

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

GABRIELA FOGLIATO NUNES

**ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CASCA DE ARROZ
UTILIZANDO O SOFTWARE UNISIM® DESIGN**

**Bagé
2021**

GABRIELA FOGLIATO NUNES

**ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CASCA DE ARROZ
UTILIZANDO O SOFTWARE UNISIM® DESIGN**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Tânia Regina de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Rodrigues

**Bagé
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

N118a Nunes, Gabriela Fogliato

Análise da produção de etanol a partir da casca de arroz
utilizando o software UniSim® Design / Gabriela Fogliato Nunes.
59 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.

"Orientação: Tânia Regina de Souza".

1. Etanol. 2. Casca de arroz. 3. Simulação de processos. 4.
UniSim® Design. I. Título.

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa**

GABRIELA FOGLIATO NUNES

**ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CASCA DE ARROZ
UTILIZANDO O SOFTWARE UNISIM® DESIGN**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 30 de abril de 2021.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Tânia Regina de Souza
Orientadora
UNIPAMPA

Prof. Dr. Rodolfo Rodrigues
Coorientador
UFSM

Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda
UNIPAMPA

Prof. Dr. Édson Abel dos Santos Chiaramonte
UNIPAMPA

Assinado eletronicamente por **TANIA REGINA DE SOUZA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/04/2021, às 20:14, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE DENES ARRUDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/04/2021, às 20:14, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **EDSON ABEL DOS SANTOS CHIARAMONTE, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/04/2021, às 20:17, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **Rodolfo Rodrigues, Usuário Externo**, em 30/04/2021, às 20:43, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0511693** e o código CRC **A5099DDF**.

Dedico aos meus pais.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus pais Marcelo e Ligia Luciana por fazerem o possível e – na maioria das vezes – o impossível para tornarem tudo isso possível.

Agradeço aos meus avós, principalmente à minha avó Tereza e meu avô Milton por sempre terem me apoiado e acreditado em mim independente das minhas escolhas.

Agradeço às minhas tias, tios, primos e primas por estarem sempre mandando apoio e força mesmo estando longe.

Agradeço às minhas amigas Gabriela, Marcella, Mariana e Yasmin por me aguentarem todos esses anos, não me abandonarem e terem tornado toda essa jornada mais alegre e mais fácil (dentro do possível).

Por fim, agradeço a todos os meus professores, principalmente do curso de Engenharia Química, por terem colaborado em suas diferentes formas durante todos esses anos para a profissional que me tornei.

“Um leitor vive mil vidas antes de morrer. O homem que nunca lê vive apenas uma.”

George R.R. Martin

RESUMO

As políticas ambientais atuais buscam à redução no consumo energético e no despejo de resíduos ao meio ambiente, através da pesquisa e desenvolvimento de alternativas ligadas geralmente às fontes renováveis. O aproveitamento de biomassa de resíduos agroindustriais como a casca de arroz para geração de energia é uma boa alternativa tanto para a produção de bioetanol como um novo destino aos resíduos. O método utilizado para a obtenção de etanol de segunda geração através das matérias-primas lignocelulósicas – como a casca de arroz – é através de uma hidrólise ácida seguida de uma fermentação e destilação. Esse processo pode ser planejado, analisado e otimizado por meio de *softwares* especializados na simulação de processos, como o *UniSim[®] Design*. Assim, com interesse no desenvolvimento da região de Bagé, o presente estudo consistiu em produzir a simulação do processo de obtenção de etanol a partir da casca de arroz utilizando o *software UniSim[®] Design* bem como realizar estudos das condições ótimas do processo. A simulação foi realizada a partir de um reator de conversão como adaptação para o processo fermentativo seguida de etapas de separação a fim de alcançar a maior pureza de etanol dentro dos parâmetros de processo utilizados. Em relação à pureza do etanol obtido bem como os demais produtos do processo, o estudo da simulação apresentou melhores resultados quando comparados à literatura, porém ainda é necessário a adição de novas etapas de purificação no fluxograma a fim de se obter produtos mais refinados. Em uma análise geral de todas as etapas envolvidas na obtenção do etanol, a produção de bioetanol obtida no processo é cerca de 2.338,0 L/h com uma pureza de 66,3% de etanol a partir de 3,042 t/h de casca de arroz. Também foi possível obter um rendimento teórico de etanol de 150,7 L/t, rendimento real de 78,25 L/t e uma eficiência do processo de 51,9%. Além disso, a partir dos estudos das condições ótimas do processo é possível alcançar uma pureza de 66,57% de etanol com uma proporção de biomassa/água de 1:2,75 como corrente de alimentação obtida através dos estudos de condições ótimas de processo.

Palavras-chave: Etanol. Casca de arroz. Simulação de processos. *UniSim[®] Design*.

ABSTRACT

Current environmental policies seek to reduce energy consumption and waste disposal into the environment, through research and development of alternatives generally linked to renewable sources. The use of biomass from agro-industrial residues such as rice husk for energy generation is a good alternative both for the production of bioethanol and as a new destination for waste. The method used to obtain second generation ethanol using lignocellulosic raw materials - such as rice husk - is through acid hydrolysis followed by fermentation and distillation. This process can be planned, analyzed and optimized using specialized software for process simulation, such as UniSim® Design. Thus, with interest in the development of the Bagé region, the present study consisted of producing a simulation of the process of obtaining ethanol from rice husks using the UniSim® Design software as well as conducting studies of the optimum conditions of the process. The simulation was carried out from a conversion reactor as an adaptation for the fermentation process followed by separation steps in order to achieve the highest purity of ethanol within the process parameters used. Regarding the purity of the ethanol obtained as well as the other products of the process, the simulation study showed better results when compared to the literature, however it is still necessary to add new purification steps in the flowchart in order to obtain more refined products. In a general analysis of all steps involved in obtaining ethanol, the production of bioethanol obtained in the process is about 2,338.0 L/h with a purity of 66.3% of ethanol from 3.042 t/h of rice husk. It was also possible to obtain a theoretical ethanol yield of 150.7 L/t, a real yield of 78.25 L/t and a process efficiency of 51.9%. In addition, based on the study of the optimum process conditions, it is possible to achieve a purity of 66.57% ethanol with a biomass/water ratio of 1:2.75 as a feed current obtained through the study of optimum process conditions.

Keywords: Ethanol. Rice husk. Process simulation. UniSim® Design.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Curva de Hubbert para o Brasil..... | 18 |
| Figura 2 – Rotas de produção de etanol em diferentes matérias-primas..... | 20 |
| Figura 3 – Gráfico da produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2018 | 22 |
| Figura 4 – Fluxograma do processo de beneficiamento de arroz..... | 23 |
| Figura 5 – Estrutura da celulose..... | 25 |
| Figura 6 – Açúcares que compõem a hemicelulose..... | 26 |
| Figura 7 – Reator de fermentação..... | 35 |
| Figura 8 – Etapa de destilação e purificação..... | 36 |
| Figura 9 – Janela de seleção das correntes para avaliação..... | 37 |
| Figura 10 – Janela de seleção das variáveis dependentes..... | 38 |
| Figura 11 – Janela de variação dos parâmetros..... | 38 |
| Figura 12 – Janela da representação dos resultados..... | 39 |
| Figura 13 – Fluxograma da obtenção do bioetanol implementado no <i>UniSim® Design</i> .. | 30 |
| Figura 14 – Variação da pureza do etanol em relação a sua vazão de água..... | 46 |
| Figura 15 – Gráfico da variação da temperatura na entrada no vaso de separação V-100 | 47 |
| Figura 16 – Variação da vazão de vapor na alimentação da torre de absorção T-101..... | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Rendimentos da produção de etanol lignocelulósico..... | 22 |
| Tabela 2 – Composição da casca de arroz..... | 25 |
| Tabela 3 – Propriedades dos compostos hipotéticos pelo Aspen HYSYS® | 34 |
| Tabela 4 – Especificações do etanol hidratado..... | 36 |
| Tabela 5 – Dados das principais correntes do processo 1:5..... | 41 |
| Tabela 6 – Dados das principais correntes do processo 1:2,89..... | 41 |
| Tabela 7 – Dados dos principais equipamentos do processo 1:2,89..... | 42 |
| Tabela 8 – Dados dos principais equipamentos do processo 1:5..... | 42 |
| Tabela 9 – Dados da corrente (4) do produto do processo fermentativo..... | 43 |
| Tabela 10 – Dados das correntes do produto da torre de absorção 1 (T-100)..... | 43 |
| Tabela 11 – Dados da corrente de Etanol..... | 44 |
| Tabela 12 – Vazão e pureza do etanol..... | 44 |
| Tabela 13 – Rendimento e Eficiência do processo..... | 45 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo
ATP – Trifosfato de Adenosina
Coord. – coordenador
E – Eficiência
E2G – Etanol de Segunda Geração
EHC - Etanol hidratado combustível
EHCP – Etanol hidratado combustível premium
f – folha
MPs – Matérias-primas
Nº – número
NRTL – Non-random two-liquid
Org. – organizador
p. – página
PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S. A
P – Pressão
RFA – Renewable Fuels Association
 R_t – Rendimento teórico
 R_r – Rendimento real
T - Temperatura
UNIFAC – UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients
UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa
v. – volume

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 Objetivo geral..... | 17 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 17 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 3.1 Crise energética..... | 18 |
| 3.2 Etanol..... | 19 |
| 3.2.1 Histórico | 20 |
| 3.2.2 Produção..... | 21 |
| 3.3 Produção arrozeira gaúcha | 23 |
| 3.4 Casca de arroz..... | 24 |
| 3.4.1 Celulose..... | 25 |
| 3.4.2 Hemicelulose | 26 |
| 3.4.3 Lignina..... | 26 |
| 3.5 Processo de obtenção do bioetanol | 27 |
| 3.5.1 Pré-tratamento das matérias-primas..... | 27 |
| 3.5.2 Hidrólise ácida | 28 |
| 3.5.3 Hidrólise enzimática | 29 |
| 3.5.4 Fermentação alcoólica..... | 29 |
| 3.5.4.1 Leveduras | 30 |
| 3.5.5 Destilação..... | 31 |
| 3.6 Simulação de processos químicos..... | 31 |
| 3.6.1 UniSim® Design..... | 32 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 4.1 Definição da escala de projeto | 33 |
| 4.2 Dados para o desenvolvimento da simulação..... | 33 |
| 4.3 Simulação do processo | 34 |
| 4.4 Cálculo do rendimento e eficiência | 36 |
| 4.5 Condições ideais de operação | 37 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 5.1 Simulação no <i>UniSim® Design</i> | 40 |
| 5.2 Obtenção do etanol | 42 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3 Rendimento e eficiência do etanol..... | 45 |
| 5.4 Condições ideais de operação | 45 |
| REFERÊNCIAS | 51 |

1 INTRODUÇÃO

O mercado energético atual e as condições do meio-ambiente propostas ao mundo estão mudando a opinião quanto à utilização de combustíveis fósseis em diversas áreas e setores energéticos. Essa realidade faz com que ocorra uma diversificação na matriz energética do Brasil através da utilização de fontes renováveis. É sabido que o petróleo ainda irá permanecer por alguns anos como fonte predominante de energia, entretanto, o incremento de fontes limpas para a produção de energia terá um espaço para seu desenvolvimento (LOPES, 2017).

Com o surgimento da necessidade de uma alternativa para o combustível fóssil, o etanol surgiu como uma possível solução e ganhou espaço na discussão mundial. O encontro em Kyoto – assinado em 1997 e válido a partir de 2005 – foi o precursor e responsável por identificar o problema do aquecimento global e a necessidade de reduzir as emissões dos gases responsáveis pelo efeito estufa (TULLIO, 2012).

O setor agro energético ganhou grande espaço, principalmente no Brasil, com a produção de etanol de primeira e segunda geração. O bioetanol de primeira geração é aquele produzido através da sacarose de diversos alimentos, como a cana de açúcar, milho e mandioca. O processo através da cana de açúcar já é bem popularizado no Brasil, com baixos custos, alta produção e maior balanço energético do mundo (ACCO *et al.*, 2017).

Já o etanol de segunda geração ou etanol lignocelulósico, é proveniente da celulose ou hemicelulose e dentre as matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de etanol, destacam-se os materiais lignocelulósicos, especialmente os resíduos agroindustriais, como a casca do arroz, que possuem um baixo custo e não competem com a produção de alimentos (CASTRO, 2011).

A casca de arroz tem várias características que a tornam uma matéria-prima potencial para a produção de biocombustíveis. Possui alto teor de celulose e hemicelulose que pode ser facilmente hidrolisado em açúcar fermentáveis (ONWUAKOR *et al.*, 2017). Sua produção anual é cerca de 80 milhões de toneladas com um potencial energético anual de 15 MJ/kg (KAUR; SINGH, 2017).

Normalmente a casca de arroz é incinerada para gerar energia para a própria indústria, tendo cinzas que provocam a poluição do meio-ambiente e problemas na saúde humana como consequência. Outro destino comum para esse resíduo é o descarte em lavouras e fundos de rios, liberando, assim, gás metano e contribuindo para o aquecimento global (FOLETTTO *et al.*, 2005).

Com a simulação de processos é possível analisar a influência de parâmetros geométricos e de operação, reduzindo custos e otimizando o tempo nos processos. Com isso, cabe ratificar que a simulação de processos é uma tecnologia que está em constante atualização e crescimento e, por consequência, tem se estabelecido em diversos setores da engenharia (SOMMER, 2012).

Neste contexto, com interesse no desenvolvimento da região da cidade de Bagé e objetivando dar outro destino aos resíduos agroindustriais, o presente trabalho pretende avaliar o processo de obtenção de etanol a partir da casca de arroz a partir de simulação de processos utilizando o *software UniSim[®] Design* (Honeywell International Inc.). A partir da modelagem e simulação da obtenção do bioetanol, será possível aferir a viabilidade técnica e estudos das melhores condições para o processo.

