{Bio-óleo} \quad (08)$$

3.1.10 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas da amostra de lignina bruta e do biocarvão foi determinado por perda de massa em mufla a 800°C até obtenção de massa constante. O percentual de cinzas da amostra foi obtido através da Equação 09.

$$Teor\ de\ Cinzas\ (\%) = \frac{(M_i - M_f)}{(M_{ii} - M_c)} \times 100 \quad (09)$$

Onde:

M_c = Massa do cadinho (g);

M_i = Massa do cadinho + amostra inicial (g);

M_f = Massa do cadinho + amostra final (g).

3.1.11 Determinação do teor de material volátil e do teor de carbono fixo

As composições de material volátil das amostras de lignina bruta e do biocarvão foram determinadas após pesagem de 2g das amostras, onde as mesmas foram colocadas em mufla a 500°C por um período de 10 minutos, sob taxa de aquecimento igual a 10°C/minuto. Após esse tempo, a massa final da amostra foi obtida, sendo possível calcular o percentual de materiais voláteis através da Equação 10.

$$\text{Teor de Mateirais Voláteis (\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{(M_i - M_c)} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

M_c = Massa do cadinho (g);

M_i = Massa do cadinho + amostra inicial (g);

M_f = Massa do cadinho + amostra final (g).

O teor de carbono fixo foi determinado através da Equação 11.

$$\text{Teor de Carbono Fixo (\%)} = 100 - (\text{Teor de Cinzas} + \text{Teor de Material Volátil}) \quad (11)$$

3.1.12 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes nas amostras de lignina bruta e do biocarvão foram determinados por meio de FTIR. A análise foi conduzida em um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier, modelo Varian 660 IR, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr como agente dispersante.

3.1.13 Planejamento do Estudo de Perigo e Operabilidade (HAZOP)

Para realização do HAZOP, foi utilizado o *software* PHA-Pro, sendo este uma ferramenta específica para análises de risco. Através desse sistema é possível inserir

todos os dados pertinentes ao estudo e gerar planilhas com as informações consolidadas. A Figura 25 ilustra o modelo de planilha gerada pelo estudo de HAZOP.

Figura 25 – Planilha de HAZOP.

Estudo de Perigos e Operabilidade (HAZOP)								
Empresa:				Subsistema:				
Elaborado por:				Referência:				Data: Revisão:
Desvio	Causas	Deteção/ Salvaguardas	Efeitos	Cat Freq	Cat Sev	Cat Risco	Observações / Sugestões / Recomendações	No

Fonte: Autor, 2017.

Cada coluna dessa planilha foi preenchida, conforme a descrição abaixo.

1ª coluna – Desvio: Desvios identificados como passíveis de ocorrer para cada *nó* em análise.

2ª coluna – Causas: As causas de cada desvio foram discriminadas nesta coluna. Estas causas envolvem tanto falhas intrínsecas de equipamentos (vazamentos, rupturas, falhas de instrumentação, etc.) como erros humanos de operação e manutenção.

3ª coluna – Modos de detecção e salvaguardas: Nesta coluna foram identificados os possíveis modos de detecção para o desvio em análise, além das salvaguardas, as quais visam impedir o acontecimento dos desvios listados na 1ª coluna ou mitigam os efeitos avaliados.

4ª coluna – Efeitos: As possíveis consequências geradas a partir do desvio identificado foram listadas nessa coluna. São considerados tanto distúrbios operacionais, como perda de produto e interrupção da transferência, como efeitos que possam gerar incêndios, explosões, etc., ou danos aos operadores.

5ª coluna – Categoria de frequência: Cada cenário de acidente identificado foi classificado de acordo com a sua categoria de frequência, a qual fornece uma indicação qualitativa esperada de ocorrência.

6ª coluna – Categoria de severidade das consequências: Os cenários de acidente foram classificados em categorias de severidade, as quais fornecem uma indicação qualitativa do grau de **severidade das consequências** de cada um dos cenários identificados.

7ª coluna – Categoria de risco: Combinando-se as categorias de frequência com as de severidade obteve-se uma matriz de riscos, a qual fornece uma indicação qualitativa do nível de risco de cada cenário identificado na análise. Como referência, foi utilizada a matriz de aceitabilidade do risco, ilustrada pela Figura 26, da Resolução CEPRAM Nº 3.965 de 30 de junho de 2009, em conformidade com a Norma de Gerenciamento de Risco do Estado da Bahia – NT 01/09.

8ª coluna – Observações / Sugestões / Recomendações: As recomendações e sugestões propostas durante o estudo de risco foram descritas nesta coluna, além de observações pertinentes.

9ª coluna – Número do cenário: Os cenários classificados foram numerados cronologicamente, para facilitar a sua identificação posterior.

Figura 26 – Matriz de aceitabilidade do risco.

<p>Matriz de Aceitabilidade Norma de Gerenciamento de Risco do Estado da Bahia NT-01/2009*</p>		FREQUÊNCIA				
		IMPROVAVEL	REMOTO	OCASIONAL	PROVAVEL	FREQUENTE
		<p>Em plantas existentes ou projetos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ruptura por falha mecânica de vasos de pressão com inspeção e testes periódicos nos sistemas de proteção. Sem histórico de sobrecarga de pressão, temperatura ou vibração, sem histórico de comprometimento por trincas ou perda de espessura. - Falha de vários sistemas de proteção - Erro Humano: - Múltiplas falhas humanas em condições adequadas, com treinamento e procedimento. 	<p>Em plantas existentes ou projetos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Falha dupla de equipamentos. - Ruptura de equipamentos estáticos, línhas e acessórios sujeitos a inspeção. - Falha de componente eletrônico. - Erro Humano: - Dupla falha humana em condições adequadas de ergonomia com treinamento e procedimento. 	<p>Em plantas existentes ou projetos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Falha única de equipamento em bom estado de operação e manutenção. - Erro Humano: - Cenários que dependem de falha única humana em condições adequadas de ergonomia, com treinamento e procedimento. 	<p>Em plantas existentes:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Histórico de ocorrência menor que 1 por ano ou situação que já esteve próxima de ocorrer e nenhuma alteração feita no sistema. - Ruptura ou quebra de equipamentos reconhecidamente degradados ou com inspeção deficiente. - Erro humano: - Histórico de ocorrência menor que 1 por ano ou situação que já esteve próxima de ocorrer em empreendimentos similares. - Erro humano: - Erro humano por inexistência de treinamento e procedimento, em presença de condições de trabalho adequadas. 	<p>Em plantas existentes:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Histórico de uma ou mais ocorrências por ano e nenhuma alteração feita no sistema. - Erro humano: - Histórico de uma ou mais ocorrências por ano em empreendimentos similares. - Erro humano: - Atividade freqüente com inexistência de treinamento e procedimento, em presença de condições de trabalho adversas.
Faixa de Frequência Associada =		(f > 1.000.000 anos)	(10.000 < f ≤ 1.000.000 anos)	(100 < f ≤ 10.000 anos)	(1 < f ≤ 100 anos)	(f ≥ 1/ano)
S E V E R I D A D E	CATASTRÓFICA - Mais de 10 vítimas fatais. - Impacto irreversível ou de difícil reversão mesmo com ações mitigadoras ou impacto de grande magnitude e grande extensão, além dos limites da empresa.	MODERADO 1. Recomendação 2. Vulnerabilidade <u>Se permanece:</u> 3. AQR	MODERADO 1. Recomendação 2. Vulnerabilidade <u>Se permanece:</u> 3. AQR	NÃO ACEITO VUL e AQR	NÃO ACEITO VUL e AQR	NÃO ACEITO VUL e AQR
	CRÍTICA - Vítimas com lesões incapacitantes permanentes ou até 10 vítimas fatais. - Impacto que paralisa o sistema de tratamento de efluentes. - Impacto de magnitude considerável, porém reversível com ações mitigadoras que extrapolam a área de empresa. - Evasão de comunidade externa.	MODERADO 1. Recomendação 2. Vulnerabilidade <u>Se permanece:</u> 3. AQR	MODERADO 1. Recomendação 2. Vulnerabilidade <u>Se permanece:</u> 3. AQR	MODERADO 1. Recomendação 2. Vulnerabilidade <u>Se permanece:</u> 3. AQR	NÃO ACEITO VUL e AQR	NÃO ACEITO VUL e AQR
	MODERADA - Acidente com afastamento (CAF) ou SAF com restrição. - Evasão de funcionários. - Impacto de magnitude considerável, porém reversível com ações mitigadoras restrito à área da empresa.	ACEITO	ACEITO	ACEITO	MODERADO Recomendação	NÃO ACEITO Recomendação com ação imediata
	BAIXA - Acidente sem afastamento (SAF sem restrições). - Impacto ambiental de pequena magnitude com alcance interno ou externo ou reversível com ações imediatas. - Acidente restrito ao equipamento de origem do problema.	ACEITO	ACEITO	ACEITO	ACEITO	MODERADO Recomendação

Fonte: Resolução CEPRAM, 2009.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos e apresentados:

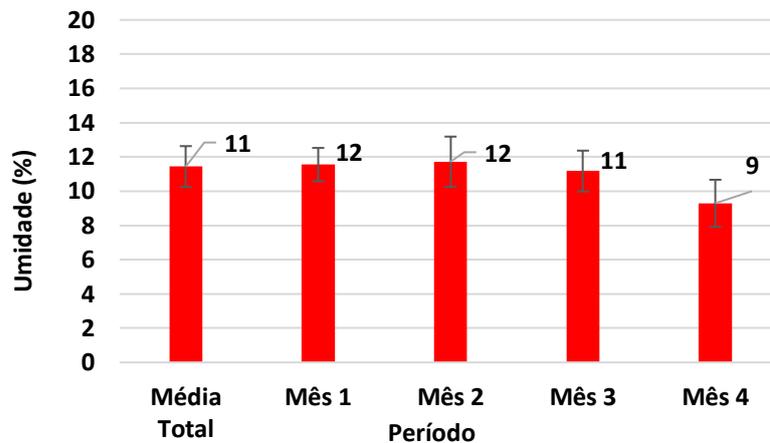
- Os principais resultados da caracterização da palha da cana-de-açúcar;
- A comparação, com os dados da literatura, dos resultados das eficiências das áreas de pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação de uma indústria de produção de etanol celulósico a partir da palha da cana-de-açúcar;
- A caracterização do resíduo lignocelulósico produzido em uma indústria de etanol 2G e os resultados do experimento de pirólise desse resíduo, sendo esta uma alternativa de agregar valor à rota de etanol de segunda geração;
- Os resultados do Estudo de Perigo e Operabilidade (*HAZOP*) realizada em área classificada de uma indústria de etanol de segunda geração.

Todos os dados apresentados referem-se a resultados alcançados na prática, em escala industrial, de uma indústria de produção de etanol celulósico e resíduo lignocelulósico a partir da palha da cana-de-açúcar, com exceção dos resultados da caracterização e pirólise desse resíduo, os quais foram gerados após experimentos realizados em laboratório. Os dados coletados representam quatro meses de operação. Os resultados desse estudo foram expostos de forma a preservar o sigilo tecnológico.

4.1 Caracterização da palha da cana-de-açúcar

A Figura 27 apresenta os resultados da umidade da palha da cana-de-açúcar, conforme procedimento descrito no Capítulo 3. Nos 3 primeiros meses, a matéria-prima fornecida para indústria teve origem do estoque ou centro de distribuição (CD) de palha. No último mês, visando aumento de produtividade e ganhos em logística, a palha da cana-de-açúcar foi colhida e enviada diretamente para a indústria, sem passar pelo CD.

Figura 27 – Umidade da palha da cana-de-açúcar *in natura*.



Fonte: Autor, 2017.

A composição da palha da cana-de-açúcar estudada é similar ao apresentado por ROCHA, 2017 [40]. De acordo com esta fonte, essa biomassa é composta por, aproximadamente, 35% de celulose, 24% de hemicelulose e 20% de lignina (base seca).

Considerando essa composição da palha da cana-de-açúcar *in natura* e após as devidas conversões para base monomérica, é possível observar que essa biomassa apresenta, em média, 60% de açúcares disponíveis para os processos de transformação 2G.

4.2 Eficiências e sinergia entre as áreas: Pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação de etanol de segunda geração

4.2.1 Pré-tratamento

A configuração do pré-tratamento avaliado neste trabalho tem o conceito tecnológico de auto-hidrólise ou *Liquid Hot Water (LHW)* em um único estágio de cozimento. Como relatado na seção 2.2.1, esta tecnologia é um processo físico-químico e consiste no cozimento da biomassa utilizando apenas água e vapor, operando em condições ótimas de temperatura, pressão e tempo de residência. Seu objetivo é solubilizar a hemicelulose, tornar a celulose mais acessível e evitar a formação de produtos de degradação e inibidores.

A biomassa é fornecida para a indústria em estudo na forma de fardos. As cordas presentes nos fardos são removidas no início do processo, para evitar problemas em máquinas e equipamentos (principalmente rotativos). Além disso, a biomassa é desfardada, peneirada e picotada, estando assim nas condições ótimas de alimentação do pré-tratamento.

Os principais parâmetros de controle do processo do pré-tratamento são a temperatura de operação, o tempo de residência e a relação líquido/sólido alimentados no reator. Além destes, os dois parâmetros de processo de resposta rápida da operação do pré-tratamento são o pH, que fornece um indicativo da severidade do reator em relação à solubilização dos açúcares, e o percentual de sólidos, que fornece uma resposta em relação à quantidade de água que está sendo alimentada no reator [15].

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros de controle, bem como a eficiência média do pré-tratamento apresentados na literatura e compatíveis com o processo *LHW* estudado durante o período avaliado.

Tabela 6 – Pré-tratamento: Parâmetros de controle, variáveis resposta e eficiência alcançada.

Parâmetro	Valores / Resultado	Fonte
Tempo de residência	~ 30 minutos	[15]
Severidade	3,6 ~ 4,2	[22]
Temperatura do reator	170°C ~ 200°C	[23, 41]
Eficiência	> 90%	[18, 41]

4.2.2 Hidrólise enzimática

O processo de hidrólise enzimática abordado nessa dissertação consiste no conceito de hidrólise e fermentação híbridas (*HHF – Hybrid Hydrolysis and Fermentation*), a qual envolve a hidrólise em um tanque até que a liberação de glicose diminua. A reação é, então, transferida para outro tanque e a temperatura é reduzida para fermentação, onde a hidrólise continua a baixas taxas simultaneamente com a produção de etanol.