Este trabalho será dividido em 6 Capítulos e seus respectivos subitens. O presente Capítulo apresentou os primeiros conceitos abordando rapidamente o tema em estudo. No Capítulo 2 contêm os objetivos gerais e específicos do mesmo. Capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica, dando um panorama geral das tecnologias associadas à produção de etanol, com uma abordagem final específica para a simulação do processo. No Capítulo 4 encontram-se os dados e definições utilizados na realização da simulação. O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões deste trabalho e, por fim, o Capítulo 6 consta as considerações finais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar, através de simulação, a produção de etanol a partir de resíduos provenientes da indústria orizícola, utilizando o simulador *UniSim[®] Design*.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o processo da obtenção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos.
- Simular a produção de etanol a partir da casca de arroz, utilizando o *software UniSim[®] Design* para atender a produção de arroz na região de Bagé.
- Aferir o rendimento e a eficiência do processo de obtenção do etanol.
- Realizar o estudo de caso do processo a fim de maximizar a pureza do etanol a partir dos parâmetros de temperatura e vazão de alimentação e vapor.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

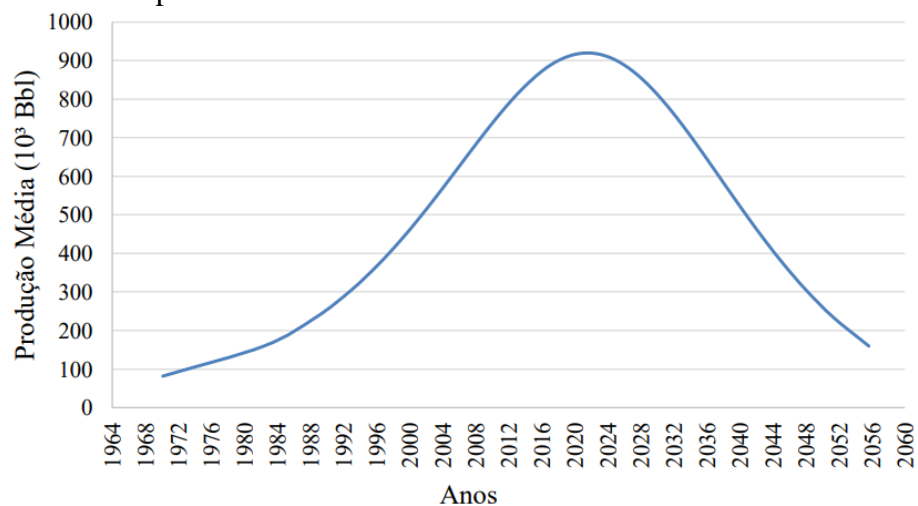
Nesta seção serão apresentados conceitos específicos sobre crise energética, etanol, produção arrozeira, descrição da casca de arroz; bioetanol, apresentando seus principais aspectos e processos de fabricação e aspectos sobre a simulação de processos que pode ser aplicada na busca de condições ideais de operação de processos na Engenharia Química.

3.1 Crise energética

As fontes energéticas estão divididas em três grupos: combustíveis fósseis, fontes renováveis e fontes nucleares. O consumo mundial de energia aumentou 22,6%, boa parte dessa energia consumida proveio de fontes fósseis como petróleo, carvão e gás natural (DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2007).

Cardoso e Silveira (2017), afirmam que o Brasil – assim como a Noruega – deve voltar-se para o desenvolvimento e venda de tecnologias, não devendo ficar dependente apenas da produção e venda dos derivados do petróleo. Isso se deve à diminuição da produção média de petróleo explicitado pela curva de Hubert, como mostrado na Figura 1. Na referida figura observa-se um pico na produção de petróleo nos próximos anos, mas declínio nas décadas seguintes.

Figura 1 – Curva de Hubert para o Brasil



Fonte: Adaptado de Cardoso; Silveira (2017); Brasil (2019a)

A partir disso, as políticas ecológicas têm o objetivo principal de reduzir o consumo de energia e o desenvolvimento de energias renováveis como biomassa, eólica, geotérmica, hídrica

e solar, uma vez que essas fontes proporcionam um desenvolvimento mais sustentável (FURLAN, 2009). De acordo com estudos do Comitê do Conselho Mundial de Energia, até 2070, a contribuição de energia renovável para o equilíbrio da energia mundial será de aproximadamente 60% (KAMINSKI; MARSZALEK; AGNIESZKA, 2007).

O Protocolo de Kyoto, assinado em 1997, limita que os países mais industrializados ficassem obrigados a reduzir as emissões de poluentes gerados do efeito estufa em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990 até o período de 2008 até 2012 (BRASIL, 2004).

Uma das alternativas a essa redução é a utilização do bioetanol, visto que substitui totalmente o uso de combustíveis fósseis, é renovável e economicamente viável (NOVO, 2005 *apud* FURLAN, 2009).

3.2 Etanol

O etanol é o álcool etílico (C_2H_5OH), produzido desde os tempos antigos, pela fermentação dos açúcares encontrados em produtos vegetais (cereais, beterraba e cana-de-açúcar). Ainda hoje, boa parte do etanol industrial é feita por meio da fermentação, embora também seja feita sinteticamente de fontes como o eteno, derivado do petróleo (BASTOS, 2007).

Conforme a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (BRASIL, 2019a), o etanol pode ser classificado basicamente como sendo de dois tipos:

- álcool anidro: sendo praticamente puro, com um teor alcoólico mínimo de 99,6% em volume; e
- álcool hidratado: possui entre 95,1 a 96%, em volume, de teor alcoólico, podendo ser utilizado diretamente nos automóveis.

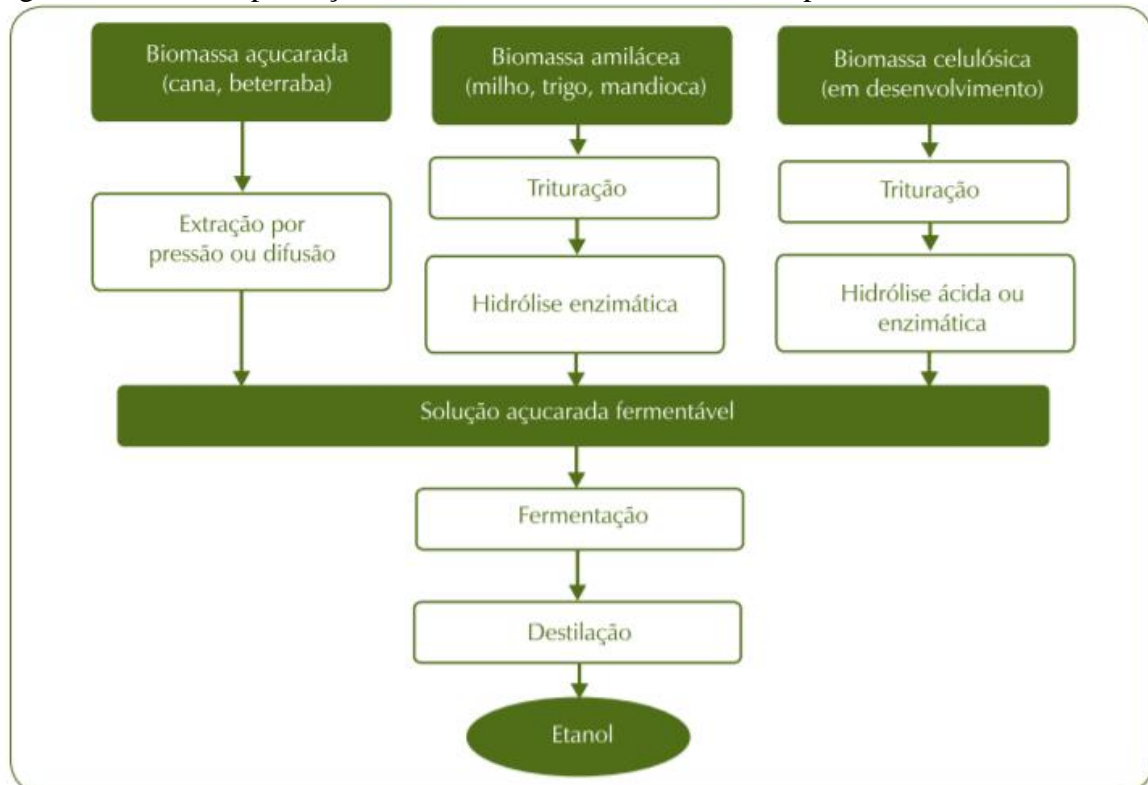
De acordo com a Fundação Getúlio Vargas Energia (2017), o etanol de primeira geração pode ser obtido por um processo mais simples, em que se utilizam matérias-primas como cana-de-açúcar e beterraba, pois o açúcar a ser fermentado já está presente em ambos. Também evidencia a produção através de biomassas amiláceas, como o milho e a mandioca, por exemplo, que demanda uma etapa adicional – a hidrólise – em que o amido é quebrado em açúcar por meio de ações enzimáticas.

Já o etanol de segunda geração (E2G) ou etanol lignocelulósico, pode ser caracterizado pela utilização de biomassas celulósicas oriundas de resíduos agrícolas, como a casca de arroz,

por exemplo (FURLAN, 2009). Os estudos do E2G ainda são recentes, mas acredita-se que apesar da evolução da tecnologia, a produção do etanol de primeira geração é mais competitiva comercialmente (ALBARELLI, 2013).

A rota utilizada para produção de etanol varia de acordo com a matéria-prima utilizada, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Rotas de produção de etanol em diferentes matérias-primas



Fonte: Adaptado de Nogueira (S.d.) *apud* Portal do Biogás (2014)

As rotas realizadas para biomassa açucarada e amiláceas são as mais estabelecidas visto que a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e milho são as mais utilizadas internacionalmente, já a produção de etanol a partir de material lignocelulósico ainda é fonte de estudo para o desenvolvimento de novas tecnologias para sua produção.

3.2.1 Histórico

Rosa e Garcia (2009), afirmam que a produção de biocombustíveis foi insignificante até o fim da década de 1970, o período em que o uso de combustíveis fósseis era intenso. Entretanto, com a implementação do Programa Nacional do Alcool pelo governo brasileiro, a

inserção do etanol no mercado aumentou, associado à inclusão desse biocombustível à gasolina e ao desenvolvimento de carros abastecidos apenas por etanol.

Desde 2003, a frota de veículos que utilizam tanto gasolina quanto os biocombustíveis no Brasil cresceu, sendo que em 2011, 86% dos carros fabricados no país contavam com essa tecnologia (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES, 2019). Além disso, toda a gasolina comum vendida no país deve conter uma proporção de etanol anidro entre 18 e 27%, que é determinada pelo Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool, através de resoluções (PETRÓLEO BRASILEIRO S. A., 2019).

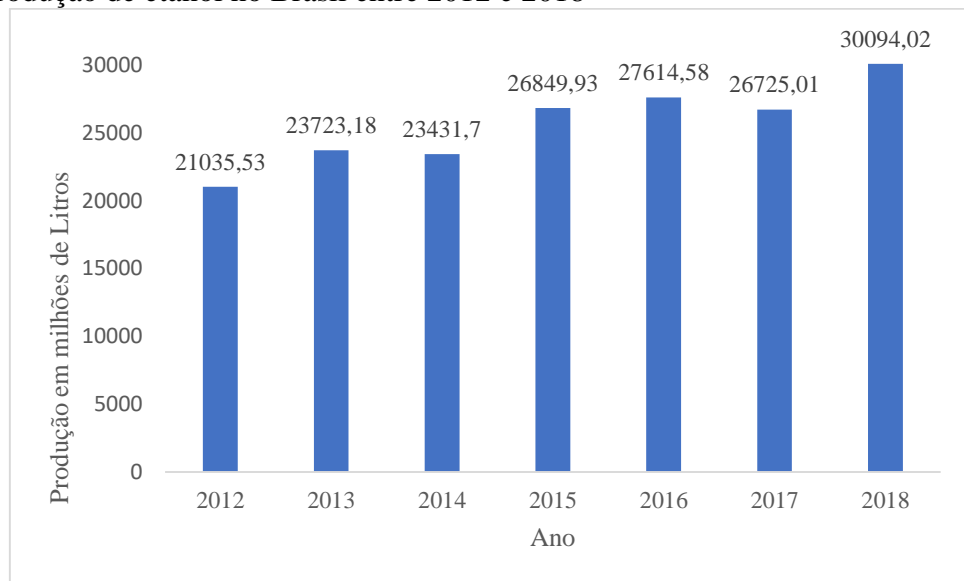
3.2.2 Produção

A produção mundial de etanol é mais de 108 bilhões de litros por ano, dos quais os Estados Unidos é o maior produtor. O Brasil apresenta uma capacidade de produção de aproximadamente 30 bilhões de litros por ano. Juntos esses países são responsáveis por 84% da produção mundial seguidos pela União Europeia e China (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2019).

A produção do etanol apresenta inúmeras vantagens para instalação e desenvolvimento no Brasil. O país possui uma grande disponibilidade de área cultivável, o que gera uma grande produtividade tanto de cana-de-açúcar quanto de biomassa, fontes de matéria-prima para o etanol de primeira e segunda geração, respectivamente (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2017).

A tendência positiva de produção de etanol no Brasil pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 – Produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2018



Fonte: Statista (2019)

O etanol também pode ser obtido utilizando outras matérias-primas, com isso, estudam-se novos processos em que a matéria-prima utilizada seja um material lignocelulósico, que por sua vez, é mais abundante na natureza e contém um alto teor de açúcar (LORA; VENTURINI, 2012). A Tabela 1 demonstra o rendimento dessas diferentes matérias-primas na produção de etanol.

Tabela 1 – Rendimentos da produção de etanol lignocelulósico

| Matéria-prima | Rendimento de etanol L/t (base seca) |
|---------------------|---|
| Bagaço da cana | 424 |
| Resíduo do milho | 428 |
| Palha de arroz | 416 |
| Resíduos florestais | 310 |
| Serragem | 382 |
| Papel misturado | 439 |

Fonte: Adaptado de Lora; Venturini (2012)

Este trabalho terá ênfase na casca de arroz para obtenção de etanol, visto que o estado do Rio Grande do Sul é um grande produtor de arroz.