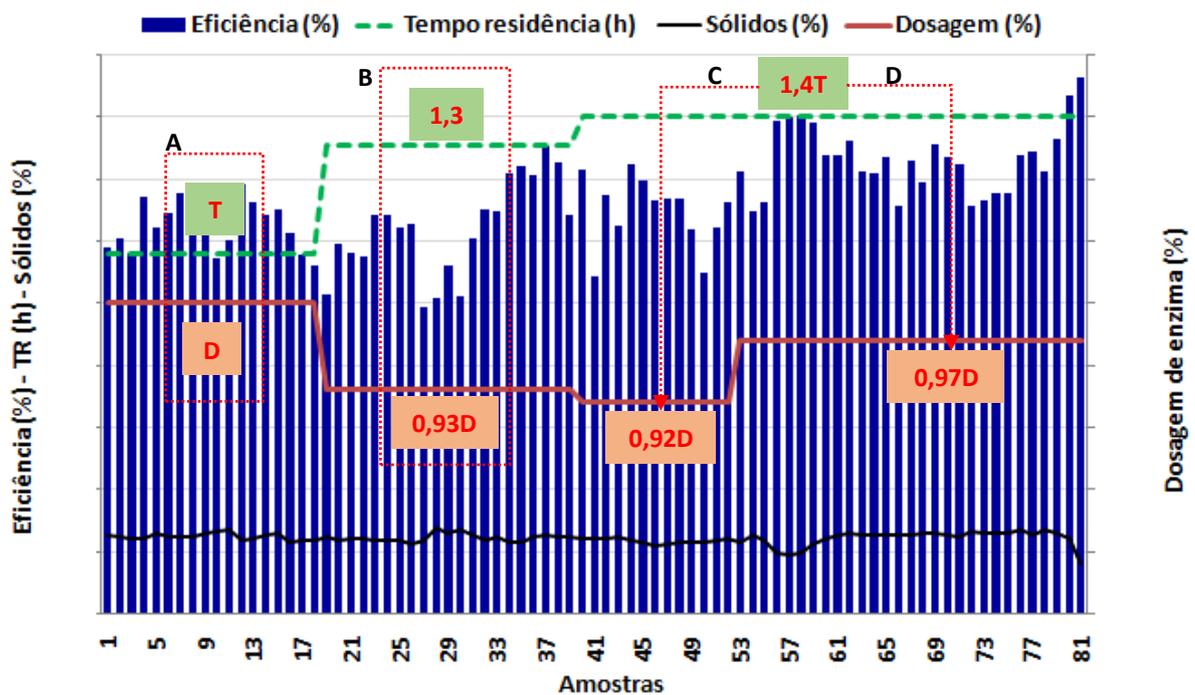
A eficiência da hidrólise é resultado de uma série de fatores, como: tempo de residência, pH, temperatura, dosagem de enzima, percentual de sólidos e

acessibilidade do material pré-tratado [15, 42]. O custo da hidrólise enzimática é mais baixo quando comparado com a hidrólise ácida ou básica porque a hidrólise enzimática ocorre, usualmente, em condições mais brandas de temperatura (50°C a 60°C) e pH (4,5 a 5,5), além de não apresentar problemas de corrosão [15, 42].

No processo abordado e estudado neste trabalho, o pH foi ajustado de forma eficiente pela adição de uma base solúvel fraca, e a temperatura foi controlada através de trocadores de calor. A dosagem da enzima é um dos principais fatores que impactam a eficiência da hidrólise enzimática. Quanto maior a dosagem, maior é a eficiência da hidrólise. Entretanto, para a escolha da dosagem deve ser considerado o equilíbrio econômico entre a eficiência e o custo da enzima.

A Figura 28 apresenta o perfil da eficiência da hidrólise enzimática como resposta da variação dos principais parâmetros de processo. Na fase A, foram mantidos constantes o tempo de residência e a dosagem de enzima em T horas e D%, respectivamente. Na fase B, o tempo de residência foi elevado em 30% e a dosagem de enzima foi igual a 93% em relação à dosagem inicial. A eficiência média foi mantida. Para fase C, o tempo de residência foi 1,4 vezes maior do que o tempo inicial e a dosagem de enzima igual a 92% em relação à dosagem inicial. Nesse período, a eficiência média aumentou 3% em relação ao valor inicial. Por fim, para fase D, o tempo de residência foi mantido e a dosagem de enzima foi igual a 97% em relação à dosagem inicial. A eficiência média em D foi 11% maior do que a eficiência média inicial.

Figura 28 – Eficiência da hidrólise enzimática após variação dos parâmetros de processo.



Fonte: Autor, 2017. Foi ocultada a escala de valores para preservar o sigilo tecnológico.

Visando a viabilidade da hidrólise enzimática industrial, além do ajuste adequado dos principais parâmetros desse processo (como dosagem de enzima), a eficiência da hidrólise deve ser, no mínimo, igual a 70% [15], sendo este um resultado possível de ser atingido na indústria de produção de etanol 2G.

4.2.3 Fermentação – Etanol de segunda geração

Após o pré-tratamento da biomassa e a hidrólise enzimática dos açúcares, o material hidrolisado segue para etapa de fermentação. Conforme relatado no item 2.2.3, no contexto da fermentação de segunda geração, a recuperação de fermento é mais difícil, devido à alta concentração de sólidos insolúveis, como lignina, açúcar insolúvel e cinzas. Portanto, a propagação da levedura é um passo importante antes de cada batelada de fermentação para a produção de etanol de segunda geração [15].

O objetivo da propagação é multiplicar a massa celular de levedura, que normalmente inicia com massas baixas para atingir valores finais satisfatórios para o processo. Para atingir essa massa final de levedura é necessário fornecer as condições de cultura e de nutrientes adequadas. A levedura após a propagação é

transferida para a fermentação e o sucesso da mesma, entre outros fatores, depende da qualidade e da quantidade da levedura produzida.

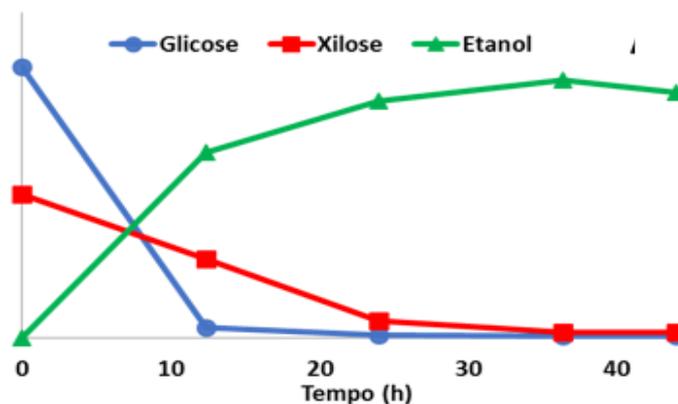
Para o período avaliado, a massa de levedura foi otimizada para se multiplicar 200 vezes. Ao longo de todo o período de operação, a propagação apresentou estabilidade na massa final de levedura.

Um processo de fermentação eficiente depende de uma combinação de vários fatores, como a qualidade da levedura propagada, das condições de processo (pH, temperatura e nutrientes), da qualidade do substrato (hidrolisado), da estabilidade operacional e dos fatores humanos (cumprimento de procedimentos).

Considerando que é a última unidade de processo antes do *downstream*, a fermentação depende fortemente da qualidade das unidades de processos anteriores, como a hidrólise enzimática, e, principalmente, o pré-tratamento. Mesmo seguindo todas as condições de processo corretamente e utilizando uma levedura robusta, a eficiência da fermentação 2G pode ser baixa se durante o pré-tratamento for gerado uma alta concentração de inibidores atingindo, ou se aproximando, do limite biológico da levedura.