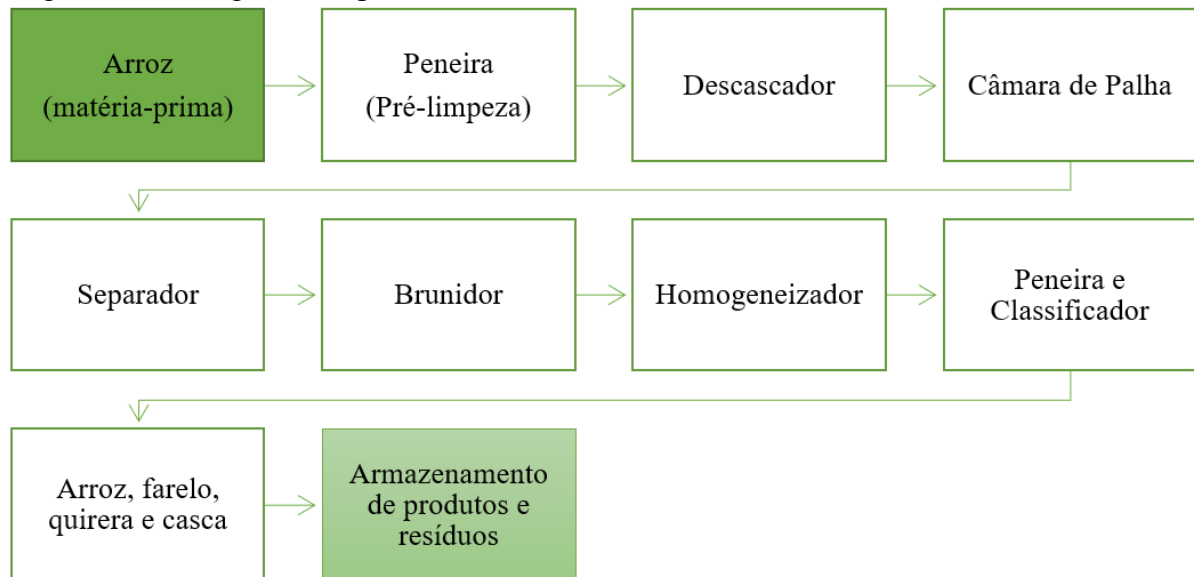
3.3 Produção arrozeira gaúcha

De acordo com a Companhia Nacional do Abastecimento (BRASIL, 2019b), o Rio Grande do Sul se destaca por ser o maior produtor orizícola do Brasil. Lidera a produção nacional de arroz com aproximadamente 7,5 mil toneladas na safra de 2018/2019.

Segundo Alves (2014), o Rio Grande do Sul é considerado o maior fornecedor no mercado brasileiro pois cerca de 12% do arroz produzido são comercializados internamente, sendo o restante desta produção destinado ao mercado tanto nacional quanto internacional.

Conforme Lorenzetti, Neuhaus e Schwab (2012), o arroz como matéria-prima passa por três etapas: a produção, o beneficiamento e o comércio. A principal etapa para o estudo desse trabalho se dá através do processo de beneficiamento do arroz, que irá fornecer os resíduos para a produção do bioetanol.

Figura 4 – Fluxograma do processo de beneficiamento de arroz



Fonte: Adaptado de Lorenzetti; Neuhaus; Schwab (2012)

A Figura 4 explicita de forma prática o processo de beneficiamento do arroz o qual possui as sete etapas principais:

- pré-limpeza: remoção de impurezas provenientes da colheita e transporte da matéria-prima, como pedras, pedaços de fios e sacos de estopa utilizado no transporte, palha e talo da planta, por exemplo;
- descascador: é utilizado um equipamento que funciona através de um mecanismo com dois roletes de borracha girando em direções opostas e com

velocidades diferentes em que o arroz e a casca são encaminhados para a próxima etapa;

- câmara de palha: o grão de arroz, por um intermédio de um separador, é separado das impurezas (arroz verde e cascas) geradas no processo;
- separador: nesta etapa o grão de arroz é categorizado pelo seu peso específico em arroz descascado e não descascado e conduzir o produto à etapa seguinte;
- brunidor: ocorre o “lixamento” do arroz, em que retira o farelo do arroz, transformando de arroz integral para arroz branco;
- homogeneizador: etapa complementar à anterior, pois utiliza uma pulverização de água e ar para retirada de farelo remanescente;
- peneira e classificador: última etapa do beneficiamento, em que acontecerá a classificação do arroz mediante o tamanho dos grãos.

Após essas etapas, o arroz é embalado e direcionado ao transporte e comércio do produto.

Em âmbito regional, os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul possuem 72% da produção nacional de resíduos, sendo o estado gaúcho o maior responsável, produzindo cerca de 1.595.578 toneladas (BRASIL, 2012). Além disso, desses resíduos, cerca de 23% correspondem à casca de arroz, correspondendo a aproximadamente 366.982,94 toneladas, que são reutilizadas, como combustível para queima nas caldeiras/fornalhas da própria empresa (DELLA *et al.*, 2006; SAIDELLES *et al.*, 2012).

3.4 Casca de arroz

A composição mássica da casca de arroz varia conforme bibliografia, sendo que Acco *et al.* (2017), utilizou uma média aritmética dentre os diversos autores, como ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição da casca de arroz

| Componente (%) | Zanzi | FAO | Ismail & Walliudin | Média |
|----------------|-------|-----|--------------------|-------|
| Celulose | 31,3 | 30 | 32,7 | 31,33 |
| Hemicelulose | 24,3 | 25 | 20,5 | 23,27 |
| Lignina | 14,3 | 12 | 21,8 | 16,03 |
| Cinza | 21,7 | 16 | 17,9 | 18,53 |
| Extrativos | 8,4 | 17 | 7,1 | 10,83 |

Fonte: Acco *et al.* (2017, p. 45)

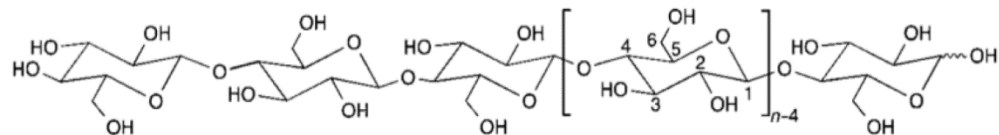
A variação dos dados mostrados na Tabela 2 dependem de vários fatos, como variedade do arroz até mesmo das condições do solo e clima durante o cultivo e colheita da planta (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

De acordo com Furlan (2009), os principais constituintes a serem levados em conta são a celulose, hemicelulose e lignina. Entretanto, para que sejam aproveitados para a obtenção do bioetanol ou outros processos tecnológicos, é necessário, primeiramente, realizar uma hidrólise enzimática a fim de preparar a biomassa para o processo.

3.4.1 Celulose

Materiais celulósicos, como a casca de arroz, por exemplo, apresentam domínios cristalinos separados por regiões amorfas que são pontos potenciais para ataques químicos e bioquímicos (SIMUNDI, 2017). Segundo Acco *et al.* (2017), essas regiões amorfas são oriundas das fortes ligações de hidrogênio, como demonstrada na estrutura da celulose explicitada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura da celulose



Fonte: Klemm *et al.* (2005, p. 3361)

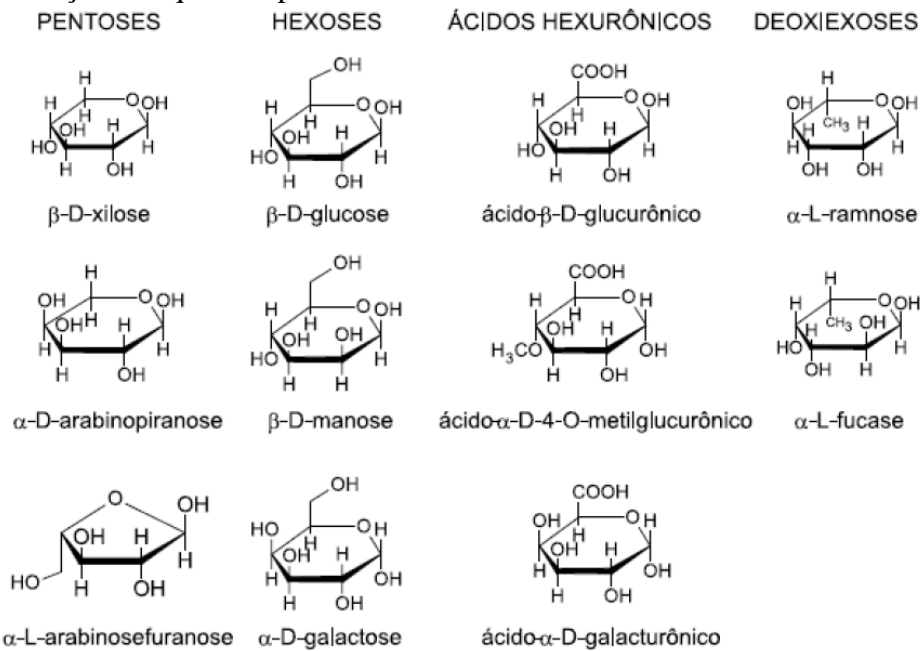
De acordo com García *et al.* (2016), as regiões cristalinas e amorfas são encontradas em proporções dependendo da matéria-prima, fonte e método de extração.

3.4.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são macromoléculas que são ligadas diretamente à celulose, definindo algumas propriedades à parede celular e desempenhando funções no crescimento das plantas (ACCO *et al.*, 2017). Elas são o segundo carboidrato mais abundante da biomassa lignocelulósica depois da celulose, ou seja, possui vários açúcares derivados da glicose e com diferentes substituintes para aplicação em diferentes setores (XU; SUN; SUN, 2014).

Enquanto a celulose é composta por apenas um tipo de açúcar, a composição da hemicelulose pode apresentar – em proporções variadas – diversos tipos de unidade de açúcar, como explicitado na Figura 6 (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

Figura 6 – Açúcares que compõe a hemicelulose



Fonte: Adaptado de Moraes; Nascimento; Melo (2005)

3.4.3 Lignina

Furlan (2009), afirma que, após a celulose, a lignina é um dos polímeros mais presentes na natureza que, ao ligar-se com os carboidratos da hemicelulose, age como barreira contra degradação tanto enzimática quanto microbiana na parede celular. Além disso, durante o desenvolvimento das células vegetais, a lignina confere rigidez, impermeabilidade e resistência à parede celular (ACCO *et al.*, 2017).

3.5 Processo de obtenção do bioetanol

O processo de obtenção de etanol a partir de biomassa pode ser dividido em quatro grandes etapas: preparação da matéria-prima, obtenção do substrato, fermentação e destilação. Os métodos de síntese química do etanol são responsáveis por uma pequena parte da produção mundial. Praticamente toda produção está concentrada no método fermentativo, em que os açúcares são transformados em etanol por ação das leveduras (ABDALA, 2017). Sendo este último método o utilizado neste trabalho.

3.5.1 Pré-tratamento das matérias-primas

Conforme Dimian e Bildea (2008), o propósito do pré-tratamento de materiais lignocelulósicos é a remoção da lignina e hemicelulose, reduzindo assim a sua cristalinidade e o aumento da porosidade da parede da molécula, para que as próximas etapas sejam realizadas da melhor maneira.

Normalmente, as técnicas para realização dessa etapa são baseadas em processos mecânicos, físicos, químicos, biológicos ou a combinação destes. Esses processos irão depender do grau de separação requerido e do resultado pretendido. Os pré-tratamentos que utilizam a combinação dentre essas técnicas, são reconhecidos pela literatura por serem mais eficientes em relação ao rendimento de açúcares (FURLAN, 2009).

Saha e Cotta (2008), estudaram o tempo de reação necessário para o tratamento alcalino da casca de arroz em uma autoclave a 121°C por 6, 30 e 60 min e, com isso, concluiu-se que o rendimento de açúcares aumentou cerca de 36% quando a biomassa foi pré-tratada por 6 min e passou para 1 h de reação. Além disso, constataram que a sacarificação enzimática – quando empregado o pré-tratamento alcalino – obteve um resultado duas vezes maior quando não utilizado esse pré-tratamento.

Dentre esses pré-tratamentos estudados, a explosão de vapor é um dos mais utilizados, pois pode abranger diferentes biomassas, produz substratos com baixa quantidade de hemicelulose, pode ser operada com alto nível de sólidos total e produz substratos positivos para a hidrólise e fermentação (WANDERLEY *et al.*, 2013). Além disso, conforme Avellar e Glasser (1998), esse processo possibilita a recuperação de grande parte dos componentes dos materiais lignocelulósicos, diminuindo, assim, a sua degradação.

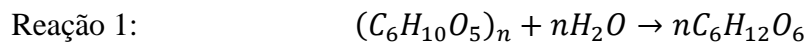
A explosão de vapor tem o princípio de funcionamento a partir do aquecimento da biomassa com vapor saturado, seguido de uma descompressão imediata do sistema

pressurizado. O vapor irá penetrar no material e condensar na forma de água dentro das fibras (LASER *et al.*, 2002). Após a descompressão, a água é evaporada rapidamente gerando uma explosão entre as fibras (HU; RAGAUSKAS, 2012).

De acordo com Acco *et al.* (2017), a alta temperatura desse processo resulta na hidrólise dos grupos acetil e libera ácido acético que catalisa a hidrólise dos polissacarídeos, principalmente hemiceluloses, em um processo conhecido como auto-hidrólise. Os autores afirmam também, que após a explosão de vapor, são formadas duas frações: uma sólida composta de celulose com uma lignina de estrutura modificada e uma fração líquida, rica em hemicelulose e com uma pequena quantidade de lignina solubilizada.

3.5.2 Hidrólise ácida

Após o pré-tratamento, a biomassa segue para a etapa da hidrólise em que suas cadeias são quebradas em açúcares fermentáveis. A hemicelulose é convertida em pentose, predominantemente xiloses, e a celulose é convertida em glicose (CHEN *et al.*, 2011). De acordo com Balat, Balat e Öz (2008), essa reação química pode ocorrer a partir de um catalisador ácido ou enzimático, de acordo com a reação a seguir:



A hidrólise pode ser conduzida de três formas: hidrólise com ácido concentrado, hidrólise com ácido diluído e hidrólise enzimática. As duas primeiras formas utilizam, por exemplo, ácido sulfúrico ou ácido clorídrico para quebrar as ligações de celulose e hemicelulose (BALAT; BALAT; ÖZ, 2008). Conforme Lenihan *et al.* (2010), esses processos ácidos, além de mais rápidos que o método enzimático, não necessitam de pré-tratamento.

Uma desvantagem de empregar o processo com ácido diluído é o custo, devido à necessidade de reatores especiais, por causa das altas temperaturas e pressões utilizadas para que a reação anterior ocorra (DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2007).

A hidrólise com ácidos concentrados é um processo relativamente antigo, sendo empregado em temperaturas moderadas e tempos de reações curtos. Com isso, o custo desse processo se torna relativamente baixo. Esta etapa geralmente é seguida por uma diluição com água para dissolver o hidrolisado ou converter o substrato em açúcar (DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2007).

3.5.3 Hidrólise enzimática

De acordo com Zhu *et al.* (2009), a hidrólise enzimática tem sido mais adotada ultimamente em vista da hidrólise com ácidos concentrados, pois a mesma apresenta alguns problemas como a corrosão causada pelo ácido com baixo pH, necessidade de equipamentos mais resistentes e correção do pH nas etapas seguintes (TAHERZADEH; KARIMI, 2007a).

Nesse método, a reação química é catalisada por um grupo de enzimas nomeadas de celulases que agem em colaboração para realizar a quebra da celulose. Em comparativo com a hidrólise ácida, a reação apresenta altos rendimentos e é conduzida em condições mais brandas, além de não apresentar problemas de corrosão. A principal desvantagem é o alto custo das enzimas e o tempo de residência do processo (TAHERZADEH; KARIMI, 2007b).

A hidrólise enzimática apresenta um grande potencial devido a não geração de compostos tóxicos, ausência da formação de produtos secundários como inibidores da fermentação alcoólica. Além disso, a reação não necessita de altas pressões, temperaturas e equipamentos protegidos contra a corrosão (BASTOS, 2007).

Com a utilização dessas enzimas, de acordo com Furlan (2009), tem viabilizado economicamente diversos processos tecnológicos sob condições amenas de temperatura e pressão, além de diminuir a poluição ambiental.

3.5.4 Fermentação alcoólica

De acordo com Goés-Favoni *et al.* (2018), a fermentação alcoólica é um processo anaeróbico em que ocorre a conversão de açúcares em etanol (C_2H_6O) e dióxido de carbono (CO_2), catalisado por enzimas. Esse processo fermentativo é realizado principalmente por leveduras, tendo como objetivo a produção de energia, na forma de ATP (Trifosfato de Adenosina). O álcool etílico produzido é apenas um subproduto de excreção dessa etapa.

De forma tecnológica, a fermentação significa todo o processo em que os microrganismos atuam sobre substratos orgânicos, através de suas enzimas, produzindo certas substâncias ou substratos modificados que sejam úteis para o homem (REGULY, 1996).

Conforme Lima *et al.* (2001), o processo de fermentação é o mais importante para a obtenção do etanol no país, sendo um processo econômico, podendo utilizar inúmeras matérias-primas naturais em todo país.

Para obtenção do álcool via fermentação alcoólica, distinguem-se três fases: preliminar, tumultuosa e complementar. A fase preliminar inicia-se quando o substrato é adicionado junto

às células. Com isso, ocorre a multiplicação celular intensa, e o açúcar consumido é usado posteriormente (LIMA *et al.*, 2001). Conforme Menezes (1980), as operações dessa etapa se diferenciam conforme as diferentes fontes de carboidratos direta ou indiretamente fermentáveis.

Já a fase tumultuosa, de acordo com Venturini Filho (2010) *apud* Goés-Favoni *et al.* (2018), começa com o desprendimento do dióxido de carbono. Em consequência disso, o mosto se agita como em ebulição, formando uma espuma. Durante essa etapa, ocorre um aumento significativo da temperatura que pode ser resolvido com a adição de trocadores de calor.

Na fase complementar, a liberação de dióxido de carbono diminui consideravelmente, e o líquido se deposita na dorna fermentativa, ocorrendo a diminuição de temperatura, e há redução repentina no teor de açúcares no meio (PASCHOALINI; ALCARDE, 2009).

De acordo com Ferrari (2013), os processos de fermentação são classificados de acordo com o método que o substrato é adicionado às dornas, e o produto final é retirado. Para produção do etanol, existem três tipos: processo em batelada, batelada alimentada e processo contínuo. O reciclo das células (método Melle-Boinot) é a alimentação para a batelada alimentada, um dos processos mais utilizados nas destilarias brasileiras.

Conforme já observado por Pasteur, em condições adequadas de fermentação (com mostos sintéticos), estima-se que 5% do açúcar metabolizado pela levedura seja desviado para a geração de produtos secundários do processo fermentativo, resultando, assim, em um rendimento de 9% em etanol (LIMA *et al.*, 2001).

3.5.4.1 Leveduras

De acordo com Schmidell *et al.* (2001), as leveduras são agentes biológicos responsáveis pela fermentação alcoólica e, por isso, a escolha da espécie é de suma importância para o resultado da fermentação.

As leveduras, para aumentar a eficiência do processo, devem apresentar certas características fundamentais, como a velocidade de fermentação, que é obtida através da quantidade de açúcar fermentado por certa quantidade de leveduras em certo tempo. O aumento da velocidade de fermentação resulta em um aumento de produção diária cujo custo de produção reduz consequentemente. As leveduras necessitam também prover de uma alta tolerância à álcool, em valores acima de 10%, uma vez que a baixa tolerância ao etanol limita o rendimento e produtividade do processo (DEL RIO, 2004).

De acordo com Zhu *et al.* (2005), o processo fermentativo alcoólico da glicose, obtida a partir da hidrólise dos carboidratos, é um processo completamente estabelecido, e a levedura

Sacharomyces cereisiae é o microrganismo mais apropriado. Sendo assim, sua aplicação industrial já passou por um processo de seletividade natural, apresentando os melhores desempenhos em conversão de glicose em etanol, produtividade e tolerância alcoólica. *Sacharomyces cereisiae* apresentam algumas características necessárias para altas velocidades de fermentação, como a tolerância ao etanol, resistência à acidez, temperatura e elevado rendimento (ARAUJO, 1978 *apud* FURLAN, 2009).

Conforme Menezes (1980), as fermentações que são realizadas em meios ácidos têm como consequência maiores rendimentos de etanol, pelo fato de limitar o crescimento da levedura e a consequente redução da produção de glicerol ao mesmo tempo em que reduz a atividade bacteriana.

3.5.5 Destilação

A destilação é uma operação unitária de separação contínua em que uma mistura líquida de dois ou mais componentes é vaporizada. A destilação contínua por estágios, por exemplo, é uma das técnicas de separação mais usadas em processos químicos industriais em virtude da separação em dois ou mais componentes de uma mistura. Neste processo de separação há formação de uma segunda fase (o vapor obtido por vaporização da mistura inicial). O contato entre as duas fases em cada estágio ao longo da coluna promove o enriquecimento do vapor como componente mais volátil. Além disso, quanto maiores forem as volatilidades relativas, maior será o enriquecimento do vapor no componente mais volátil. (AZEVEDO; ALVES, 2009).

Após a etapa de fermentação, o mosto é aquecido para que o etanol evapore. O processo de destilação separa o etanol com pureza limitada de 95-96%, devido à formação do azeótropo água-etanol (ZHANG *et al.*, 2019).

3.6 Simulação de processos químicos

Conforme Souza e Costa (2018), a modelagem e a simulação de processos são instrumentos muito utilizados na Engenharia Química, pois oferecem diversas possibilidades ao realizar a previsão de diversas condições de operação ao simular computacionalmente equipamentos, sem comprometer o sistema físico em questão.

Diehl *et al.* (2009), afirmam que, desde a década de 1960, a modelagem e a simulação de processos estão sendo aprimoradas e desenvolvidas em prol do treinamento de operadores, otimizações de processo e, mais recentemente, ao controle avançado do processo.

Essas ferramentas podem ser divididas em dois tipos básicos: *softwares* de CAM (*Computer-Aided Mathematics*) e os CAPE (*Computer-Aided Process Engineering*). Os *softwares* de CAPE são ferramentas de simulações de engenharia bem específicas e os *softwares* de CAM são aqueles mais próximos de linguagens de programação (RODRIGUES, 2008).

Entre esses *softwares* de engenharia, podem-se citar *Aspen Plus*[®] e *Aspen HYSYS*[®] (Aspen Technology, Inc.), AVEVA *PRO/II*TM Simulation (AVEVA Group plc), *ProSimPlus*[®] (ProSim S.A.) e *UniSim*[®] *Design* (Honeywell International, Inc.), sendo todos licenciados comercialmente e elaborados a partir de diversos projetos de pesquisas de vários países. Possuem, assim, uma extensa biblioteca de equipamentos, pacotes termodinâmicos e espécies químicas (SOUZA; COSTA, 2018).

3.6.1 UniSim[®] Design

O *UniSim*[®] *Design*, *software* escolhido para elaboração deste trabalho, é de propriedade e licenciado pela Honeywell International Inc., e permite a simulação de processos químicos em estado estacionário e dinâmico, em um ambiente totalmente integrado, além de possibilitar a implementação de operações unitárias tipicamente utilizadas na indústria. Dentre as suas principais características, estão o ambiente intuitivo de modelagem e interface gráfica, a análise rápida e eficiente de resultados, os pacotes termodinâmicos específicos para determinadas situações e as diversas opções de equipamentos utilizados na indústria química (HONEYWELL, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão abordados os materiais e os métodos que foram utilizados para a construção da simulação do processo de produção de etanol, a partir de materiais lignocelulósicos, descrevendo as possíveis adaptações e simplificações a serem aplicadas.

A simulação do processo foi realizada em estado estacionário no *software UniSim® Design*, versão 461, o qual possui licença de uso acadêmico para os laboratórios da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Campus Bagé.

4.1 Definição da escala de projeto

Com o objetivo de possível implementação em escala industrial no futuro, foi considerada uma produção de casca de arroz das cidades de Bagé, Aceguá, Candiota e Hulha Negra que para a safra de 2018/2019, foi de 133.225 toneladas por ano, a partir dos quais são geradas aproximadamente 6 a 21% de casca de arroz. Com isso, são geradas cerca de 7.993,5 a 26.645 toneladas de casca de arroz por safra (RIO GRANDE DO SUL, 2019).

Considerou-se, para este trabalho, conforme Capdevila *et al.* (2015), uma vazão de aproximadamente 26.645 toneladas por ano de casca de arroz, equivalente a 3,042 toneladas por hora.

4.2 Dados para o desenvolvimento da simulação

Para que ocorra a fermentação, é necessária a definição das espécies químicas resultantes do pré-tratamento da biomassa, a glicose e a xilose, em que foram inseridas como compostos hipotéticos com base na definição de sua estrutura pela UNIFAC (UNQUAC Functional-group Activity Coefficients), peso moléculas, ponto de ebulição e propriedades críticas. As considerações para essas substâncias são explicitadas na Tabela 3.

Definiu-se uma corrente de biomassa pré-tratada e hidrolisada de alimentação do reator composta de glicose e xilose, com frações de peso 0,977 e 0,023, respectivamente (CAPDEVILA *et al.*, 2015)

Tabela 3 – Propriedades dos compostos hipotéticos pelo Aspen HYSYS®

| Propriedade | Glicose | Xilose |
|--|---------|--------|
| Peso molecular (kg/kgmol) | 180,1 | 150,1 |
| Ponto de ebulição (°C) | 186,9 | 329,9 |
| Temperatura crítica (°C) | 737,9 | 617,3 |
| Pressão crítica (kPa) | 6.200 | 6.578 |
| Volume crítico (m ³ /kgmol) | 0,416 | 0,342 |

Fonte: Capdevila *et al.* (2015, p. 14)

Devido à natureza das espécies químicas, foi utilizado o pacote termodinâmico NRTL (Non-random two-liquid), pois se adapta melhor aos equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, além das condições operacionais no processo serem inferiores a 10 bar de pressão (RUHUL; SAQUIB; SARKER, 2013).

A relação entre as vazões de biomassa e água que entram no fermentador foi estabelecida por Capdevila *et al.* (2015), como 1:5, pois quanto maior é esta relação, maior é o conteúdo de açúcares fermentáveis. Com isso, haveria aumento na concentração de etanol no final do processo. Entretanto, Capdevila *et al.* (2015), após otimização do processo, obtiveram resultados semelhantes com uma proporção de 1:2,89 de biomassa/água.

Esse trabalho foi realizado conforme as duas proporções estudadas por Capdevila *et al.* (2015), cujas vazões de água de 15,210 e 8,792 toneladas por hora foram utilizadas no processo a fim de obter a melhor fração mássica de etanol.

4.3 Simulação do processo

O processo foi iniciado – como observado na Figura 7 – a partir de uma alimentação de biomassa e água no reator de conversão, para representar a fermentação da glicose e xilose, onde ocorre reações exotérmicas para a formação de etanol e dióxido de carbono a partir da glicose (Reação 2) e xilose (Reação 3) cujas conversões foram de 95% e 85%, respectivamente (CAPDEVILA *et al.*, 2015). Os produtos desse reator de conversão foram encaminhados posteriormente aos processos de separação do etanol.