Na Figura 29 é apresentado o perfil de consumo de açúcares e de produção de etanol celulósico durante o período de operação avaliado neste estudo. É possível observar que a glicose é totalmente consumida nas primeiras 24 horas de fermentação. Em virtude do fenômeno de repressão catabólica, o consumo da xilose é mais lento e o mesmo é acelerado à medida que a concentração da glicose no meio é reduzida.

Figura 29 – Perfil de consumo de açúcares e de produção de etanol celulósico na fermentação de segunda geração.

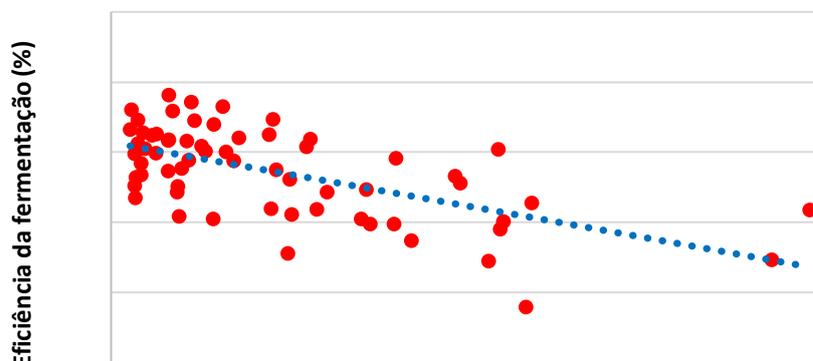


Fonte: Autor, 2017. Foi ocultada a escala de valores para preservar o sigilo tecnológico.

Durante o período de operação, a contaminação da fermentação por bactérias e/ou leveduras selvagens não foi um problema recorrente e, quando foram observados eventos de contaminação, as causas foram identificadas. As principais causas que resultaram em contaminação foram longos tempos de resfriamento do material hidrolisado, que favorecem a proliferação de microrganismos contaminantes, e procedimento de assepsia não cumprido corretamente.

Não foram realizadas análises microbiológicas para o monitoramento da contaminação por bactérias ou por leveduras selvagens na fermentação em virtude da dificuldade para realizar esse tipo de análise em amostras com alto teor de sólidos. Entretanto, foi realizado um monitoramento indireto utilizando o pH e, principalmente, o ácido láctico produzido durante a fermentação. A Figura 30 ilustra que existe uma correlação inversamente proporcional entre a eficiência da fermentação e a concentração de ácido láctico no final da fermentação.

Figura 30 – Correlação entre a eficiência da fermentação de etanol celulósico e a concentração de ácido láctico no final da fermentação.



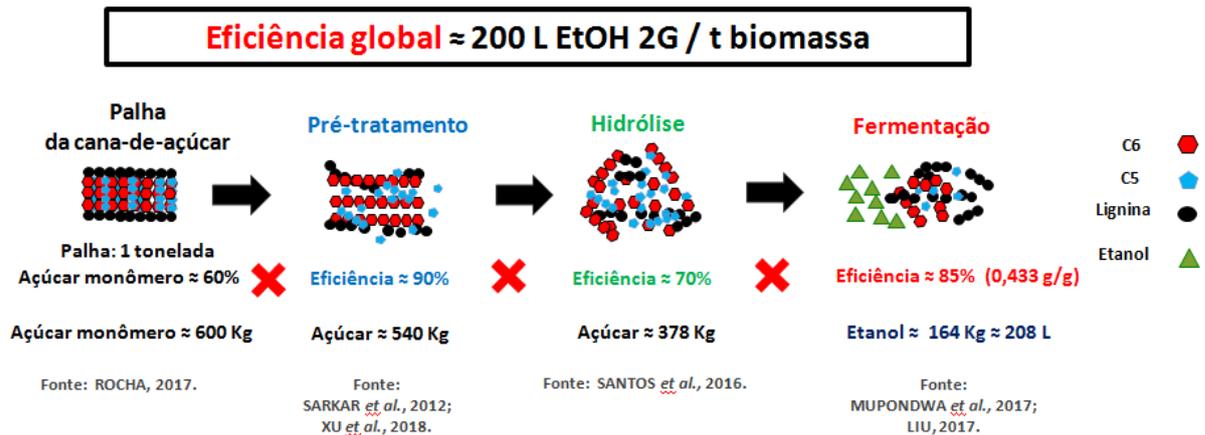
Fonte: Autor, 2017. Foi ocultada a escala de valores para preservar o sigilo tecnológico.

Durante o período avaliado, as etapas de pré-tratamento e hidrólise foram bem controladas, garantindo um material hidrolisado de boa qualidade para a fermentação. A literatura [43, 44] contempla eficiências acima de 85% para fermentação de segunda geração, valor compatível com o processo estudado.

Diante dos resultados gerados por área e dos valores amplamente divulgados na literatura sobre esse processo, é possível calcular a eficiência global de produção de etanol celulósico em escala industrial, conforme esquema ilustrado na Figura 31. Considerando a auto-hidrólise como tecnologia de pré-tratamento e o conceito de

hidrólise enzimática e fermentação híbridas, é possível atingir a produção de, aproximadamente, 200 litros de etanol por tonelada de palha de cana-de-açúcar processada.

Figura 31 – Eficiência por área e eficiência global do processo de produção de etanol celulósico.



4.3 Alternativas para agregar valor à rota de segunda geração

4.3.1 Caracterização do resíduo lignocelulósico

O resíduo lignocelulósico apresentou umidade igual a 7%. A análise desse parâmetro, bem como o seu resultado, é importante pelo fato de que, para se obter um líquido de pirólise estável e com uma única fase homogênea, é necessário o emprego de uma biomassa com teor de umidade menor do que 10% [13]. Além disso, quanto maior o teor de água na biomassa, menor a qualidade do líquido de pirólise, uma vez que diminui a sua estabilidade, seu poder de combustão e seu pH.

O resíduo lignocelulósico apresentou material volátil igual a 79,5%, teor de carbono fixo igual a 16,6% e teor de cinzas igual a 3,9%. Estas caracterizações são importantes para compreensão dos níveis máximos que podem ser alcançados na degradação térmica da lignina, de tal forma que seria impossível obter rendimentos em bio-óleo maiores do que o material volatilizado e alcançar resíduos sólidos menores que a soma do conteúdo de carbono fixo e do teor de cinzas.

A Tabela 7 apresenta os grupos funcionais do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar obtidos por meio de FTIR. O espectro apresentado na Figura 32 revela a sua natureza complexa e a contribuição de diferentes grupos funcionais

formadores desse resíduo. Os grupamentos funcionais mais abundantes na amostra analisada são: O–H, C=C de compostos aromáticos e C=O.