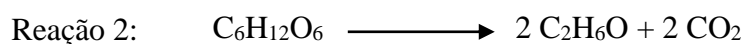
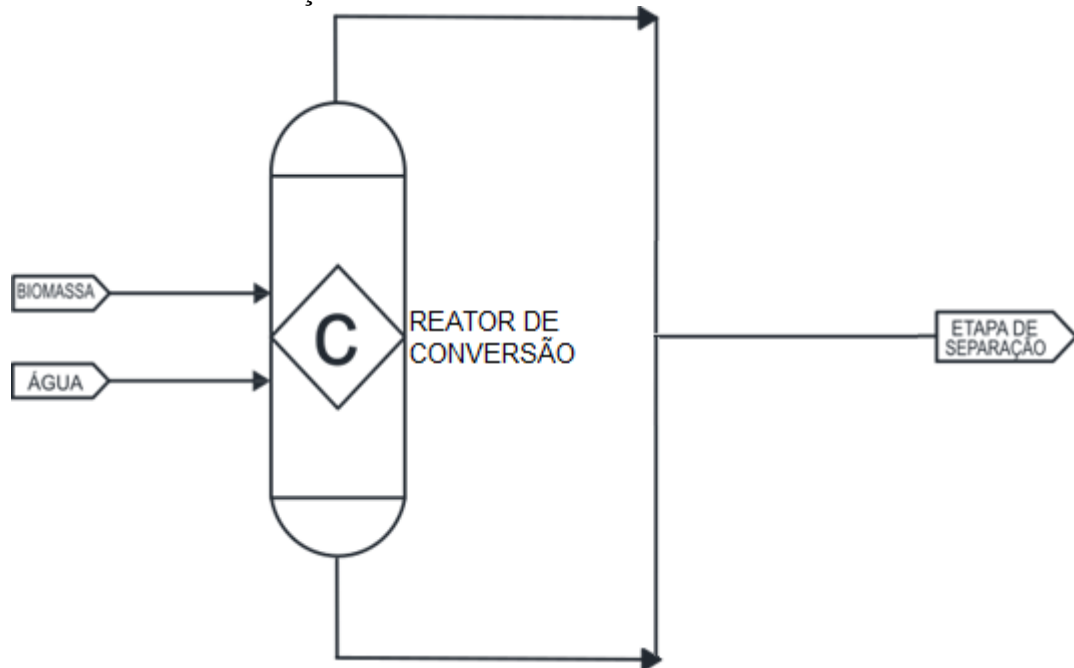


Figura 7 – Reator de fermentação



Fonte: Autor (2019)

Posteriormente, com o objetivo de separar o dióxido de carbono da mistura aquosa resultante – como observado na Figura 8 – os produtos obtidos na etapa anterior foram submetidos à uma purificação que consiste em um separador *flash*, operando a 30°C e 101,3 kPa.

O produto de topo foi encaminhado para a torre de absorção 1 em que o etanol foi absorvido por uma corrente de água com uma vazão de 130 kgmol/h e temperatura de 25°C, podendo ser recuperado em etapas posteriores do processo e o produto de fundo foi direcionado para uma segunda torre de absorção. Foi definida a composição necessária de CO₂ para que possa ser encaminhado para uso comercial e a torre de absorção 1 foi operada em uma faixa de temperatura de 25-32°C

O produto líquido do separador *flash*, uma solução diluída de etanol e outros compostos, foi encaminhado a torre de absorção 2, com o objetivo de eliminar a água, obtendo assim o principal produto: bioetanol. Para as proporções de 1:5 e 1:2,89 de biomassa/água, utilizou-se uma corrente de vapor saturado com uma temperatura de 140°C e uma vazão de 2315 kg/h e 3947 kg/h, respectivamente, como gás de arraste.

Foi determinada uma condição de operação na torre de absorção 2 para que ocorra uma produção de bioetanol de alta pureza a fim de estar conforme as normas da ANP – Agência Nacional do Petróleo para o etanol hidratado combustível (EHC) e/ou o etanol hidratado combustível *premium* (EHCP), como explicitado na Tabela 4.

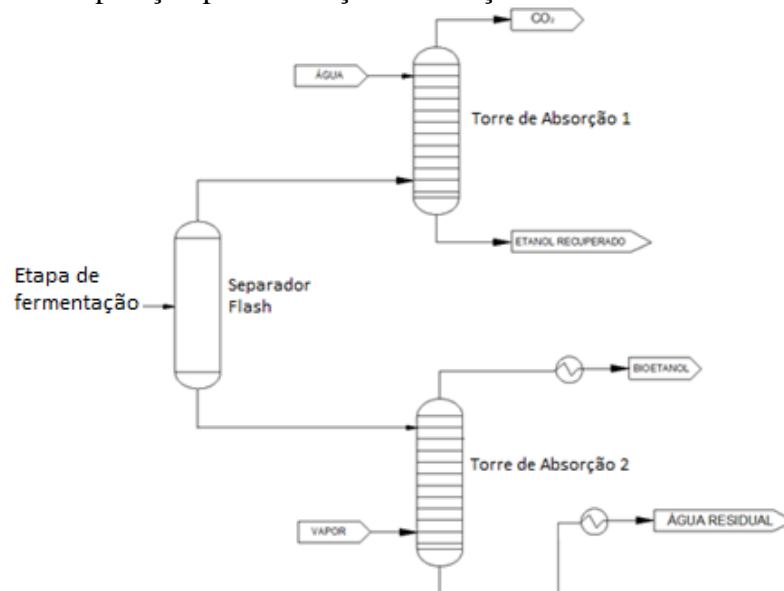
Tabela 4 – Especificações do etanol hidratado

| Característica | Unidade | Limite | |
|-------------------------|-------------------|---------------|---------------|
| | | EHC | EHCP |
| Massa específica a 20°C | kg/m ³ | 802,9 a 811,2 | 796,2 a 802,8 |
| Teor alcoólico | % massa | 92,5 a 95,4 | 95,5 a 97,7 |

Fonte: Adaptado de Brasil (2017)

Com o objetivo de simplificar o processo, todos equipamentos foram operados em pressões constantes.

Figura 8 – Etapas de separação por destilação e absorção



Fonte: Autor (2019)

4.4 Cálculo do rendimento e eficiência

O rendimento teórico em litros de etanol por tonelada de biomassa é calculado a partir das Reações 2 e 3, aferindo assim, a quantidade molar obtida de etanol após a etapa de fermentação e quantidade de biomassa utilizada na alimentação do processo, conforme Equação 1.

$$R_t (L/t) = \frac{\text{Vazão Volumétrica de Etanol (L/h)}}{\text{Vazão Mássica de Biomassa (t/h)}} \quad (1)$$

Já o rendimento real, ou seja, aquele obtido através da simulação, considera a vazão volumétrica de etanol obtida no final do processo, da fração molar de etanol nesta corrente e da vazão de alimentação de biomassa conforme Equação 2.

$$R_r (L/t) = \frac{\text{Vazão Volumétrica de Etanol} \left(\frac{L}{h}\right) \times \text{Fração Molar}}{\text{Vazão Mássica de Biomassa} (t/h)} \quad (2)$$

Por fim, a eficiência do processo de obtenção do etanol através da simulação no software *UniSim® Design* será aferida conforme a Equação 3, que considera os rendimentos teórico e real do processo.

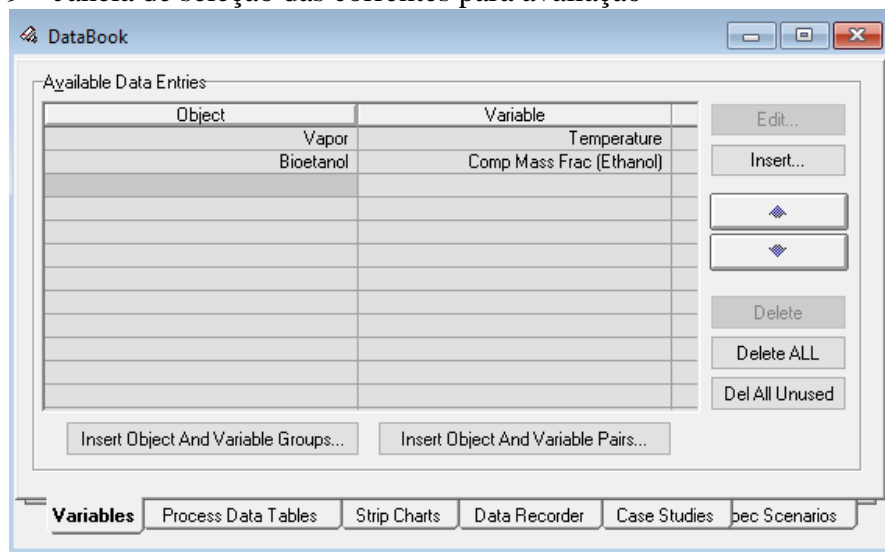
$$E (\%) = \frac{R_r}{R_t} \quad (3)$$

4.5 Condições ideais de operação

O software *UniSim® Design* auxilia na identificação de condições ideais de operação a partir da realização de estudos de casos (*Case Studies*). Em um estudo de caso pode-se modificar determinadas variáveis, a fim de observar o comportamento de um produto ou variável desejada. Com isso, foi utilizado o recurso de *Databook* do menu *Tools* para realizar o procedimento e a ferramenta *Case Studies*.

Na Figura 9 é apresentada a janela onde foram inseridas as variáveis a serem analisadas no estudo de caso.

Figura 9 – Janela de seleção das correntes para avaliação

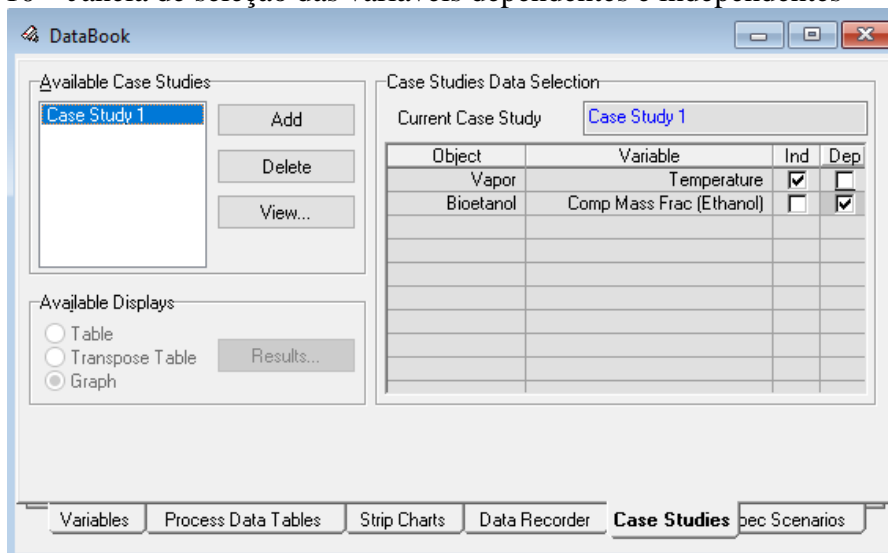


Fonte: Autor (2021)

Após inserção das variáveis a serem analisadas, em *Case Studies* foi necessário escolher as variáveis dependentes e independentes, como pode ser observado na Figura 10. As variáveis independentes indicam variáveis de valores conhecidos que se deseja observar a influência nos valores de variáveis dependentes. O intervalo de análise (*Low e High Bound*) e a quantidade de pontos a serem calculados foram definidos como mostrado na Figura 11.

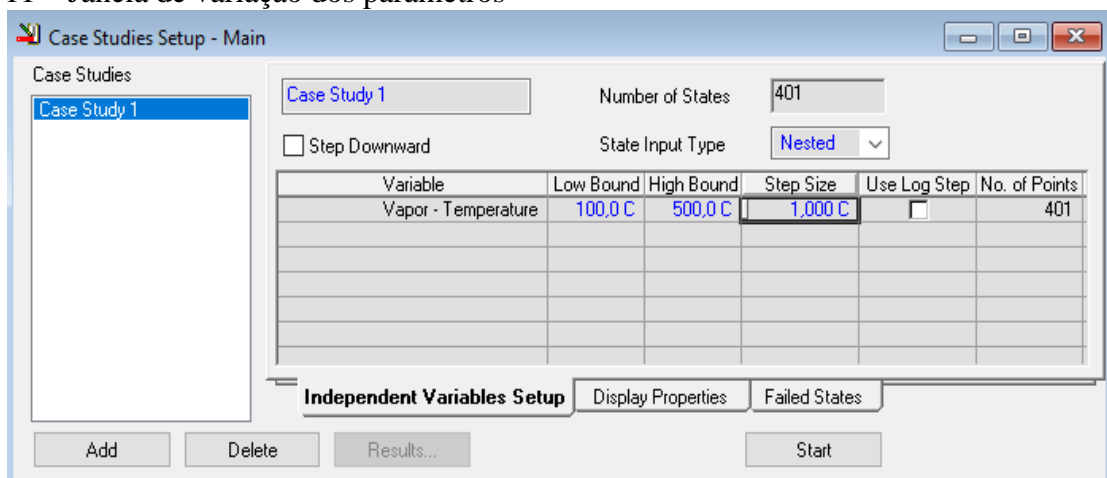
Foram realizados estudos de caso dos parâmetros envolvidos em diferentes etapas do processo como vazão de água, temperatura de entrada do separador e dados das correntes de vapor e água.

Figura 10 – Janela de seleção das variáveis dependentes e independentes



Fonte: Autor (2021)

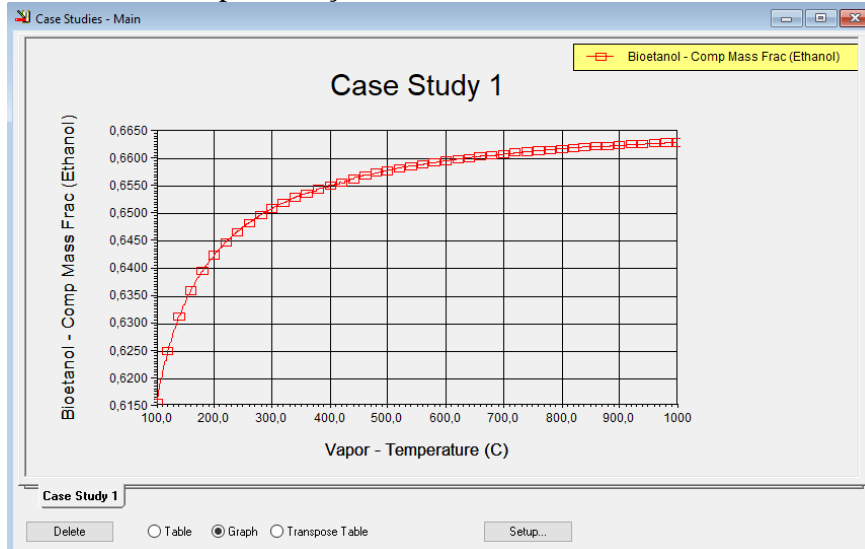
Figura 11 – Janela de variação dos parâmetros



Fonte: Autor (2021)

Para uma melhor visualização e organização da análise, o *software* disponibiliza não só uma planilha onde são apresentados os dados bem como o gráfico que representa o estudo. Essa funcionalidade é apresentada pela Figura 12.