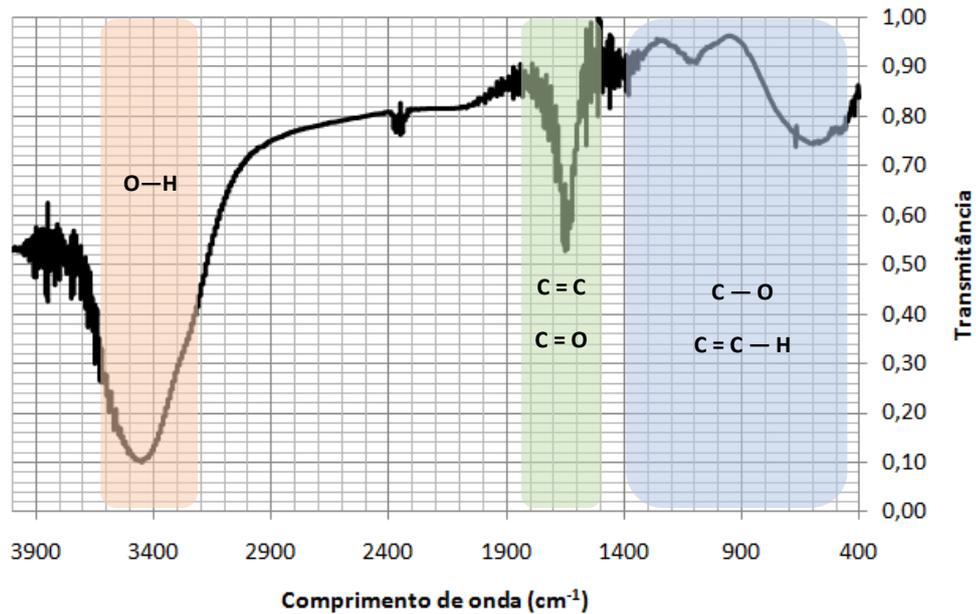
Tabela 7 – Grupos funcionais presentes no resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar obtidos por meio de FTIR.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Classes dos compostos
3400	O – H	Hidroxilas fenólicas e alifáticas
1700 ~ 1500	C = O C = C	Cetonas, carbonilas Ácido p-cumárico Anel benzênico Compostos aromáticos
1200 1000 ~ 600	C – O C = C – H	Éter Anéis guaiacílicos ³ Unidades sinapila e p-cumarila Compostos aromáticos

Fonte: Gonçalves, 2016; Gambarato, 2014; Leite, 2016; Saliba, 2001.

³ Segundo Araújo (2015, p. 13), a lignina é uma macromolécula formada pela polimerização de três álcoois precursores que dão origem às unidades fenilpropanóides denominadas siringil (S), guaiacil (G) e p-hidroxifenil (H). Estas unidades encontram-se distribuídas em diferentes proporções nos grupos vegetais. Espera-se que uma menor relação entre os monômeros siringil e guaiacil (S/G) na estrutura da lignina proporcione maior rendimento em carvão vegetal em virtude das estruturas (monômeros) do tipo guaiacil serem mais resistentes à degradação térmica.

Figura 32 – Espectro de FTIR do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar.



Fonte: Autor, 2019.

4.3.2 Análise termogravimétrica (*TGA*) do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar com calorimetria diferencial de varredura (*DSC*)

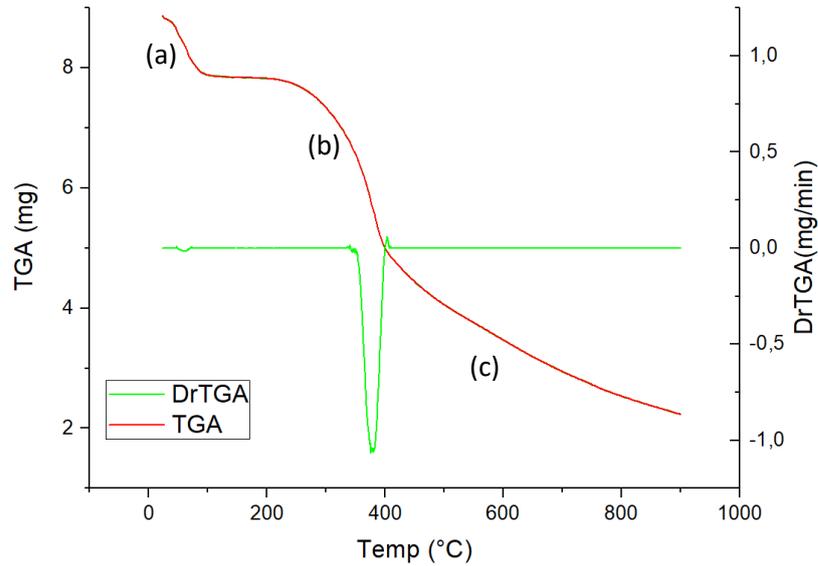
O estudo do comportamento térmico do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar teve como objetivo avaliar as curvas de perdas de massa, através da análise termogravimétrica, e as transformações de fase, através da análise térmica diferencial (*DrTGA*) em função da temperatura. Os resultados da análise termogravimétrica (*TGA* e *DrTGA*) e da calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) estão ilustrados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Através do termograma ilustrado pela Figura 33, é possível observar uma perda inicial de material de 11%, aproximadamente, relacionada à desidratação da amostra (Figura 33 – a). Considerando a faixa de temperatura de 100°C a 350°C, é observado um segundo fenômeno: a degradação proveniente da matéria orgânica hidratada (Figura 33 – b). A degradação térmica se completa a temperaturas acima de 400°C, onde se observa a perda gradativa da massa da amostra analisada (Figura 33 – c).

O termograma ilustrado na Figura 34 mostra um comportamento exotérmico do resíduo lignocelulósico até 300°C (Figura 34 – a), aproximadamente, assumindo um comportamento endotérmico a partir dessa temperatura (Figura 34 – b).

Figura 33 – Análise termogravimétrica do resíduo lignocelulósico.

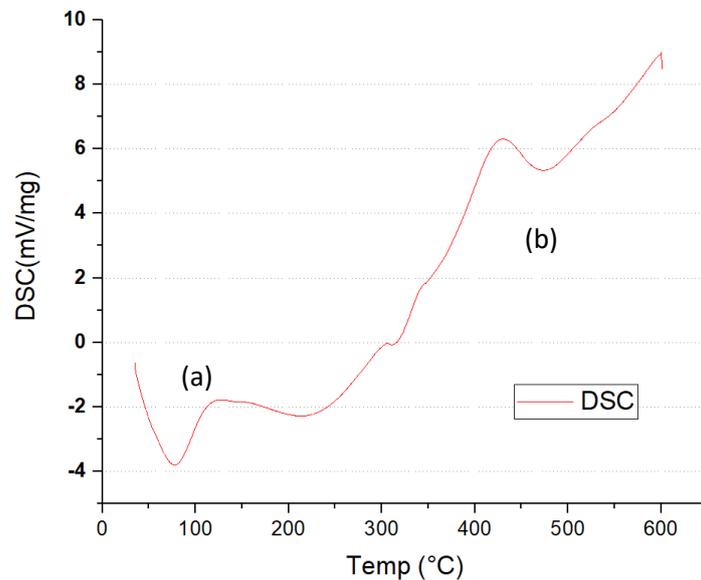
(a) Desidratação do resíduo lignocelulósico; (b) Degradação proveniente da matéria orgânica hidratada; (c) Degradação térmica do resíduo lignocelulósico.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 34 – Análise calorimétrica diferencial de varredura do resíduo lignocelulósico.

(a) Comportamento exotérmico; (b) Comportamento endotérmico.



Fonte: Autor, 2018.

4.3.3 Pirólise do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar

Como relatado no item 2.3.2, o uso de tecnologias mais eficientes pode criar novas oportunidades que agreguem valor ao processo de segunda geração. A transformação da biomassa em produtos renováveis de alta densidade, como o biocarvão e o bio-óleo, pode aumentar de forma significativa a rentabilidade das plantações de cana-de-açúcar e de toda rota associada à biomassa lignocelulósica. A pirólise é uma das tecnologias de conversão de biomassa mais estudada nas últimas décadas. Esta oferece uma rota rápida para quebrar as estruturas poliméricas da biomassa em produtos com alto rendimento e que são fonte para produtos de alto valor agregado [45].