Figura 12 – Janela da representação dos resultados



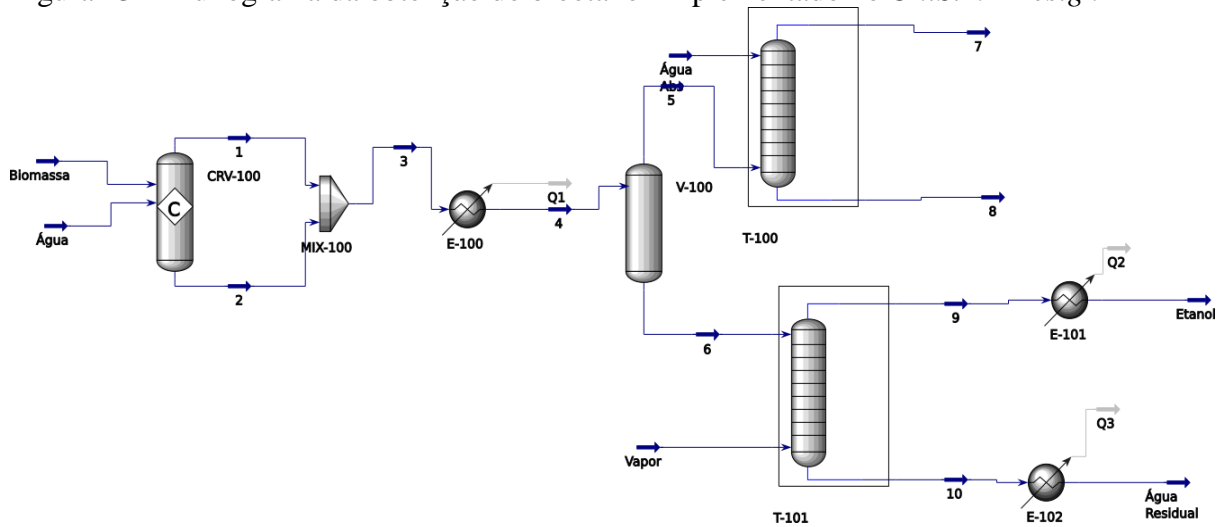
Fonte: Autor (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Simulação no *UniSim® Design*

O fluxograma do processo gerado pelo *software UniSim® Design* é mostrado na Figura 13, que demonstra as diferentes etapas envolvidas no processo, as correntes de operação e os equipamentos necessários na obtenção do bioetanol.

Figura 13 – Fluxograma da obtenção do bioetanol implementado no *UniSim® Design*



Fonte: Autor (2021)

Os resultados quantitativos para as simulações cujas proporções de biomassa/água são de 1:5 e na proporção 1:2,89 podem ser observados na Tabela 5 e na Tabela 6, respectivamente.

Tabela 5 – Dados das principais correntes do processo 1:5

| | Biomassa | Água | 4 | 7 | 8 | Etanol | Água Residual |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|-------|---------|---------|---------------|
| Vazão (kg/h) | 3.042,0 | 15.210,0 | 18.252,9 | 1.380 | 2.382,5 | 2.896,3 | 17.882,9 |
| T (°C) | 37 | 37 | 30 | 25,1 | 30,1 | 25 | 37 |
| P (kPa) | 101,3 | 101,300 | 101,300 | 101,3 | 101,3 | 101,3 | 101,3 |
| Fração Mássica Etanol (%) | - | - | 7,94 | 0,0 | 1,3 | 49,0 | 0,0 |
| Fração Mássica CO ₂ (%) | - | - | 7,59 | 98,7 | 0,1 | 0,7 | 0,0 |
| Fração Mássica H ₂ O (%) | - | 100,0 | 83,33 | 1,3 | 98,6 | 50,2 | 98,9 |
| Fração Molar Etanol | - | - | 0,035 | 0,000 | 0,005 | 0,275 | 0,0 |
| Fração Molar CO ₂ | - | - | 0,035 | 0,969 | 0,001 | 0,004 | 0,0 |
| Fração Molar H ₂ O | - | 1,0 | 0,929 | 0,031 | 0,994 | 0,721 | 0,999 |

Fonte: Autor (2021)

Tabela 6 – Dados das principais correntes do processo 1:2,89

| | Biomassa | Água | 4 | 7 | 8 | Etanol | Água Residual |
|-------------------------------------|----------|---------|----------|---------|---------|--------|---------------|
| Vazão (kg/h) | 3.042,0 | 8.792,0 | 11.834,9 | 1.388,0 | 1.018,6 | 1995 | 10712,8 |
| T (°C) | 37,0 | 37,0 | 30,0 | 25,1 | 31,3 | 25,0 | 37,0 |
| P (kPa) | 101,3 | 101,3 | 101,3 | 101,3 | 101,3 | 101,3 | 101,3 |
| Fração Mássica Etanol (%) | - | - | 12,25 | 0,0 | 1,5 | 66,3 | 0,8 |
| Fração Mássica CO ₂ (%) | - | - | 11,70 | 98,69 | 0,12 | 0,6 | 0,0 |
| Fração Mássica H ₂ O (%) | - | 100,00 | 74,29 | 1,31 | 98,37 | 33,0 | 97,3 |
| Fração Molar Etanol | - | - | 0,057 | 0,000 | 0,007 | 0,438 | 0,003 |
| Fração Molar CO ₂ | - | - | 0,057 | 0,969 | 0,0 | 0,004 | 0,0 |
| Fração Molar H ₂ O | - | 1,000 | 0,884 | 0,031 | 0,992 | 0,558 | 0,995 |

Fonte: Autor (2021)

As principais condições de operação dos equipamentos utilizados no processo para a proporção de biomassa/água de 1:2,89 e 1:5 são mostradas na Tabela 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7 – Dados dos principais equipamentos do processo 1:2,89

| | CRV-100 | E-100 | V-100 | T-100 | T-101 | E-101 | E-102 |
|----------------------|---------|-----------------------|-------|-------|--------|-----------------------|-----------------------|
| T (°C) | 94,79 | - | 30 | 25-32 | 86-100 | - | - |
| P (kPa) | 101,3 | - | 101,3 | 101,3 | 101,3 | - | - |
| N° de Pratos | - | - | - | 10 | 9 | - | - |
| Taxa de Calor (kJ/h) | - | 1,495.10 ⁷ | - | - | - | 3,044.10 ⁶ | 2,771.10 ⁶ |

Fonte: Autor (2021)

Tabela 8 – Dados dos principais equipamentos do processo 1:5

| | CRV-100 | E-100 | V-100 | T-100 | T-101 | E-101 | E-102 |
|----------------------|---------|-----------------------|-------|-------|--------|-----------------------|-----------------------|
| T (°C) | 94,36 | - | 30 | 25-30 | 92-100 | - | - |
| P (kPa) | 101,3 | - | 101,3 | 101,3 | 101,3 | - | - |
| N° de Pratos | - | - | - | 10 | 9 | - | - |
| Taxa de Calor (kJ/h) | - | 1,515.10 ⁷ | - | - | - | 5,203.10 ⁶ | 4,714.10 ⁶ |

Fonte: Autor (2021)

5.2 Obtenção do etanol

Após o processo de conversão de açúcares em etanol no reator (CRV-100) e passar pelo trocador de calor (E-100) a fim de diminuir a temperatura para realizar a separação dos componentes no vaso *flash* (V-100), o produto do processo fermentativo possui os dados quantitativos conforme a Tabela 9.

Em vista disto, pode-se aferir que – até esse ponto do processo – a simulação realizada nas proporções de biomassa/água de 1:2,89 é mais adequada pois já resultou em uma corrente com 12,25% em massa de etanol, enquanto que na proporção de 1:5 o máximo que se pode alcançar foi 8,08%.

Tabela 9 – Dados da corrente (4) do produto do processo fermentativo

| Propriedade | Correntes - Proporções | | |
|---------------------------------------|------------------------|-------------|--------------------------------------|
| | Autor – 1:2,89 | Autor – 1:5 | Capdevila <i>et al.</i> (2015) – 1:5 |
| Vazão (kg/h) | 11.834,9 | 18.252,9 | 173.300,0 |
| Fração Mássica - Etanol (%) | 12,25 | 7,94 | 8,08 |
| Fração Mássica – H ₂ O (%) | 74,29 | 83,33 | 83,33 |
| Fração Mássica – CO ₂ (%) | 11,70 | 7,59 | 7,72 |

Fonte: Adaptado de Capdevila *et al.* (2015)

A corrente gasosa (5) obtida após a separação dos componentes (V-100) foi purificada na torre de absorção 1 (T-100) – majoritariamente – em água (8) e gás carbônico (7), como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados das correntes do produto da torre de absorção 1 (T-100)

| Propriedade | Correntes - Proporções | | | |
|---------------------------------------|------------------------|-------------|----------------|-------------|
| | 7 | | 8 | |
| | Autor – 1:2,89 | Autor – 1:5 | Autor – 1:2,89 | Autor – 1:5 |
| Vazão (kg/h) | 1.388,0 | 1.380,0 | 1.018,6 | 2.382,5 |
| Fração Mássica – H ₂ O (%) | 1,31 | 1,3 | 98,4 | 98,6 |
| Fração Mássica – CO ₂ (%) | 98,7 | 98,7 | 0,12 | 0,1 |

Fonte: Adaptado de Capdevila *et al.* (2015)

A água residual (8) produzida neste processo, pode ser encaminhada para reciclo no próprio processo de purificação na torre (T-100) ou até mesmo para o início do processo, diminuindo assim, a quantidade de água proveniente do sistema municipal. Já a corrente obtida composta majoritariamente de gás carbônico, pode passar por mais um processo de purificação e ser vendido comercialmente com uma pureza igual ou maior que 99% (WHITE MARTINS, 2017).

A corrente líquida (6) obtida após o processo de separação de separação (V-100) foi purificada na torre de absorção 2 (T-101) com na qual se obteve, majoritariamente, etanol e água, como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados da corrente de Etanol

| Propriedade | Correntes - Proporções | | |
|---------------------------------------|------------------------|-------------|--------------------------------------|
| | Autor – 1:2,89 | Autor – 1:5 | Capdevila <i>et al.</i> (2015) – 1:5 |
| Vazão (kg/h) | 1.995,0 | 2.896,3 | 8.470,0 |
| Fração Mássica - Etanol (%) | 66,3 | 49,0 | 60,48 |
| Fração Mássica – H ₂ O (%) | 33,0 | 50,2 | 37,26 |
| Fração Mássica – CO ₂ (%) | 0,6 | 0,7 | 2,25 |

Fonte: Adaptado de Capdevila *et al.* (2015)

Conforme observado na Tabela 11, a simulação em que foi utilizada proporção de biomassa/água de 1:2,89 apresentou resultados melhores significativamente em relação à fração mássica de etanol, obtendo cerca de 66,3% de pureza.

Da mesma forma que na torre de absorção 1 (T-100), o produto de fundo (Água Residual) tem a água como um composto predominante – aproximadamente 98% em ambas proporções - é possível realizar o reciclo dessa água residual tanto como alimentação no reator (CRV-100) quanto na transformação no mesmo para vapor como alimentação da própria torre de absorção 2 (T-101).

Na Tabela 12 pode-se observar a fração mássica do etanol e vazão de etanol em relação a 3,042 t/h de biomassa pré-tratada alimentada no processo. Em consequência disto, pode-se afirmar que – apesar do processo na proporção de 1:5 apresentar uma vazão maior – a pureza na condição com menor volume de água é mais efetivo, econômico e ecológico, pois é utilizada quase metade de água para resultados mais favoráveis.

Tabela 12 – Vazão e pureza do etanol

| Propriedade | Proporções | |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| | Autor – 1:2,89 | Autor – 1:5 |
| Fração Mássica – Etanol (%) | 66,3 | 49,0 |
| Etanol (L/h) | 2.338,0 | 3.268,0 |

Fonte: Autor (2021)

Apesar da pureza bioetanol ter sido mais satisfatória, é necessário ser adicionado mais uma etapa de separação após a torre de absorção 2 (T-101) para que o bioetanol esteja conforme as normas do etanol hidratado combustível (EHC) e/ou o etanol hidratado combustível premium (EHCP) conforme a Tabela 4.

5.3 Rendimento e eficiência do etanol

A partir da estequiometria das Reações 2 e 3 é possível obter cerca de 1.972,5 L/h de etanol a partir de 3,042 t/h de biomassa. Conforme a Tabela 2, a casca de arroz possui cerca de 31% de celulose e de acordo com Rabelo (2010), a hidrólise enzimática possui um rendimento de glicose de 75-95%, em consequência disso, o rendimento teórico é cerca de 150,7 L/t.

Também considerando a quantidade de celulose na casca de arroz e o rendimento da hidrólise enzimática, o rendimento real obtido a partir da simulação é cerca de 78,25 L/t.

Por fim, a eficiência geral do processo em relação aos rendimentos teórico e real é de 51,9%. Tais resultados podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Rendimento e Eficiência do processo

| | |
|--------------------------|-------|
| Rendimento teórico (L/t) | 150,7 |
| Rendimento real (L/t) | 78,25 |
| Eficiência (%) | 51,9 |

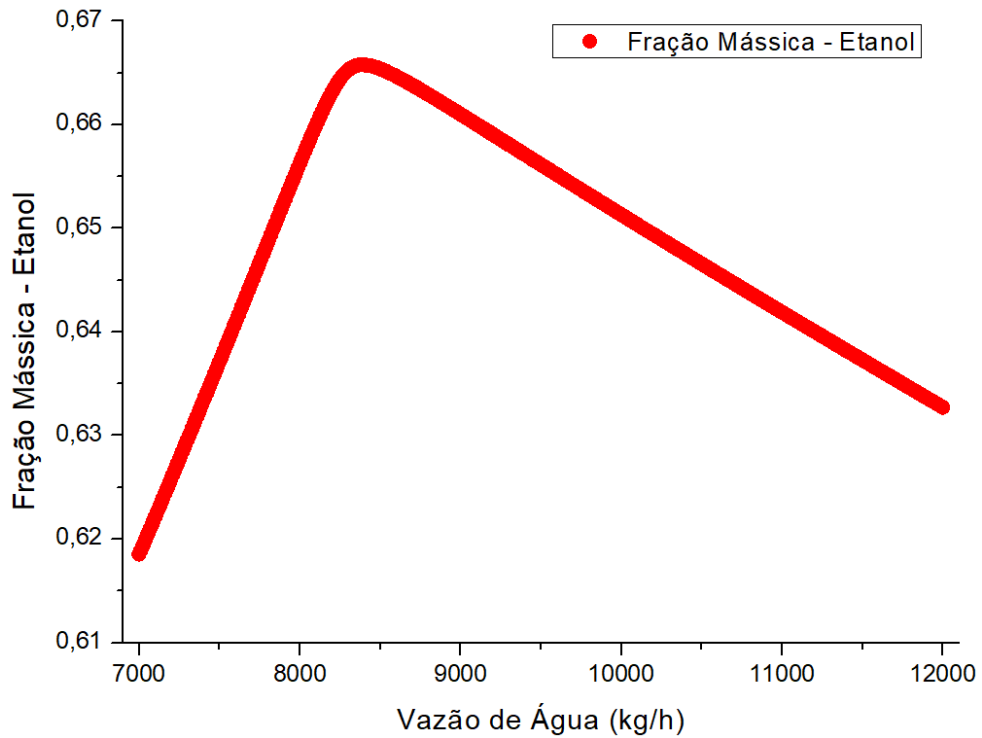
Fonte: Autor (2021)

5.4 Condições ideais de operação

Para os estudos de caso a seguir, foi utilizado apenas a simulação de obtenção do etanol com a proporção de biomassa/água de 1:2,89 pois apresentou resultados mais significativos.

A fim de verificar a quantidade ideal de água para uma vazão constante de biomassa, água, obteve-se o gráfico explicitado na Figura 14. Observou-se que para uma vazão fixa de biomassa de 3042 kg/h, a pureza máxima de etanol que o processo consegue alcançar é de 66,57% de etanol em uma vazão de água de 8390 kg/h. Tais resultados podem ser explicados por análises de Guigou (2011), que afirma o aumento da quantidade de matéria seca por volume de água aumenta a quantidade final de etanol. Com isso, nestas condições, pode-se aferir que a proporção de biomassa/água ideal nessa condição é de, aproximadamente, 1:2,75, que é muito próximo ao utilizado na realização da simulação.

Figura 14 – Variação da vazão de pureza do etanol em relação a sua vazão de água

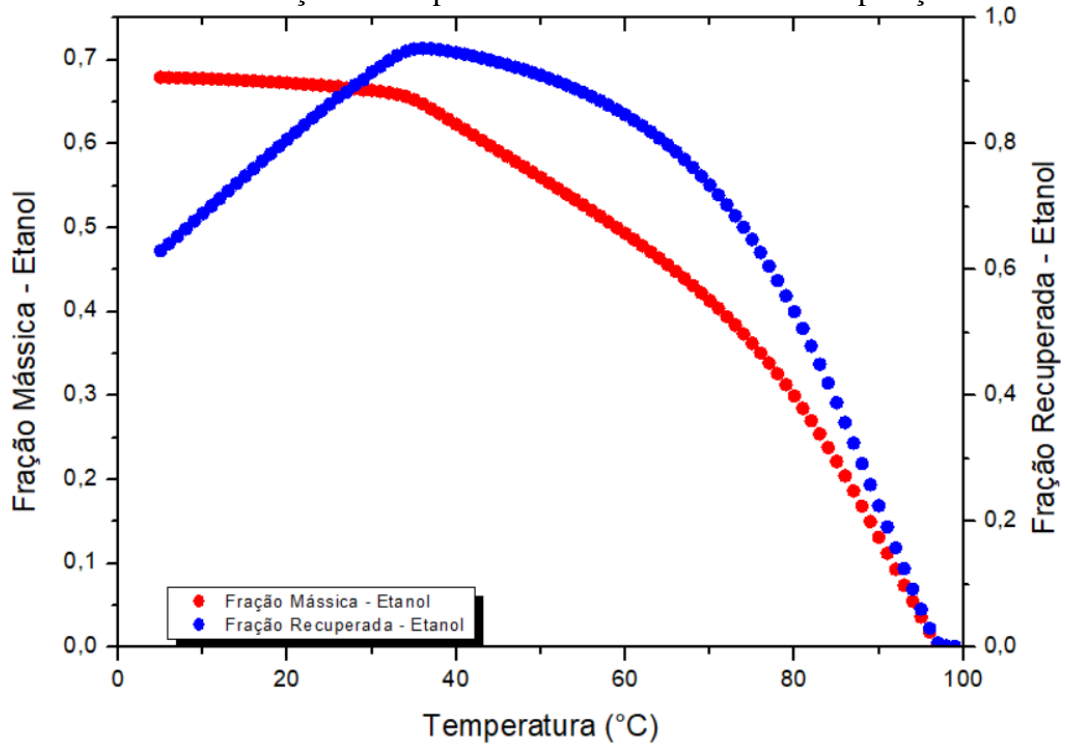


Fonte: Autor (2021)

Uma das principais etapas do processo é a separação do produto do processo fermentativo através de um separador flash (V-100) em que a temperatura da entrada do vaso é de extrema importância para a eficiência do processo. Com isso, foi realizado o estudo em relação à temperatura da corrente de entrada nesse vaso flash (V-100) a fim de verificar a condição ótima do processo.

Como explicitado na Figura 15, em baixas temperaturas no vaso flash (V-100), a pureza em relação à fração mássica do etanol foi maior enquanto que, em maiores temperaturas, a fração recuperada foi maior, tendo seu valor máximo na temperatura de 36°C. Conforme ocorre o aumento na temperatura dessa corrente, as duas frações tendem a zero em virtude do etanol passar a ser predominante na corrente de vapor que deixa o vaso flash (V-100).

Figura 15 – Gráfico da variação da temperatura na entrada no vaso de separação V-100

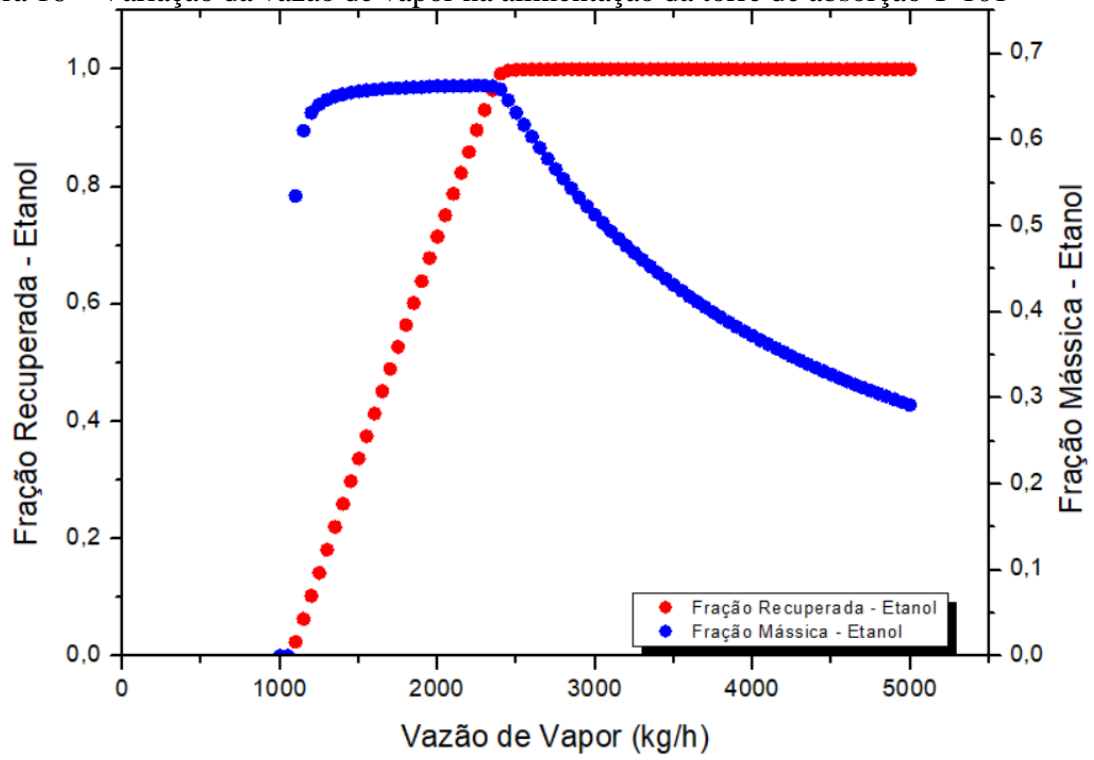


Fonte: Autor (2021)

Além disso, foi realizada uma análise na torre de absorção 2 (T-101) em relação à variação de vazão de vapor para a obtenção de uma maior pureza do etanol partindo de uma temperatura de 140°C e uma pressão de 101,3 kPa, conforme as condições propostas por SALAZAR (2006).

A Figura 16 demonstra que a partir de 2.500,0 kg/h de vapor a fração recuperada foi máxima e constante, enquanto que, em relação à pureza do etanol, o valor máximo ocorreu em 2.250,0 kg/h, com uma fração mássica de 66%. Este resultado concordou com o utilizado na simulação, 2.315,0 kg/h, utilizado por Salazar (2006), em seu modelo conceitual da produção de etanol nas condições de alimentação utilizadas no processo.

Figura 16 – Variação da vazão de vapor na alimentação da torre de absorção T-101



Fonte: Autor (2021)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se, a partir dos estudos realizados no *UniSim[®] Design*, que é possível simular a produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos, como a casca de arroz, utilizando como matéria-prima uma biomassa pré-tratada e hidrolisada e um reator de conversão como adaptação para o processo fermentativo.

Para fins de comparação de proporção de biomassa/água, que foi alimentado no reator de conversão, foi realizada a simulação do processo com diferentes vazões tanto de água como de biomassa. Em consequência disto, é possível afirmar que a melhor proporção de biomassa/água para a obtenção de etanol é de 1:2,89, diminuindo os custos econômicos e ambientais oriundos do processo.

Em relação à pureza do etanol obtido bem como os demais produtos do processo, o estudo da simulação apresentou melhores resultados quando comparados à literatura, porém ainda é necessário a adição de novas etapas de purificação no fluxograma de processo a fim de se obter produtos mais refinados e em conformidade com as normas reguladoras de pureza do etanol para venda.

A partir dos estudos de caso realizados a fim de se obter condições ótimas de operação pode-se perceber que é uma ferramenta de grande utilidade e eficiência para o desenvolvimento de processos. Todos os estudos realizados obtiveram resultados ótimos, auxiliando assim na melhora efetiva da obtenção de um etanol com maior pureza dentro das faixas de variação assumidas para cada etapa.

Por fim, em uma análise geral de todas as etapas envolvidas na obtenção do etanol, a produção de bioetanol obtida no processo é cerca de 2.338,0 L/h com uma pureza de 66,3% a partir de 3,042 t/h de casca de arroz. A obtenção de etanol possui um rendimento teórico de 150,7 L/t, um rendimento real de 78,25 L/t e uma eficiência do processo de 51,9%. Além disso, a partir dos estudos das condições ótimas do processo foi possível alcançar uma pureza de 66,57% de etanol com uma proporção de biomassa/água de 1:2,75 como corrente de alimentação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adicionar novas etapas de purificação ao final do processo da simulação no *UniSim[®] Design* para obtenção de um etanol com maior nível de pureza;
- Simular o processo de obtenção do etanol com outras fontes de biomassa, como a palha do arroz, cana de açúcar e sorgo;
- Realizar a inclusão de recírculos e purificação de água na simulação a fim de diminuir o consumo de água;
- Realizar o estudo da análise econômica desse processo.

REFERÊNCIAS

- ABDALA, T.O. **Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/21338/5/AnaliseComparativaProcessos.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2021.
- ACCO, G. L. *et al.* **Projeto de viabilidade econômica de produção de etanol de segunda geração utilizando biomassa lignocelulósica proveniente de indústrias de beneficiamento de arroz**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2017. Disponível em: <https://riuni.unisul.br/bitstream/handle/12345/4412/BIOREFIN.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 24 out. 2019.
- ALBARELLI, J. Q. **Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, 2013. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266572>. Acesso em: 25 out. 2019.
- ALVES, E. B. **Estudo da viabilidade econômica da produção de etanol de arroz como alternativa de mercado e sustentabilidade na fronteira oeste do RS**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Econômica) – Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2014. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riu/1782>. Acesso em: 25 out. 2019.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. **Estatísticas**. Autoveículos – produção, licenciamento, exportações em unidades de montados e CKD (desmontados), exportações em valor e emprego. São Paulo: ANFAVEA, 2019. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/estatisticas-2012.html>. Acesso em: 13 out. 2019.
- AVELLAR, B. K.; GLASSER, W. G. Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 14, n. 3, p. 205-218, 1998. Disponível em: https://www.academia.edu/14307676/Steam-assisted_biomass_fractionation._I._Process_considerations_and_economic_evaluation. Acesso em: 20 nov. 2019.
- AZEVEDO, E. G.; ALVES, A. M. **Engenharia de Processos de Separação**. Lisboa: IST Press, 2009.
- BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, Amsterdam, v. 34, n. 5, p. 551-573, 2008. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128507000706?via%3Dihub>. Acesso em: 24 nov. 2019.
- BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorrefinaria. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2527/1/BS%2025%20Etanol%2c%20Alcoolqu%c3%admica%20e%20Biorrefinarias_P.pdf. Acesso em: 25 out. 2019.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Cartilha do posto revendedor de combustíveis**. Brasília, DF: ANP, 2017. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/cartilhas/Cartilha_Posto_Revendedor_de_Combustiveis_6a_ed.pdf. Acesso em: 5 abr. 2021.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal da produção de petróleo e gás natural**. Brasília, DF: ANP, 2019a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>. Acesso em: 13 out. 2019.