É válido ressaltar que todas as diferentes tecnologias de pré-tratamento influenciam no comportamento da pirólise da biomassa. A baixa densidade, o alto teor de oxigênio e o alto teor de metais alcalinos presentes nas biomassas lignocelulósicas representam um desafio no processo de pirólise. O pré-tratamento da biomassa pode melhorar a sua qualidade, removendo grupos funcionais indesejados ou modificando a estrutura da biomassa, o que beneficia a conversão da biomassa e a otimização da formação dos produtos de pirólise [10].

Considerando que a tecnologia de auto-hidrólise consiste em uma degradação parcial da celulose, enquanto praticamente toda hemicelulose é decomposta, o produto de pirólise da biomassa mudará de forma correspondente. Análises mostram que a auto-hidrólise resulta em uma redução do teor de cetonas e ácidos no bio-óleo [10]. Há estudos que informam que os produtos típicos formados a partir da pirólise da lignina são fenóis e compostos aromáticos [13].

Os principais dados referentes aos experimentos de pirólise, bem como os rendimentos em termos de biocarvão, bio-óleo e gases não-condensáveis, estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados e rendimentos obtidos pelo experimento de pirólise do resíduo lignocelulósico.

Parâmetro	1	2	3	4
Temperatura (°C)	500	700	500	700
Taxa de aquecimento (°C/min)	5	5	15	15
Tempo de retenção (min)	120	120	120	120
Rendimento: Biocarvão (%)	40 ± 0,7	33 ± 1,1	38 ± 1,6	30 ± 0,7
Rendimento: Bio-óleo (%)	31 ± 1,2	33 ± 0,4	30 ± 1,3	39 ± 1,9
Rendimento: Gases não-condensáveis (%)	28 ± 0,5	34 ± 0,7	32 ± 0,3	31 ± 2,6

Fonte: Autor, 2018.

Através dos dados apresentados, é possível observar que:

1. Ao aumentar a temperatura de 500°C para 700°C, mantendo-se a taxa de aquecimento igual a 5°C/minuto, houve uma redução de 7% no rendimento de pirólise em relação ao biocarvão. A alteração do rendimento em relação ao bio-óleo foi pequena;
2. Ao aumentar a temperatura de 500°C para 700°C, mantendo-se a taxa de aquecimento igual a 15°C/minuto, houve uma redução de 8% no rendimento de pirólise em relação ao biocarvão e um aumento de 9% do rendimento em relação ao bio-óleo;
3. Considerando a temperatura de 500°C, as mudanças dos rendimentos foram pequenas ao alterar as taxas de aquecimento de 5°C/min para 15°C/min;
4. Considerando a temperatura de 700°C, houve uma elevação de 6% no rendimento do bio-óleo ao aumentar a taxa de aquecimento de 5°C/min para 15°C/min.

O melhor rendimento do bio-óleo, valor igual a 39 %, ocorreu na condição de temperatura igual a 700°C e taxa de aquecimento igual a 15°C/minuto. O rendimento do bio-óleo apresentou um valor médio 6% maior quando a pirólise foi submetida à taxa de aquecimento igual a 15°C/minuto. Em relação ao biocarvão, o melhor rendimento, valor igual a 40%, ocorreu na condição de temperatura igual a 500°C e taxa de aquecimento igual a 5°C/minuto.

Desta forma, é possível concluir que o rendimento do bio-óleo aumenta com a elevação da temperatura. Em relação à taxa de aquecimento, à medida que este parâmetro é elevado, há variação positiva do rendimento em bio-óleo, uma vez que a

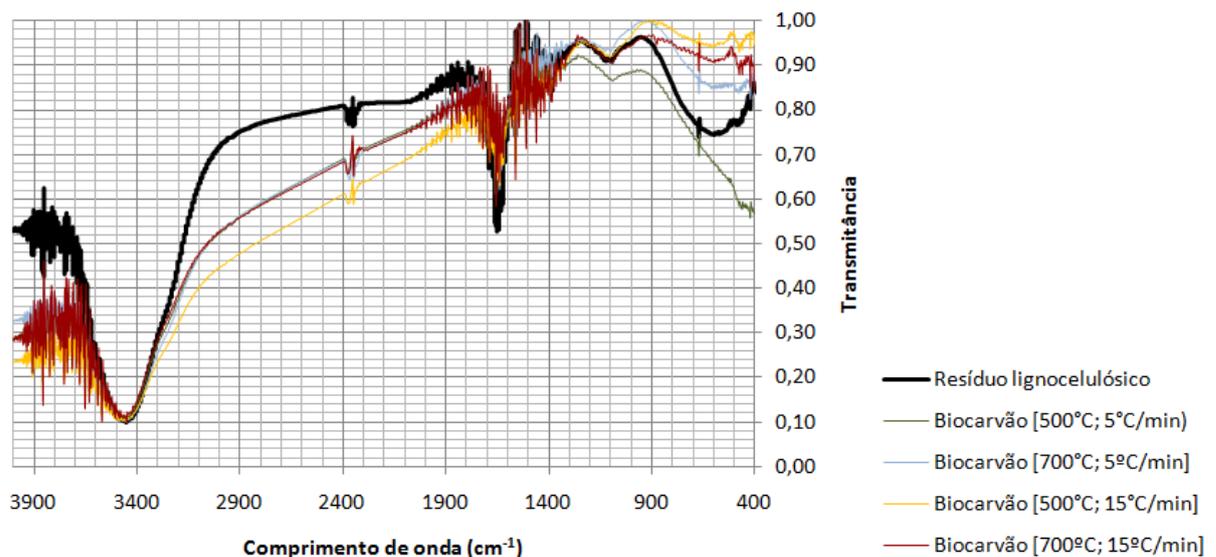
elevação da taxa de aquecimento diminui as limitações de transferências de calor e massa, resultando na máxima obtenção de líquido de pirólise.

Por fim, em contraste com o resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar, o espectro de FTIR do biocarvão advindo da pirólise (Figura 35) mostra que o processo pirolítico não removeu totalmente os principais grupos funcionais presentes nesse resíduo.

Segundo Gonçalves (2016, páginas 106, 111, 121), a temperatura é o parâmetro que mais impacta no rendimento da pirólise, quando comparada com a taxa de aquecimento. De acordo com esse autor, rendimento do bio-óleo aumenta até a temperatura de 600°C e depois volta a cair. Esta característica refere-se ao fato de que a menores temperaturas parte da matéria presente na amostra não é decomposta. Porém, a temperaturas mais altas é aumentado o processo de gaseificação [13].

Esta informação pode ser complementada pelo resultado da análise do teor de voláteis do biocarvão *versus* rendimentos de pirólise. Considerando o processo pirolítico realizado sob a temperatura de 700°C, o teor de voláteis do biocarvão apresentou redução de 16% em relação à amostra bruta (resíduo lignocelulósico). E foi sob esta condição que o rendimento em termos de gases apresentou melhor resultado (32,5%).

Figura 35 – Espectro de FTIR do resíduo lignocelulósico da palha da cana-de-açúcar em contraste com o biocarvão.



Fonte: Autor, 2019.

Ao analisar os resultados gerados pelos experimentos de pirólise realizados nesse estudo, são propostos, como trabalhos futuros, a realização dos mesmos experimentos sob a temperatura de 600°C, bem como a variação de mais um parâmetro do processo pirolítico, como o tempo de residência, sendo este definido como o tempo médio em que os vapores da pirólise permanecem no reator ao ser atingida a temperatura desejada.