BRASIL. Banco Nacional do Desenvolvimento e Centro de Gestão e Recursos Estratégicos. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2002>. Acesso em: 25 out. 2019.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. **Histórico mensal - arroz**. Brasília, DF: CONAB, 2019b. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-arroz/item/download/28916_0f203c58bfd8768fcd4a0aea9ae19682. Acesso: 25 out. 2019.

BRASIL. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas**. Brasília, DF: IPEA, 2012. Disponível em: http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120917_relatorio_residuos_organicos.pdf. Acesso em: 31 out. 2019.

BRASIL. Senado Federal. **Protocolo de Quioto e legislação correlata**. v. 3. Brasília, DF: Senado Federal, Subsecretaria de Edições Técnicas, 2004. Coleção Ambiental. Disponível em: <https://www2.senado.leg.br/bdsf/bitstream/handle/id/70328/693406.pdf?sequence=2>. Acesso em: 2 out. 2019.

CAPDEVILA, V. *et al.* Simulación del proceso fermentativo para la obtención de bioetanol a partir de residuos de arroz. **Avances em Ciências e Engenharia**, La Serena, v. 6, n. 2, p. 11-21, 2015. Disponível em: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323639772002>. Acesso em: 23 nov. 2019.

CARDOSO, A. B. A.; SILVEIRA, T. F. **Um estudo sobre a estimativa do pico do petróleo brasileiro utilizando a curva de Hubbert**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/4110/1/ANA%20B%20A%20CARDOSO%20e%20THIAGO%20F%20SILVEIRA.pdf>. Acesso em: 2 out. 2019.

CASTRO, R. C. A. **Seleção de uma linhagem termotolerante de *Kluyveromyces marxianus* produtora de etanol e sua aplicação no processo de sacarificação e fermentação simultânea da celulignina de palha de arroz**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa, Lorena, 2011. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-22082013-163446/publico/BID11011.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2019.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioenergia e bioquímicos de segunda geração de cana-de-açúcar**: combustíveis avançados de baixo carbono para o transporte e a indústria. Brasília, DF: CGEE, 2017. Resumo executivo. Disponível em: https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/CGEE_ResumoExecutivo_Ethanol2G.pdf/3223f34a-5e2f-46de-87d1-2ea9bb834c2e?version=1.4. Acesso em: 13 out. 2019.

CHEN, W. H. *et al.* Pretreatment of rice straw using an extrusion/extraction process at bench-scale for producing cellulosic ethanol. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, n. 22, p. 10451-10458, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852411012284?via%3Dihub>. Acesso em: 21 nov. 2019.

DEL RIO, D. T. **Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae***. 2004. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola, Piracicaba, 2004. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-10092004-153825/publico/daniele.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2019.

DELLA, V. P.; KÜHN, I; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587657227f8c9d6e028b46cb/pdf/ci-10-2-587657227f8c9d6e028b46cb.pdf>. Acesso em: 31 out. 2019.

DELLA, V. P. *et al.* Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n6/04.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2019.

DEMIRBAS, A. H.; DEMIRBAS, I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 48, n. 8, p. 2386-2398, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890407000763?via%3Dihub>. Acesso em: 2 out. 2019.

DIEHL, F. C. *et al.* Simulação operacional de uma torre de destilação atmosférica via Aspen Plus e avaliação de modelos de analisadores virtuais. **Revista Controle & Automação**, Natal, v. 20, n. 3, p. 305-322, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-17592009000300003&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 13 out. 2019.

DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. **Chemical process design**: computer-aided case studies. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

FERRARI, F. C. D. **Fatores operacionais e cinética do processo fermentativo para otimização da produção de etanol em escala industrial**. 2013. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária, Jaboticabal, 2013. Disponível em:

<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/94882/000749687.pdf?sequence=1&isAllOwed=y>. Acesso em: 17 nov. 2019.

FOLETTTO, E. L. *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n6/26837.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2019.

FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS ENERGIA. **Biocombustíveis**, Rio de Janeiro, v. 4, n. 8, 2017. Caderno. Disponível em: https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/caderno_biocombustivel_-_baixa.pdf. Acesso em: 12 out. 2019.

FURLAN, V. J. M. **Produção de bioetanol a partir de resíduos celulósicos da agroindústria do arroz**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Escola de Química e Alimentos, Universidade do Rio Grande. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande, 2009. Disponível em: <http://repositorio.furg.br/handle/1/2485>. Acesso em: 23 out. 2019.

GARCÍA, A. *et al.* Industrial and crop wastes: a new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 93, p. 26-38, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669016303880?via%3Dihub>. Acesso em: 13 nov. 2019.

GOÉS-FAVONI, S. P. *et al.* Fermentação alcoólica na produção de etanol e os fatores determinantes do rendimento. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, Aracajú, v. 9, n. 4, p. 1-12, 2018. Disponível em: <http://www.sustenere.co/index.php/rica/article/view/CBPC2179-6858.2018.004.0023>. Acesso em: 21 nov. 2019.

GUIGOU, M. **Producción de bioetanol combustible a partir de boniato**. 2011. Tesis (Maestría en Biotecnología) – Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Programa de Posgraduación en Biotecnología, Montevideo, 2011. Disponível em: <http://www.bib.fcien.edu.uy/files/etd/biotec/uy24-16069.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2019.

HONEYWELL. **UniSim® Design**: tutorials e applications. Versão R390 release. London: Honeywell, 2009. Disponível em: https://www.academia.edu/11680327/UniSim_Design_Tutorials_and_Applications. Acesso em: 25 out. 2019.

HU, F.; RAGAUSKAS, A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry. **BioEnergy Research**, Berlim, v. 5, n. 4, p. 1043-1066, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12155-012-9208-0>. Acesso em: 22 nov. 2019.

KAMINSKI, W.; MARSZALEK, J.; AGNIESZKA, C. Renewable energy source dehydrated ethanol. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 135, n. 1-2, p. 95-102, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894707001477?via%3Dihub>. Acesso em: 2 out. 2019.

KAUR, R.; SINGH, H. Bio-ethanol production from rice husk using simultaneous saccharification and fermentation and optimization of pretreatment methods. **Der Pharma Chemica**, [S. l.], v. 9, n. 7, p. 1-7, 2017. Disponível em: <https://www.derpharmachemica.com/pharma-chemica/bioethanol-production-from-rice-husk-using-simultaneous-saccharification-and-fermentation-and-optimization-of-pretreatme.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2019.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, Weinheim v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200460587>. Acesso em: 13 nov. 2019.

LASER, M. *et al.* A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 81, n. 1, p. 33-44, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852401001031?via%3Dihub>. Acesso em: 21 nov. 2019.

LENIHAN, P. *et al.* Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 156, n. 2, p. 395-403, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894709007542?via%3Dihub>. Acesso em: 21 nov. 2019.

LIMA, U. A. *et al.* **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v. 3.

LOPES, J. G. **Prospecção tecnológica do uso do bagaço de cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração no Brasil**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017. Disponível em: http://fga.unb.br/articles/0001/9320/TCC_1_J_ssica_Guimar_es_Lopes_FGA_UNB.pdf. Acesso em: 24 nov. 2019.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. v. 1. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

LORENZETT, D. B.; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N.T. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Gestão Industrial**, Ponta Grossa, v. 8, n. 1, p. 219-232, 2012. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/revistagi/article/download/838/786>. Acesso em: 21 nov. 2019.

MENEZES, T. J. B. **Etanol, o combustível do Brasil**. São Paulo: Agronômica Ceres Ltda, 1980.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, A. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 1-10, 2005. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622005000300014&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 24 nov. 2019.

ONWUAKOR, C. *et al.* Production of ethanol and biomass from rice husk using cultures of *Aspergillus flavus*, *Aspergillus eamarii* and *Saccharomyces cerevisiae*. **American Journal of Microbiological Research**, Newark, v. 5, n. 4, p. 86-90, 2017. Disponível em: <http://pubs.sciepub.com/ajmr/5/4/3/>. Acesso em: 24 nov. 2019.

PASCHOALINI, G.; ALCARDE, V. E. Estudo do processo fermentativo de usina sucroalcooleira e proposta para sua otimização. **Revista de Ciência & Tecnologia**, Piracicaba, v. 16, n. 32, p. 59-68, 2009. Disponível em: <https://www.metodista.br/revistas/revistas-unimep/index.php/cienciatecnologia/article/view/781/318>. Acesso em: 24 nov. 2019.

PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. **Gasolina**: composição de preços ao consumidor. Rio de Janeiro: Petrobras, 2019. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/composicao-de-precos-de-venda-ao-consumidor/gasolina/>. Acesso em: 2 out. 2019.

PORTAL DO BIOGÁS. **Fabricação de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**. Belém: Portal do Biogás, 2014. Disponível em: <https://www.portaldobiogas.com/fabricacao-de-acucar-e-etanol-partir-da-cana-de-acucar/>. Acesso em: 13 out. 2019.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2010. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/266933/1/Rabelo_SaritaCandida_D.pdf. Acesso em: 23 nov. 2021.

REGULY, J. C. **Biotecnologia dos processos fermentativos**. Pelotas: EdUFPEL, 1996. v. 1.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **Annual fuel ethanol production**, [S. l.]: RFA, 2019. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/>. Acesso em: 02 out. 2019.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria Estadual da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural. **Colheita – Safra 2018/2019**. Porto Alegre: IRGA, 2019. Disponível em: <https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201906/07134923-colheita-18-19.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2019.

RODRIGUES, R. **Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/15948/000694535.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 13 out. 2019.

ROSA, S. E. S. D.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES**, Rio de Janeiro, n. 32, p. 117-156, dez. 2009. Disponível em: http://www.bndespar.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/revista/rev3204.pdf. Acesso em: 2 out. 2019.

RUHUL, A. M.; SAQUIB, H. M.; SARKER, M. Simulation of ethanol production by fermentation of molasses. **Journal of Engineering**, Singapura, v. 1, n. 4, p. 69-73, 2013. Disponível em: https://www.academia.edu/23952443/Simulation_of_Ethanol_Production_by_Fermentation_of_Molasses_By_Ruhul_Amin_M._2_Saquib_Hossain_M._3_Sarker_M. Acesso em: 13 nov. 2019.

SAHA, B. C.; COTTA, M. A. Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 32, n. 10, p. 971-977, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953408000184?via%3Dihub>. Acesso em: 20 nov. 2019.

SAIDELLES, A. P. F. *et al.* Gestão de resíduos sólidos na indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 5, n. 5, p. 904-916, 2012. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/download/4314/2820>. Acesso em: 31 out. 2019.

SALAZAR, J. L. A. **Tutorials and Applications**. Curso Básico de Simulación de Procesos con Aspen Hysys 2006. [S.l.]. Aspen Tech, 2006. Disponível em: https://www.academia.edu/38571544/Aspen_HYSYS_Tutorials_and_Applications_CURSO_B%20C3%81SICO_DE_SIMULACI%20C3%93N_DE_PROCESOS_CON_ASPEN_HYSYS_2006. Acesso em: 20 mar. 2021.

SCHMIDELL, W. *et al.* **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v. 2.

SIMUNDI, F. S. M. **Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica, Porto Alegre, 2017. Disponível em: http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/7538/2/DIS_FELIPE_SOEIRO_MEYRER_SIMUNDI_COMPLETO.pdf. Acesso em: 14 nov. 2019.

SOMMER, E. M. **Modelagem, simulação e otimização de células de combustível de membrana alcalina**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos, Curitiba, 2012. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/29360/R%20-%20T%20-%20ELISE%20MEISTER%20SOMMER.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 24 nov. 2019.

SOUZA, C. M.; COSTA, M. S. M. **Simulação e otimização de processos contínuos de produção de biodiesel**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/6993/1/TCC%20Clarissa%20e%20Matheus.pdf>. Acesso em: 23 out. 2019.

STATISTA. **Brazil: ethanol fuel production 2012-2018**. New York: Statista, 2019. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/968331/ethanol-production-brazil/>. Acesso em: 2 out. 2019.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 2, n. 3, p. 472-499, 2007a. Disponível em: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/download/BioRes_2_3_472_499_Taherzadeh_K_AcidHydrolysis_BioEthanol/62. Acesso em: 24 nov. 2019.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 2, n. 4, p. 707-738, 2007b. Disponível em: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1236327/FULLTEXT01.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2019.

TULLIO, B. **Avaliação da mudança do percentual de anidro da gasolina C no preço do etanol carburante no estado de São Paulo**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Econômicas) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?view=000898138>. Acesso em: 24 nov. 2019.

WANDERLEY, M. C. A. *et al.* Increase in ethanol production from sugarcane bagasse based on combined pretreatments and fed-batch enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 128, p. 448-453, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412016409?via%3Dihub>. Acesso em: 20 nov. 2019.

WHITE MARTINS. **Dióxido de Carbono**. Ficha de informações de segurança de produtos químicos. Rio de Janeiro: Praxair, 2017. Disponível em: <https://www.praxair.com.br/-/media/corporate/praxair-brazil/documents/sds/35dioxidodecarbonocomprimido4574.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2021.

XU, J. K.; SUN, Y. C.; SUN, R. C. Ionic liquid pretreatment of woody biomass to facilitate biorefinery: structural elucidation of alkali-soluble hemicelluloses. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 2, n. 4, p. 1035-1042, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/sc500040j>. Acesso em: 13 nov. 2019.

ZHANG, J. *et al.* Synthesis of ethanol from aryl methyl ether/lignin, CO₂ and H₂. **Chemical Science**, Londres, v. 10, p. 10640-10646, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/sc/c9sc03386f>. Acesso em: 23 nov. 2019.

ZHU, J. Y. *et al.* Specific surface to evaluate the efficiencies of milling and pretreatment of wood for enzymatic saccharification. **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v. 64, n. 3, p. 474-485, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250908004971?via%3Dihub>. Acesso em: 21 nov. 2019.

ZHU, S. *et al.* Simultaneous saccharification and fermentation of microwave/alkali pre-treated rice straw to ethanol. **Biosystems Engineering**, Amsterdam, v. 92, n. 2, p. 229-235, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1537511005001315?via%3Dihub>. Acesso em: 21 nov. 2019.