Geralmente, quanto maior o tempo de residência, maiores são os rendimentos de gás não condensável e de compostos orgânicos leves, e menor é o rendimento do bio-óleo. Embora o curto tempo de residência seja benéfico para a produção do bio-óleo, ele pode não ser bom para a qualidade do produto líquido, porque quanto menor o tempo de residência, mais produtos macromoleculares são produzidos devido à quebra aleatória da lignina. Assim, o tempo de residência adequado deve ser identificado e selecionado para melhorar a qualidade do bio-óleo [35].

4.4 Estudo de Perigo e Operabilidade (*HAZOP*) realizado em indústria de produção de etanol celulósico

O *HAZOP* foi realizado para o sistema de destilação de uma indústria de produção de etanol celulósico em virtude da característica inflamável e explosiva do etanol.

Neste estudo foram avaliados 4 *nós* do sistema referente à primeira coluna de destilação, estando os mesmos listados na Quadro 2. É neste sistema que está presente o etanol nos seus limites inferior (3,3%) e superior (19%) de explosividade.

Quadro 2 – Identificação dos *nós* para realização do *Hazop*.

<i>Nó</i>	Descrição do <i>nó</i>	Número do cenário
1	Coluna de destilação	1 - 22
2	Sistema de corrente de topo	23 - 37
3	Sistema de vácuo	38 - 49
4	Sistema da corrente de fundo	50 - 63

Fonte: Autor, 2017.

O *HAZOP* deu origem a vários possíveis desvios das condições normais de processo, sendo gerados 63 cenários, os quais foram passíveis de classificação quanto a sua frequência de ocorrência e severidade e, conseqüentemente, risco. Destes, 31 cenários foram classificados quanto à frequência de ocorrência e severidade, conforme apresentados na Figura 36.

No entanto, 32 cenários não foram classificados no *HAZOP*, pelo fato de não representarem riscos significativos e/ou passíveis de classificação, ou não terem sido identificadas as causas que pudessem gerar estes desvios, ou ainda pelo fato destes desvios já terem sido analisados em outros cenários ou *nós* do mesmo estudo.

Figura 36 – Matriz de risco gerado pelo *HAZOP* realizado em uma indústria de produção de etanol celulósico.

Matriz de Aceitabilidade		Categorias de Frequência					Total
		Improvável	Remoto	Ocasional	Provável	Frequente	
Categorias de Severidade das Conseqüências	Catastrófica	0	0	0	0	0	0
	Crítica	2	0	0	0	0	2
	Moderada	2	4	2	0	0	8
	Baixa	1	4	15	1	0	21
	Total	5	8	17	1	0	31

	Risco Não Aceito
	Risco Moderado
	Risco Aceito

Fonte: Autor, 2017.

Segundo os critérios adotados neste trabalho para as categorias de frequência, foram identificados 0 (zero) cenários na categoria “Frequente”, 1 cenário na categoria “Provável”, 17 cenários na categoria “Ocasional”, 8 cenários na categoria “Remoto” e 5 cenários na categoria de frequência “Improvável”.

Com relação à severidade, os cenários de acidente foram classificados da seguinte forma: 21 cenários com severidade “Baixa”, 8 com severidade “Moderada”, 2 com severidade “Crítica” e 0 (zero) cenários com severidade “Catastrófica”.

Os cenários identificados foram classificados quanto ao risco, onde 93,5% dos cenários foram classificados como “Risco Aceito” e 6,5% dos cenários classificados como “Risco Moderado”. Não houve cenários classificados como “Risco Não Aceito”.

Ao todo, foram propostas 2 recomendações obrigatórias (para os cenários classificados como “Risco Moderado”) e 11 sugestões de melhoria, não obrigatórias, que, se implementadas, contribuirão para reduzir ainda mais os riscos relacionados com os desvios identificados durante a realização desta análise.

5 CONCLUSÕES

A produção de etanol celulósico em escala industrial a partir da palha da cana-de-açúcar apresentou eficiências, global e por áreas, compatíveis com os diversos estudos relacionados à rota de segunda geração.

Considerando os principais resultados dos três processos (pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação), é possível produzir, aproximadamente, 200 litros de etanol celulósico por tonelada de biomassa processada.

No entanto, os custos de produção relacionados à segunda geração ainda representam um desafio para o setor. Incentivos governamentais, como os ofertados pelos Estados Unidos através do programa *RFS*, fazem com que o mercado do etanol celulósico seja mais rentável para exportação. O Brasil está propondo alternativas, como o *RenovaBio*, para valorizar o mercado interno de biocombustíveis. Porém, apesar de todos os benefícios já apresentados, muito ainda precisa ser feito.

Uma outra forma de agregar valor à biomassa lignocelulósica é através do total aproveitamento do potencial que essa matéria-prima apresenta. Atualmente, o resíduo lignocelulósico, gerado como subproduto em indústrias de produção de etanol celulósico, está sendo direcionado para caldeira para geração de vapor e energia. Porém, a sua composição revela o seu potencial em fornecer novos produtos, como o biocarvão e o bio-óleo, aumentando de forma significativa a rentabilidade de todo processo.

A pirólise é uma das tecnologias de conversão de biomassa que oferece um caminho rápido para quebrar as estruturas poliméricas em produtos com alto rendimento e que são fonte para produtos de alto valor agregado. Os resultados deste trabalho mostraram que a pirólise do resíduo lignocelulósico a 700°C e taxa de aquecimento igual a 15°C/minuto apresentou o melhor rendimento do bio-óleo, atingindo valor igual a 39,0%. Em relação ao biocarvão, o melhor rendimento ocorreu na condição de temperatura igual a 500°C e taxa de aquecimento igual a 5°C/minuto, resultando no rendimento de 40,3%.

Desta forma, é possível concluir que o rendimento do bio-óleo aumenta com a elevação da temperatura. Em relação à taxa de aquecimento, à medida que este parâmetro é elevado, há variação positiva do rendimento em bio-óleo, uma vez que a elevação da taxa de aquecimento diminui as limitações de transferências de calor e massa, resultando na máxima obtenção de líquido de pirólise.

Em contraste com a lignina da palha da cana-de-açúcar, o espectro de FTIR do biocarvão advindo da pirólise, bem como a sua caracterização do teor de voláteis, cinzas e carbono, mostraram que o processo pirolítico não removeu totalmente os principais grupos funcionais presentes na lignina, o que representa boas oportunidades para trabalhos futuros.

Por fim, é válido ressaltar que, além de todos os benefícios ambientais e econômicos, as indústrias de segunda geração estão sendo construídas sob conceitos mais modernos, visando a preservação da saúde e da segurança de todos os envolvidos nos seus processos. O estudo de *HAZOP* realizado mostrou que, mesmo para os sistemas mais críticos do processo (destilação do etanol dentro dos seus limites de explosividade), apenas 6,5% dos cenários foram considerados como “Risco moderado”, sendo 93,5% dos cenários classificados como “Risco aceitável”. Não foi identificado cenário classificado como “Risco não aceitável”.

Com o intuito de expandir os resultados e abrir o leque de aplicações da biomassa lignocelulósica, a proposta para trabalhos futuros envolve o detalhamento e a identificação de novos e melhores parâmetros da pirólise da lignina da palha da cana-de-açúcar, a caracterização do bio-óleo e do biocarvão gerados.

REFERÊNCIAS

- [1] MUSSA, M. **A global growth rebound: How strong for how long?** Washington, DC. Peterson Institute for International Economics, 2003. Disponível em: <<https://piie.com/publications/papers/mussa0903.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2018.
- [2] **PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa. Brasília, 2006-2011.
- [3] **O DESEMPENHO DA INDÚSTRIA QUÍMICA**. Associação Brasileira da Indústria Química. Abiquim. São Paulo-SP, 2017.
- [4] CHIARAMONTI, DAVID. *et. al.* **Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method**. Biomass and Bioenergy, v. 46, p. 25-35, 2012.
- [5] WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top value added chemicals from biomass: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas**. U.S. Department of Energy, v. I, 2004.
- [6] SILVA, R. *et. al.* **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, v.32, n° 3, p. 661-671, 2009.
- [7] BONZELL, J. J. *et. al.* **Top value added chemicals from biomass: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin**. U.S. Department of Energy, v. II, 2007.
- [8] SILVA, C. E. D. F. *et. al.* **Biorefinery as a Promising Approach to Promote Ethanol Industry From Microalgae and Cyanobacteria**. Bioethanol Production from Food Crops, p. 343-359, 2019.
- [9] ABUD, A. K. D. S.; SILVA, C. E. D. F. **Bioethanol in Brazil: Status, Challenges and Perspectives to Improve the Production**. Bioethanol Production from Food Crops, p. 417-443, 2019.
- [10] WANG, S. *et. al.* **Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review**. Progress in Energy and Combustion Science, v.62, p. 33-86, 2017.
- [11] SANTOS, A. F. *et. al.* **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

- [12] FERREIRA, N. L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.
- [13] GONÇALVES, E. V. **Pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fixo: efeito de parâmetros de processo no rendimento e na qualidade do bio-óleo, do carvão e dos gases gerados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2016.
- [14] SANTOS, F. A. **Caracterização e aproveitamento da palha de cana-de-açúcar de diferentes regiões do Brasil para produção de etanol celulósico**. Tese (Doutorado em Bioquímica Agrícola). Programa de Pós-Graduação em Bioquímica Agrícola, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2013.
- [15] SANTOS, L. V. S. *et al.* **Second-Generation ethanol: The need is becoming a reality**. *Industrial Biotechnology*, v. 12, p. 40-57, 2016.
- [16] SILVA, R. D. O. **Utilização dos resíduos sólidos da indústria cacaeira para produção de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, 2018.
- [17] CHATURVEDI, V.; VERMA, P. **An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products**. *3 Biotech*, p. 415-431, 2013.
- [18] SARKAR, N. *et al.* **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview**. *Renewable Energy*, v.37, p. 19-27, 2012.
- [19] BENSAN, E.; MENSAN, M. **Chemical pretreatment methods for the production of cellulosic ethanol: Technologies and innovations**. *International Journal of Chemical Engineering*, 2013.
- [20] CANILHA, L. *et al.* **Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: An overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification and ethanol fermentation**. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2012.

- [21] DAS, P. *et. al.* **Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products.** *Biomass Energy*, v. 27, p. 445-457, 2004.
- [22] MICHELIN, M., TEIXEIRA, J. A. **Liquid hot water pretreatment of multi feedstocks and enzymatic hydrolysis of solids obtained thereof.** *Bioresource Technology*, v. 216, p. 862-869, 2016.
- [23] OVEREND, R. P., CHORNET, E. **Fractionation of lignocellulosics by steam aqueous pretreatments.** *Philos. Trans. R. Soc. London*, v. 321, p. 523–536, 1987.
- [24] BORDIGNON, S. E. **Bioprocesso de produção de etanol celulósico via tratamento com ozônio e hidrotérmico.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, 2017.
- [25] HARMSSEN, P. F. H. *et. al.* **Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass.** Energy Research Centre of the Netherlands, 2010.
- [26] HANOTU, J. *et. al.* **Intensification of yeast production with microbubbles.** *Food and Bioproducts Processing*, v.100, p. 424-431, 2016.
- [27] IMURA, M. *et. al.* **Metabolomics approach to reduce the Crabtree effect in continuous culture of *Saccharomyces cerevisiae*.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 126, n.2, p. 183-188, 2018.
- [28] POET RESEARCH. NARENDRANATH, V.; LEWIS, S. M. Propagating Microorganisms & Related Methods & Systems. Estados Unidos, patente n. US 2018 / 0171285 A1, 2015 Jun 17, 2018 Jun 21.
- [29] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Overview for Renewable Fuel Standard.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/renewable-fuel-standard-program/overview-renewable-fuel-standard>>. Acesso em: 20 jul. 2018.
- [30] BRASIL. **Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017.** RenovaBio. Brasília, 2017.
- [31] REVISTA PESQUISA FAPESP. **Impacto no mercado: RenovaBio, uma nova política nacional de biocombustíveis, vai premiar produtores eficientes e**

promete ampliar a oferta. Disponível em:

<<http://revistapesquisa.fapesp.br/2018/04/17/impacto-no-mercado/>>. Acesso em: 19 jun. 2018.

[32] **RENOVACALC^{MD}: MÉTODO E FERRAMENTA PARA A CONTABILIDADE DA INTENSIDADE DE CARBONO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO PROGRAMA RENOVABIO.** Agência Nacional do Petróleo. Brasília. ANP, 2018.

[33] FIGUEIREDO, P. *et al.* **Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications.** Progress in Materials Science, v. 93, p. 233-269, 2018.

[34] LANTEIGNW, J. *et al.* **Biomass pretreatments for biorefinery applications: Pyrolysis.** Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries. Ed. Springer, 2013.

[35] FAN, L. *et al.* **Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters.** Bioresource Technology, v. 241, p. 1118-1126, 2017.

[36] MATSUOKA, S. *et al.* **Energy Cane: Its concept, development, characteristics and prospects.** Advances in Botany, ID 597275, 2014.

[37] MACDONALD, D. **Practical Hazops, Trips and Alarms.** Ed. Newnes, 2004.

[38] **TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS.** Apostila, módulo 3. DET NORSKE VERITAS – DNV. Rio de Janeiro-RJ, 2007.

[39] **CONCEITOS FUNDAMENTAIS, FORMAS DE EXPRESSÃO E CRITÉRIOS DE ACEITABILIDADE DE RISCOS.** Apostila, módulo 1. DET NORSKE VERITAS – DNV. Rio de Janeiro-RJ, 2007.

[40] ROCHA, M. S. R. D. S. **Estudo integrado das etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2017.

[41] XU, Y. *et al.* **Modified simultaneous saccharification and fermentation to enhance bioethanol titers and yields.** Fuel, v. 215, p. 647-654, 2018.

[42] SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review**. *Bioresource Technology*, v. 83, 2002.

[43] MUPONDWA, E. *et al.* **Status of Canada's lignocellulosic ethanol: Part II: Hydrolysis and fermentation technologies**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 1535-1555, 2017.

[44] LIU, G.; BAO, J. **Maximizing cellulosic ethanol potentials by minimizing wastewater generation and energy consumption: Competing with corn ethanol**. *Bioresource Technology*, v. 245, p. 18-26, 2017.

[45] GARCÍA-PÉREZ, M. *et al.* **Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 65, p. 111-136, 2002.

[46] GAMBARATO, C. B. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Universidade de São Paulo. Lorena, 2014.

[47] LEITE, R. F. **Fracionamento de lignina de bagaço de cana: caracterização e eletrofiliação**. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2016.

[48] SALIBA, E. *et al.* **Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química**. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 31, n.5, p. 917-928, 2001.

[49] ARAÚJO, A. C. C. **Composição química monomérica da lignina da madeira de *Eucalyptus* spp. para produção de carvão vegetal**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2015.

[50] FAN, M. *et al.* **Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres**. *Fourier Transform - Materials Analysis*. ISBN: 978-953-51-0594-7, ed. InTech, 2012.